

CAROLINA MONTEIRO SANTOS

**USO DE CASCAS DE LARANJA COMO ADSORVENTE DE
CONTAMINANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

**SOROCABA
2015**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

CAROLINA MONTEIRO SANTOS

**USO DE CASCAS DE LARANJA COMO ADSORVENTE DE
CONTAMINANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada como requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências Ambientais da Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
na Área de Concentração Diagnóstico,
Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de
Morais

SOROCABA

2015

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Campus Experimental de Sorocaba

Santos, Carolina Monteiro.

Uso de cascas de laranja como adsorvente de
contaminantes no tratamento de água / Carolina Monteiro
Santos, 2015.

126 f. : il.

Orientador: Leandro Cardoso de Moraes

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba,
2015.

1. Resíduos agrícolas. 2. Resíduos industriais. 3.
Adsorção. 4. Água. 5. Biomassa. 6. Laranja. I.
Universidade Estadual Paulista. Campus Experimental de
Sorocaba. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

UNIDADE DE SOROCABA

UNIDADE DE SOROCABA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: USO DE CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA

AUTORA: CAROLINA MONTEIRO SANTOS

ORIENTADOR: Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais ,
Área: DIAGNÓSTICO, TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO AMBIENTAL, pela Comissão
Examinadora:


Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS
Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental


Prof. Dr. ANDRE HENRIQUE ROSA
Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba


Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJI
Engenharia Florestal/UFSCar - Sorocaba

Data da realização: 10 de fevereiro de 2015.

*Ao meu pai, de quem herdei a
curiosidade de infindáveis porquês*

*A minha mãe, aquela que é a
luz da minha vida*

*Aos meus irmãos, extensões e
reflexos do meu ser*

*Ao sobrinho/a, que mesmo
ainda no ventre já amo de todo o
coração*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais uma etapa vencida, por iluminar e guiar meu caminho, minha mente e meu coração, além de sempre me dar forças a continuar.

Aos meus queridos pais, José Luis e Maria Cecilia, que são a minha vida. Com todo o amor e gratidão desse mundo agradeço por todo o suporte, seja ele emocional ou financeiro, que possibilitaram a concretização de mais um sonho vivido juntos. Os amo muito e essa conquista é nossa.

Aos meus irmãos. Amanda, por ser meu exemplo de determinação, dedicação e força; João Paulo, meu exemplo de paciência, calma e serenidade. A mescla perfeita de diferentes personalidades que se unem e se completam.

A memória dos meus avós maternos, que apesar do passar dos anos, a saudade não diminui.

A toda a família Santos, que acompanha de perto meus passos desde pequena, me apoiando e incentivando em cada escolha. Aos melhores avós do mundo, aos tios e tias corujas e aos primos mais companheiros.

Aos grandes amigos Túlio, Mirna e Luiz Fellipe, que mesmo estando distantes se fizeram presentes em todos os momentos. Os laços de amizade, cumplicidade e de carinho que construímos ao longo dos anos são mais fortes do que qualquer distância. Os amo demais.

As incríveis amigas Rafaela e Fabíola, aquelas que me fazem lembrar e viver o lado mais divertido e leve da vida. Amo vocês.

O que se faz em Ferrugem a gente leva para a vida toda. Às amizades gaúchas que fiz na etapa final deste projeto - André, Will, Kile, Michel, Fritz e Gabe - foram eles que me fizeram rir, descansar e relaxar depois de muito trabalho, renovando meu espírito.

A minha querida amiga e companheira Renata, por toda a paciência, compreensão e dedicação nos momentos de aflição, pelas risadas e todo o divertimento; pelas longas conversas, pelos conselhos; por ter aberto as portas de sua casa e o coração de sua família a mim; por estar comigo e participar ativamente desse processo. A considero como irmã.

A todos os colegas da pós-graduação que se tornaram a minha segunda família. A minha querida amiga Ariane, por toda a compreensão e apoio que embasou uma grande e sincera amizade.

Ao orientador Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes, agradeço as cobranças, exigências, dinamismo, confiança e por acreditar no meu potencial.

A UNESP Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais pelo apoio Institucional para a realização do Projeto. A todos os funcionários da unidade por toda a paciência, dedicação e atenção dispendida.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa.

Enfim, a todos aqueles que estiveram comigo nessa incrível jornada o meu sincero agradecimento.

*Um pouco de vocês, um pouco
de mim. A combinação vencedora*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1	Perspectivas das questões ambientais no mundo	4
3.2	Efluentes industriais.....	4
3.3	Os contaminantes	6
3.3.1	Os metais	6
3.3.1.1	Zinco	9
3.3.1.2	Cádmio.....	9
3.3.1.3	Alumínio	9
3.3.1.4	Cobre	10
3.3.1.5	Níquel	10
3.3.1.6	Chumbo.....	11
3.3.2	Orgânico	11
3.4	Materiais adsorventes e o processo adsorativo	13
3.5	Utilização de biomassa como material adsorvente.....	14
3.6	Resíduo de laranja.....	15
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	16
4.1	Tratamentos	16
4.2	Caracterização do material	17
4.2.1	Área superficial (B.E.T)	17
4.2.2	Análise de Difração de Raios-X (DRX)	17
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
4.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	18
4.3	Análises Térmicas.....	19
4.3.1	Cálculo da energia de ativação	20
4.4	Estudos de Adsorção	20
4.4.1	Contaminantes inorgânicos	20
4.4.1.1	Soluções	20
4.4.1.2	Cinética de adsorção	21
4.4.2	Contaminante orgânico.....	22
4.4.2.1	Soluções	22
4.4.2.2	Cinética de adsorção	23
4.5	Isotermas de adsorção	23
4.5.1	Isoterma de Langmuir	24

4.5.2	Isoterma de Freundlich	26
4.6	Balanco Energético	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Caracterização do material	28
5.1.1	Porcentagem de perda de massa e área superficial	28
5.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	28
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
5.1.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
5.2	Análise Térmica.....	38
5.2.1	Energia de ativação	40
5.2.2	Poder calorífico inferior	43
5.3	Estudos de Adsorção	44
Inorgânicos		44
5.3.1	Zinco	44
5.3.1.1	Porcentagem de remoção	44
5.3.1.2	Isotermas de adsorção	49
5.3.1.3	Balanco energético.....	52
5.3.2	Cádmio	55
5.3.2.1	Porcentagem de remoção	55
5.3.2.2	Isotermas de adsorção	59
5.3.2.3	Balanco energético.....	60
5.3.3	Alumínio.....	63
5.3.3.1	Porcentagem de remoção	63
5.3.3.2	Isotermas de adsorção	67
5.3.3.3	Balanco energético.....	69
5.3.4	Cobre.....	71
5.3.4.1	Porcentagem de remoção	71
5.3.4.2	Isotermas de adsorção	75
5.3.4.3	Balanco energético.....	77
5.3.5	Níquel.....	79
5.3.5.1	Porcentagem de remoção	79
5.3.5.2	Isotermas de adsorção	83
5.3.5.3	Balanco energético.....	85
5.3.6	Chumbo	87
5.3.6.1	Porcentagem de remoção	87
5.3.6.2	Isotermas de adsorção	91
5.3.6.3	Balanco energético.....	93
5.3.7	Solução multi-elementar	95
5.3.7.1	Concentração 2 mg.L ⁻¹	95
5.3.7.2	Concentração 2,5 mg.L ⁻¹	97
5.3.7.3	Concentração 3 mg.L ⁻¹	99
5.3.7.4	Concentração 3,5 mg.L ⁻¹	101
5.3.7.5	Concentração 4 mg.L ⁻¹	103
5.3.7.6	Análise comparativa	105
Orgânico		107
5.3.8	Etilbenzeno.....	107
5.3.8.1	Porcentagem de remoção	107
5.3.8.2	Isoterma de adsorção	110
5.3.8.3	Balanco energético.....	111

6	CONCLUSÕES.....	113
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais características físico-químicas do Etilbenzeno	12
Figura 2. Difratoigramas da análise de DRX da casca seca de laranja (A) e dos biocarvões de 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D)	29
Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de casca seca de laranja com aumento de 500 vezes (A), 1000 vezes (B), 2500 vezes (C) e 5000 vezes (D). Setas indicam superfícies planas e densas	32
Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 250 °C com aumento de 500 vezes (E), 1000 vezes (F), 2500 vezes (G) e 5000 vezes (H). Setas indicam o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise	33
Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 350 °C com aumento de 500 vezes (I), 1000 vezes (J), 2500 vezes (K) e 5000 vezes (L). Setas destacam regiões porosas, indicando o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise	34
Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 450 °C com aumento de 500 vezes (M), 1000 vezes (N), 2500 vezes (O) e 5000 vezes (P). Setas destacam regiões porosas, indicando o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise	35
Figura 7. Difratoigramas da análise de FTIR da casca seca de laranja (A) e das pirólises de 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D). O difratograma E trás os espectros juntos para uma melhor visulização e interpretação dos resultados	36
Figura 8. Curvas TG, DTG e DTA da casca seca de laranja com razão de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C em atmosfera oxidante (ar sintético).....	38
Figura 9. Curvas TG, DTG e DTA da casca de laranja seca, com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C em atmosfera de nitrogênio.....	40
Figura 10. Curvas termogravimétricas da casca seca de laranja nas razões de aquecimento de 10 °C, 15 °C e 20 °C por minuto em atmosfera oxidante (A) e inerte (B).....	40
Figura 11. Mudanças observadas na energia de ativação da casca seca de laranja analisadas sob atmosfera oxidante e inerte durante o processo de perda de massa	41
Figura 12. Curvas DSC da casca seca de laranja e dos biocarvões produzidos em atmosfera oxidante na razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	43
Figura 13. Porcentagens de remoção do Zn nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	44
Figura 14. Efeito do tempo de contato na adsorção do Zn para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	48

Figura 15. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Zn	50
Figura 16. Porcentagens de remoção do Cd nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	55
Figura 17. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cd para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	58
Figura 18. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Cd	59
Figura 19. Porcentagens de remoção do Al nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	63
Figura 21. Efeito do tempo de contato na adsorção do Al para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	66
Figura 21. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Al.....	67
Figura 22. Porcentagens de remoção do Cu nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	71
Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	74
Figura 24. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Cu	75
Figura 25. Porcentagens de remoção do Ni nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	79
Figura 26. Efeito do tempo de contato na adsorção do Ni para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	82
Figura 27. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Ni.....	83
Figura 28. Porcentagens de remoção do Pb nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	87
Figura 29. Efeito do tempo de contato na adsorção do Pb para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	90
Figura 30. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Pb.....	91

Figura 31. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 2 mg.L ⁻¹	95
Figura 32. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 2,5 mg.L ⁻¹	97
Figura 33. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 3,0 mg.L ⁻¹	99
Figura 34. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 3,5 mg.L ⁻¹	101
Figura 35. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 4,0 mg.L ⁻¹	103
Figura 36. Porcentagens de remoção do Etilbenzeno nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas	107
Figura 37. Efeito do tempo de contato na adsorção do Etilbenzeno para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula	109
Figura 38. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Etilbenzeno	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões e valores permitidos de Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb (Adaptado: FIT/CETESB, 2012).....	8
Tabela 2. Padrões e valores permitidos de Etilbenzeno (Adaptado: FIT/CETESB, 2012). 12	
Tabela 3. Volume de Etilbenzeno utilizado no preparo de cada solução	22
Tabela 4. Compostos encontrados para as diferentes amostras pela análise de DRX.....	30
Tabela 5. Energias de ativação (kJ/mol) para os graus de conversão (α) entre 20-80 para a casca de laranja desidratada analisada sob atmosfera oxidante e inerte na razão de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	41
Tabela 6. Poder calorífico inferior e a temperatura do pico das amostras.....	43
Tabela 7. Porcentagens de remoção do Zn pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	45
Tabela 8. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Zn adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	50
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Zn pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	52
Tabela 10. Porcentagens de remoção do Cd pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	56
Tabela 11. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Cd adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	59
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cd pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	61
Tabela 13. Porcentagens de remoção do Al pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	64
Tabela 14. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Al adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	67
Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Al pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	69
Tabela 16. Porcentagens de remoção do Cu pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	72
Tabela 17. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Cu adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	75
Tabela 18. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cu pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	77

Tabela 19. Porcentagens de remoção do Ni pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	80
Tabela 20. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Ni adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	83
Tabela 21. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Ni pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	85
Tabela 22. Porcentagens de remoção do Pb pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	88
Tabela 23. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Pb adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	91
Tabela 24. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas	93
Tabela 25. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 2,0 mg.L ⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo	96
Tabela 26. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 2,5 mg.L ⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo	98
Tabela 27. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 3,0 mg.L ⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo	100
Tabela 28. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 3,5 mg.L ⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo	102
Tabela 29. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 4,0 mg.L ⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo	104
Tabela 30. Valores de eletronegatividade (Pauling), da energia de hidratação (kJ/mol) e dos raios hidratados dos metais Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb (LEE, 2000)	105
Tabela 31. Porcentagens de remoção do Etilbenzeno pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo	108
Tabela 32. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Etilbenzeno adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões	110
Tabela 33. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Etilbenzeno pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS

Al – Alumínio

BC – Biocarvão

Cd – Cádmio

Ce – Concentração de equilíbrio (mg/L^{-1})

Cu – Cobre

B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Análise termogravimétrica derivada

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

ICP-OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

Qe – Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/L^{-1})

TG – Análise termogravimétrica

DRX – Difração de raios-X

Zn – Zinco

Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água

Carolina Monteiro Santos

RESUMO

Este trabalho objetivou-se a caracterizar e avaliar a potencialiabilidade da utilização de cascas secas e pirolisadas de laranja, variedade Pêra (*Citrus sinensis*) como material adsorvente dos contaminantes inorgânicos Zinco (Zn), Alumínio (Al), Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) e do orgânico Etilbenzeno. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de área superficial (BET) mostraram que os materiais possuem superfícies porosas e heterogêneas, com o aumento dessas características com o aumento da temperatura de pirólise. O grande número de picos na análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicaram materiais complexos com presença de álcoois, fosfato e grupos amina e carboxílicos, elementos esses encontrados também pela análise de difração de raios-x (DRX). A análise térmica em atmosfera oxidante da casca seca mostrou três eventos de perda de massa, a realizada em atmosfera inerte mostrou três eventos de pirólise. A energia de ativação (E_a) da casca seca foi calculada pelo método de Osawa-Flynn-Wall, onde observou-se que a E_a analisada sob atmosfera oxidante é claramente mais elevada do que a E_a encontrada sob atmosfera inerte. O estudo termodinâmico indicou que os processos de adsorção estudados são exotérmicos e as interações contaminante-adsorvente ocorreram de forma espontânea. Os valores de entalpia, todos menores do que 40 kJ/mol, indicaram que os processos adsorptivos são de natureza física. Observou-se que a Energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável em temperaturas mais altas. Os testes realizados indicaram o uso potencial de cascas de laranja e de suas pirólises como material adsorvente.

Use of orange peel as an adsorbent of contaminants in water treatment

Carolina Monteiro Santos

ABSTRACT

This study aimed to characterize and evaluate the potential use of dried and pyrolyzed orange peel, Pear variety (*Citrus sinensis*) as an adsorbent material of inorganic contaminants Zinc (Zn), Aluminum (Al), Cadmium (Cd), Copper (Cu), Nickel (Ni), Lead (Pb) and organic ethylbenzene. The analysis of scanning electron microscopy (SEM) and surface area (BET) showed that the materials have porous and heterogeneous surfaces, with the increase of these characteristics with increasing pyrolysis temperature. The large number of peaks in infrared spectroscopic analysis with a Fourier transform (FTIR) showed the presence of complex materials with alcohols, phosphate and amine and carboxylic groups, these elements also found by analysis of X-ray diffraction (XRD). The thermal analysis in an oxidizing atmosphere of dry peel showed three weight loss events held in the inert atmosphere showed three pyrolysis events. The activation energy (E_a) of dry peel was calculated by the method of Osawa-Flynn-wall where it was found that the E_a analyzed under oxidizing atmosphere is clearly higher than E_a found under inert atmosphere. The thermodynamic study indicated that the adsorption processes studied are exothermic and contaminant-adsorbent interactions occurred spontaneously. The enthalpy values, all less than 40 kJ / mol, indicated that the adsorption processes are of a physical nature. It was observed that the Gibbs free energy decreases with increasing temperature, indicating that the adsorption process is more favorable at higher temperatures. The tests indicated the potential use of orange peels and its pyrolysis as adsorbent material.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso imprescindível para a manutenção da vida no planeta, quaisquer alterações nos seus parâmetros de qualidade e quantidade podem acarretar em sérias adversidades, tanto para o desenvolvimento socioeconômico quanto para a sanidade dos organismos que dela dependem (BRANCO, 1989; BATALHA e PARLATORE 1993; CUNHA e GUERRA, 2003).

As preocupações com o ambiente iniciaram-se na década de 50 e, desde então, diversos são os esforços para resguardar esse bem. Dentre as principais alterações destaca-se a crescente contaminação por diversos poluentes, orgânicos e inorgânicos, sendo as atividades industriais e agrícolas os principais agentes contaminantes (SERRES, 1991; CAPRA, 1996; FOLADORI, 2001; CAMARGO, 2003; MILARÉ, 2004).

Para preservar os recursos naturais e ambientais, com o intuito de garantir a qualidade dos diversos ecossistemas, a mensuração e o monitoramento de contaminantes e resíduos dispostos de forma irregular são de suma importância, pois, apenas dessa forma pode-se ter um controle mínimo da poluição efetiva (BATALHA e PARLATORE 1993; CAVALCANTI, 2002). Diante desse problema, atualmente são desenvolvidas diversas pesquisas focadas em minimizar os impactos causados, buscando alternativas economicamente viáveis, além de ambientalmente seguras.

Um método amplamente utilizado para a retirada de contaminantes de soluções aquosas é a adsorção em materiais adsorventes, ou seja, a utilização de um material capaz de reter íons ou moléculas dos contaminantes em sua superfície. Porém, uma gama de fatores deve ser levada em consideração para que este método seja viável: o material utilizado deve ser de baixo custo, alta disponibilidade e apresentar elevada capacidade de adsorção (BRANDÃO e DOMINGOS, 2006; VIEIRA et al., 2011).

O adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativo, produzido a partir do eucalipto. Este possui alta eficiência, porém, seu preparo pode ser demorado, envolver reagentes químicos e consumo de energia, o que leva ao aumento do custo do material (GUPTA e SUHAS, 2009).

Frente a essas premissas, na atualidade há a preocupação em descobrir e criar materiais adsorventes alternativos, expandindo os estudos com foco principal na utilização de biomassas, estas que se constituem como resíduo da atividade agroindustrial do país. Dessa forma, seriam sanados dois grandes problemas, a disposição final inadequada do resíduo, pois este material voltaria para a indústria como matéria-prima para a fabricação de um produto de maior valor agregado e a retirada eficiente e eficaz de contaminantes do meio.

A fruticultura consolidou-se como o principal segmento do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, tornando o país líder na produção de Laranja Pêra (*Citrus sinensis*). O cultivo da fruta está presente em todos os Estados, sendo a fruta mais plantada no Brasil com uma área superior a 800 mil hectares (IEA, 2013). O país detém mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, exportando 98% da produção (NEVES et al., 2010). Em consequência, têm-se uma elevada carga de resíduos, decorrentes em sua maioria do processo de industrialização do suco.

Frente a essas premissas, o presente estudo preocupou-se em caracterizar e avaliar a potencial utilização de cascas de laranja como precursor de um material adsorvente de contaminantes inorgânicos e do orgânico Etilbenzeno.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Visando o desenvolvimento de uma nova tecnologia que possa ser extrapolada em escala industrial de produção, que minimize custos no processo de tratamento de aquíferos contaminados e, além disso, resguarde a sanidade ambiental pelo aproveitamento de resíduos agroindustriais, métodos combinados de análises e processamentos em escala laboratorial tiveram como objetivo avaliar a eficiência de processos para o reaproveitamento de cascas de laranja, para uso na remoção de hidrocarboneto monoaromático de alta toxicidade e metais tóxicos em água.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliação e caracterização do efeito da pirólise nas propriedades do produto final, através da Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise por B.E.T., Difração de raios-X e Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
- Caracterização da biomassa por análise térmica;
- Verificação da capacidade de adsorção de contaminantes inorgânicos e do orgânico Etilbenzeno pela casca seca e as pirólises;
- Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar o balanço energético dos processos de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Perspectivas das questões ambientais no mundo

As principais problemáticas ambientais enfrentadas na atualidade são resultado de um longo e antigo processo histórico da relação desigual entre o homem e a natureza, onde o ser humano exerceu (e ainda exerce) seu domínio e hegemonia frente aos recursos naturais. A partir do crescimento desordenado da indústria e da urbanização a partir da Revolução Industrial iniciada na Inglaterra em meados do século XVIII, houve um agravamento desta relação, quando o ambiente mostrou seus primeiros sinais de grande enfraquecimento. Desde então, ao redor de todo o globo, houve além de uma explosão demográfica, a consolidação de um ideal industrial e consumista, ocorrendo de forma acelerada e, na grande parte das vezes, descontrolada (LOUREIRO, 2003).

Os problemas ambientais não são recentes, assim como suas discussões em âmbito internacional. A partir da década de 60, com a publicação do livro “Primavera Silenciosa” da jornalista americana Rachel Carson, que relatou uma série de desastres ambientais devido ao descaso dos setores industriais por todo o mundo, consolidou-se a preocupação e a construção de uma nova consciência ambiental. A partir de então, foram realizadas uma série de conferências reunindo representantes de diversos países com o intuito de se estabelecer princípios, objetivos, conceitos e metodologias que contemplassem uma política de preservação ambiental. Dentre essas conferências, destaca-se a Conferência de Estocolmo, realizada em 1972 na Suécia, quando pela primeira vez o tema ambiental e a necessidade de compatibilizar a economia com o manejo sustentável dos recursos naturais foram incorporados na agenda política internacional (DIAS, 2004).

Dentre as iniciativas internacionais mais recentes pode-se destacar a Conferência de Johannesburg (na África do Sul, em 2002) e a Rio+20 (no Rio de Janeiro, em 2012), que vieram reafirmar a importância de se manter e desenvolver novas ações para a preservação do meio ambiente.

3.2 Efluentes industriais

O desenvolvimento industrial e urbano se deu historicamente ao longo dos cursos d'água devido a disponibilidade do recurso para abastecimento e a possibilidade de se

utilizar o rio como receptor dos rejeitos. Com o aumento das atividades industriais e da população, a carga de dejetos lançada nos rios aumentou exponencialmente, comprometendo a qualidade dos corpos hídricos (SAWYER et al., 2004; GIORDANO, 2004).

São diversas as formas de utilização da água pela indústria, desde sua aplicação direta no sistema industrial como, por exemplo, sua incorporação ao produto, lavagens do maquinário, tubulações e pisos, resfriamento das máquinas ou geração de vapor até mesmo suas utilizações mais básicas como, por exemplo, no esgoto sanitário, refeitórios e escritório administrativo. Com exceção da água incorporada ao produto e a perda pela evaporação as águas tornam-se contaminadas pelo processo industrial, sendo, portanto, imprescindível a existência de um sistema de tratamento dos efluentes gerados (RAMALHO, 1991; GIORDANO, 2004).

A poluição gerada pelas indústrias é causada por perdas de energia, produtos e/ou matérias-primas, ou seja, devido a baixa eficiência dos processos industriais. Para tanto, é fundamental a otimização da engenharia da produção para minimizar tanto os custos como para viabilizar a conservação do meio ambiente; lembrando que desastres ambientais podem acarretar em elevadas multas a empresa (IMHOFF, 1986; GIORDANO, 2004).

Deve-se primeiramente controlar a poluição industrial minimizando as perdas do processo através da utilização de técnicas e maquinários mais modernos, considerando-se a viabilidade técnica e econômica; reorganização da engenharia da produção; redução da utilização de água; mudanças nas matérias-primas utilizadas; treinamento de mão-obra de operação; além de haver manutenção periódica dos equipamentos e instrumentos utilizados, evitando-se perdas por vazamentos e desperdício de energia. Após esse controle inicial, como todo processo não é perfeito, faz-se necessário a implementação de um sistema de tratamento de efluentes (METCALF e EDDY, 2003; GIORDANO, 2004).

O sistema a ser implementado, sua disposição, engenharia, materiais a serem utilizados, devem ser considerados a partir de fatores como o clima onde o empreendimento está situado; os custos do investimento e de operação; o tipo de efluente produzido; a quantidade e a qualidade do lodo gerado; a segurança operacional; possibilidade de explosões; geração de odores; interação com a vizinhança;

confiabilidade para atendimento a legislação ambiental e a possibilidade de reutilização dos efluentes tratados (GIORDANO,1999). É imprescindível que a empresa tenha como base esses parâmetros para a implantação de seu sistema de tratamentos de efluentes, pois, além de atender aos requisitos específicos para o lançamento de rejeitos em particular, as características dos efluentes tratados devem ser compatíveis com a qualidade do corpo receptor (METCALF e EDDY, 2003; GIORDANO, 2004).

De acordo com Giordano (2004), a poluição não deve ser transferida de forma e lugar, sendo necessário conhecer o princípio de funcionamento de cada operação unitária utilizada bem como a ordem de associação dessas operações que definem os processos de tratamento. Os sistemas de tratamento devem ser utilizados não só com o objetivo mínimo de tratar os efluentes, mas também atender a outras premissas.

3.3 Os contaminantes

Diversos estudos têm demonstrado os danos ambientais causados devido a má disposição final de rejeitos industriais. Tais processos produzem em larga escala resíduos com alta concentração de elementos tóxicos, e os tratamentos convencionais utilizados para a remoção ou atenuação dessas impurezas, como por exemplo, os metais potencialmente tóxicos, apresentam altos custos e restrições, uma vez que não podem garantir a redução dos componentes tóxicos aos limites mínimos permitidos pelos padrões regulatórios estabelecidos pelos órgãos ambientais (BAYRAMOGLU e ARICA, 2008).

Um dos maiores problemas é a diversidade de efluentes, com as mais variadas constituições despejados pelas indústrias (FIGUEIREDO et al., 2005; SORJA et al., 2005; NAMASIVAYAM e SUMITHRA, 2005; ABDELWAHAB et al., 2006; EL-SIKAILY et al., 2006; NOROOZI et al., 2007). Em consequência, a contaminação dos corpos d'água por compostos químicos tem crescido nos últimos anos, acarretando sérios problemas ambientais devido a alta toxicidade desses componentes.

3.3.1 Os metais

Os metais são naturais nos corpos hídricos, oscilando em suas concentrações, as quais, em geral, são baixas. Descartes inadequados de resíduos industriais, agrícolas e o

escoamento urbano podem fazer com que aumente a concentração desses metais, tornando-os contaminantes. A contaminação das águas normalmente acontece em regiões urbanizadas, onde há altas concentrações de metais nos fluídos de drenagem (LEE e BANG, 1999; PRESTES et al., 2006).

Dessa forma, a fim de resguardar a sanidade ambiental e humana e de assegurar à atual e às futuras gerações água em quantidade e qualidade através da sua utilização racional e integrada, por meio da prevenção e da defesa dos recursos hídricos em 1997 foi promulgada a Lei Federal n.º 9.433, instituindo a Política Nacional de Recursos Hídricos.

Tal passo a favor da proteção de nossas águas porém não foi um esforço único e inovador. O Estado de São Paulo foi pioneiro, promulgando em 1991 a Lei Estadual n.º 7.663, a qual estabelece normas de orientação a Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, esta que serviu de base para a discussão e elaboração das demais legislações estaduais, influenciando também a esfera federal.

Assim, ficou previsto e assegurado por leis estaduais e federais padrões a serem respeitados e cumpridos de contaminantes em corpos hídricos. Os padrões e valores orientadores dos metais Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) de acordo com a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Padrões e valores permitidos de Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb (Adaptado: FIT/CETESB, 2012)

Contaminante	Meio	Concentração	Observação
Zinco	Água potável	5 mg/L	Padrão organoléptico de potabilidade
	Água subterrânea	5 mg/L	VMP (consumo humano)
		24 mg/L	VMP (dessedentação)
		2 mg/L	VMP (irrigação)
		5 mg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	0,18 mg/L	VM (classes 1 e 2)
		5 mg/L	VM (classe 3)
	Águas salinas	0,09 mg/L	VM (classe 1)
		0,0012 mg/L	VM (classe 2)
Cádmio	Efluentes	5 mg/L	Padrão de lançamento
	Água potável	5 µg/L	Padrão de potabilidade
	Água subterrânea	5 µg/L	VMP (consumo humano)
		50 µg/L	VMP (dessedentação de animais)
		10 µg/L	VMP (irrigação)
		5 µg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	1 µg/L	VM (classes 1 e 2)
		0,01 µg/L	VM (classe 3)
	Águas salinas	5 µg/L	VM (classe 1)
Alumínio		0,04 µg/L	VM (classe 2)
	Água potável	0,2 mg/L	Padrão organoléptico
	Água subterrânea	0,2 mg/L	VMP (organoléptico)
		5 mg/L	VMP (dessedentação)
		5 mg/L	VMP (irrigação)
		0,2 mg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	0,1mg/L	VM (classes 1 e 2)
		0,2 mg/L	VM (classe 3)
	Águas salinas	1,5 mg/L	VM (classes 1e 2)
Cobre	Efluente	1,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)
	Água potável	2 mg/L	Padrão de potabilidade
	Água subterrânea	2 mg/L	VMP (consumo humano)
		0,5 mg/L	VMP (dessedentação)
		0,2 mg/L	VMP (irrigação)
		1 mg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	9 µg /L	VM (classes 1 e 2)
		1,3 µg/L	VM (classe 3)
	Águas salinas	5 µg/L	VM (classe 1)
Níquel		7,8 µg/L	VM (classe 2)
	Efluente	2,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)
	Água potável	0,07 mg/L	Padrão de potabilidade
	Água subterrânea	0,02 mg/L	VMP (consumo humano)
		1 mg/L	VMP (dessedentação)
		0,2 mg/L	VMP (irrigação)
		100 µg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	0,025 mg/L	VM (classes 1 e 2)
			VM (classe 3)
Chumbo	Águas salinas	0,025 mg/L	VM (classe 1)
		74 µg/L	VM (classe 2)
	Água potável	0,01 mg/L	Padrão de potabilidade
	Água subterrânea	0,001 mg/L	VMP (consumo humano)
		0,01 mg/L	VMP (dessedentação de animais)
		5 mg/L	VMP (irrigação)
		0,005 mg/L	VMP (recreação)
	Águas doces	0,01 mg/L	VM (classes 1 e 2)
		0,033 mg/L	VM (classe 3)
	Águas salinas	0,01 mg/L	VM (classe 1)
		0,21 mg/L	VM (classe 2)
	Efluentes	0,5 mg/L	VM (padrão de lançamento)

VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo

Os metais em questão foram escolhidos pois são amplamente utilizados pela indústria, nas mais variadas atividades e, diferentes estudos demonstraram e comprovaram a ação tóxica desses componentes, em conjunto ou isolados, em diferentes organismos vivos.

3.3.1.1 Zinco

Um dos metais mais abundantes da crosta terrestre, ocorrendo em vários minerais e em diferentes formas, sua principal utilização industrial é na galvanização de produtos de ferro, proporcionando uma cobertura resistente à corrosão (DUARTE e PASQUAL, 2000). É essencial para a vida, atuando como componente de inúmeras enzimas, participante no processo de divisão celular, expressão genética, processos fisiológicos como crescimento e desenvolvimento, transcrição genética, morte celular, age na estabilização de estruturas, membranas e componentes celulares, e colabora também para um bom funcionamento do sistema imune (MAFRA e COZZOLINO, 2004). Porém, seu excesso no organismo pode levar um indivíduo a morte (HEIN, 2003). A intoxicação por zinco podem ocorrer devido a ingestão de alimentos ou bebidas contaminadas, de poeiras e fumaça com altos teores de zinco ou contato da pele com zinco e seus sais. Doses excessivas podem causar problemas pulmonares, febre, calafrios, gastriterites, sonolência, náusea, desidratação e descoordenação muscular (ROCHA, et al., 1985).

3.3.1.2 Cádmio

O cádmio é um metal importantíssimo na produção de baterias, tintas e plásticos, sendo a galvanoplastia o ramo que mais o utiliza (VALLEE, 1972; KLAASSEN, 1996; COLACIOPPO, 2001; KLAASSEN, 2001). Ocorre na natureza quase sempre associado ao zinco, cobre e chumbo. Mesmo em baixas concentrações produz efeitos tóxicos nos organismos. Grandes assimilações desse metal são realizadas pelos rins. Apesar de sua grande toxicidade nos organismos vivos, os males causados ainda são pouco estudados.

3.3.1.3 Alumínio

Um dos elementos mais abundantes da Terra, correspondendo a aproximadamente 8% de sua massa. Na natureza o alumínio pode ser encontrado sob várias formas, sempre

combinado com outros elementos devido sua elevada reatividade. Não é um elemento essencial ao corpo humano, sua importância reside no efeito tóxico e acumulativo. No homem, sua toxicidade está reconhecidamente associada à várias complicações clínicas, podendo causar varias doenças ou efeitos adversos (SILVA et al., 2012). De acordo com os estudos realizados por Luck et al. (2003) esse metal é um microcontaminante ambiental de origem natural ou da atividade humana o qual o organismo desenvolveu habilidades para reconhecer e impedir que ele participe de reações tóxicas, quando em pequena proporção.

3.3.1.4 Cobre

Distribuído amplamente na natureza o cobre é industrialmente utilizado na fabricação de ligas, fios condutores, na galvanoplastia, tubulações, inseticidas, fungicidas, algicidas, conservantes de madeiras, baterias, pigmentos, entre outros (GUNTHER, 1998). Em meio aquoso pode estar dissolvido ou associado a colóides ou materiais particulados, possui grande afinidade com matéria orgânica (LIMA e PEDROZO, 2001). É um metal traço essencial para diversas funções orgânicas, sendo utilizado como co-fator de diversas enzimas celulares (LIMA e PEDROZO, 2001), porém, seu excesso pode afetar a estrutura do DNA causando a doença de Wilson, que ataca o fígado e o cérebro provocando hepatite, sintomas neurológicos e psiquiátricos (BRITO, 1988; CHAN et al., 1998; WHO, 1998; KATOH et al., 2002).

3.3.1.5 Níquel

Os principais usos desse metal são na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, na fabricação de baterias (Ni-Cd), em produtos de petróleo, em pigmentos e como catalisadores (DUARTE e PASQUAL, 2000). É considerado como elemento essencial ao desenvolvimento, porém, em altas concentrações apresenta intensa toxicidade pulmonar e gastrointestinal, o indivíduo intoxicado apresenta hipertermia, tosse, tontura, mal-estar generalizado, vômito, náuseas, taquicardia, colapso, além de alergias (por contato) e alterações respiratórias (por inalação).

3.3.1.6 Chumbo

O chumbo é extremamente tóxico e danoso para os organismos em geral. Esse metal é muito utilizado pela indústria devido as suas propriedades físicoquímicas, segundo Rodrigues (2012), atualmente está sendo utilizado em equipamentos elétricos e eletrônicos, na soldagem de placas de circuitos, em tubos de raios catódicos, em soldas, etc. A tendência é que com o tempo este metal seja substituído por materiais de baixa periculosidade e funcionalidade satisfatória. Conforme Passagli (2011) a exposição crônica ao chumbo pode causar irritabilidade, dores de cabeça, perda de memória, entre outros, quando atua sobre o sistema nervoso central. Quando o efeito ocorre no sistema periférico, o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada por sede intensa, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias.

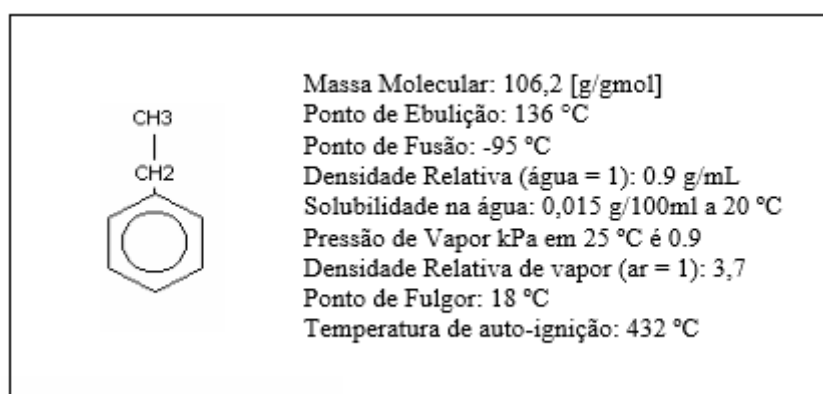
3.3.2 Orgânico

Utilizados amplamente como solventes industriais, os hidrocarbonetos monoaromáticos - o Benzeno, o Tolueno, o Etilbenzeno, o Xileno e seus isômeros, que pertencem ao grupo denominado BTEX - derivados do petróleo têm despertado grande visibilidade perante o seu impacto na sanidade humana e ambiental em decorrência de sua elevada toxicidade. Esses elementos têm como característica a presença do anel benzênico, o que os torna altamente estáveis, dificultando ações de sua remoção do meio ambiente, além disso, dentre os compostos presentes no petróleo, são os de cadeia carbônica mais leve, tornando-os mais solúveis em água, potencializando assim sua periculosidade (AIVALIOTI et al., 2010; SU et al., 2010). Dessa forma, O tratamento de efluentes que contém BTEX tem sido uma parte integrante essencial do tratamento do efluente na indústria química e petroquímica (SILVA et al., 2002; RIVERA-JIMENEZ et al., 2011).

Neste trabalho foi estudado o potencial de remoção do contaminante Etilbenzeno pelos materiais produzidos. O Etilbenzeno é um líquido incolor, inflamável, com odor forte que é irritante para os olhos, nariz e garganta, se inalado pode causar tonturas, enjoos, dores de cabeça ou dificuldades respiratórias (SILVA, 2004). É um intermediário químico de alto valor comercial, utilizado extensivamente nas indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas, nas mais variadas aplicações, tais como solvente na fabricação de tintas e vernizes e como precursor de outros produtos (KIRK e OTHMER,

1984; DEGNAN-JR et al., 2001). O seu maior emprego é na produção do monômero estireno, um importante intermediário químico utilizado na produção de polímeros, resinas e borrachas sintéticas (BUDAVARI e O'NEIL, 1989; DEGNAN-JR et al., 2001). Por ser amplamente utilizado pela indústria, em diferentes e diversas atividades, e por ser altamente perigosos, diversos estudos foram realizados com o intuito de comprovar a ação tóxica dessa substância (MELLERT, et al., 2007; PARK, et al., 2010; ZHANG, et al., 2010; YAN e ZHOU, 2011; LI, et al., 2013). A Figura 1 e a Tabela 2 trazem as características e os padrões e valores orientadores desse orgânico permitidos na água de acordo com a CETESB, respectivamente.

Figura 1. Principais características físico-químicas do Etilbenzeno



(BUDAVARI e O'NEIL, 1989; WHO, 1993, 2005)

Tabela 2. Padrões e valores permitidos de Etilbenzeno (Adaptado: FIT/CETESB, 2012)

Meio	Concentração	Comentário
Efluente	0,84 mg/L	VM (Padrão de lançamento)
Água potável	0,2 mg/L	Padrão organoléptico
Água subterrânea	200 µg/L	VMP (consumo humano - organoléptico)
Águas doces	90,0 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salinas	25 µg/L	VM (classes 1 e 2)
Águas salobras	25 µg/L	VM (classes 1 e 2)

VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo

3.4 Materiais adsorventes e o processo adsorativo

Há duas vias básicas e eficientes de ações que podem ser implementadas a fim de resguardar a sanidade do ambiente e, conseqüentemente, dos organismos vivos desses componentes de alta periculosidade: medidas profiláticas que previnam a contaminação do meio e o tratamento iminente e adequado do ambiente já contaminado (CETESB, 1999).

Propostas de tratamento para esses resíduos de alta periculosidade têm sido estudadas, entre elas o processo de adsorção por superfícies adsorventes, que apresenta baixo custo aliado a um bom desempenho de remoção (BAYRAMOGLU e ARICA, 2008; WANG et al., 2008).

Segundo Heumann (1997) defini-se adsorção como um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presente em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente). Existem dois tipos de adsorção: adsorção química ou quimissorção que envolve reações químicas, e a adsorção física ou fissorção que envolve apenas forças físicas.

Nesse processo a escolha do sólido adsorvente é fundamental para se alcançar alta eficiência no processo. De modo geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção, porém, são poucos os sólidos que possuem propriedades adequadas para serem utilizados como adsorventes, em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes (HEUMANN, 1997).

De acordo com Ruthven (1984) e Strauss (1975), entre outros autores, o carvão ativado pode ser de origem mineral ou vegetal. Ele pode ser produzido a partir da carbonização por exposição a altas temperaturas de diversos tipos de biomassa ou outro material carbonáceo. A ativação do carvão pode ser feita por processo físico (exposição a uma corrente de vapor de água ou dióxido de carbono em alta temperatura 700 – 1100 ° C) ou por meio químico (lavagem com algumas soluções específicas ácidas ou básicas, seguida de aquecimento a alta temperatura). O processo de ativação resulta no aumento da área superficial específica no carvão, com valores variando entre 300 e 2500 m²/g.

A eficiência de diversos materiais nesse processo já foi testada e comprovada, como, por exemplo, a argila (VELI e ALYUZ, 2007; GUERRA e AIROLDI, 2008; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008; ARAÚJO et al., 2009), membranas (ROHRICHT et al., 2009) e polímeros (FRIMMEL et al., 2002; ROBBERTSON et al., 2006). Entretanto, membranas e polímeros são dependentes das condições experimentais, inviabilizando seus usos; e as argilas naturais, apesar de abundantes, não são retornáveis ao meio ambiente, ocasionando problemas em sua destinação final.

3.5 Utilização de biomassa como material adsorvente

Estudos demonstraram a eficiência de carvão ativado no processo de adsorção de substâncias contaminantes (FOO e HAMEED, 2010; SZE e MCKAY, 2012; SUMMERS et al., 2013) de compostos fenólicos em solução aquosa (YAN et al., 2013) e metais tóxicos (ISSABAYEVA et al., 2010), sendo hoje o material mais utilizado, apesar de seu custo elevado. Dessa forma, a produção de materiais adsorventes alternativos, com possibilidade de substituição do carvão ativado comercial, tem sido investigada. Das matérias-primas utilizadas pode-se destacar as cascas de frutas ou partes de vegetais, principalmente pelo fato de serem reaproveitados, uma vez que são resíduos da atividade agrícola (VIEIRA et al., 2011).

O uso de biomassas para a produção de novos compostos químicos com aproveitamento energético está diretamente ligado ao desenvolvimento sustentável e a possibilidade de comercialização de seus subprodutos, sendo um dos principais processos de conversão a pirólise (BRIDGWATER et al., 1999; HUANG et al., 2011). A pirólise produz o carvão ativado desses resíduos industriais, esta é realizada usualmente na ausência de ar, remove material volátil da matéria-prima criando uma estrutura porosa inicial e ordena a estrutura compacta do material carbonáceo.

Diversas biomassas para remoção de poluentes aquosos mostraram-se eficientes, tais como resíduos de castanha (YAO et al., 2010), cascas de amendoim (LIU et al., 2010), cascas de arroz (MIMURA et al., 2010), bagaço de cana-de-açúcar (SANTOS et al., 2011), resíduos de laranja (SOUZA et al., 2012), dentre outros materiais.

3.6 Resíduo de laranja

Sendo o maior país da América Latina, com uma área de 8.515.767 km², o Brasil possui grande diversidade climática. Tal variedade possibilita o cultivo de uma ampla gama de frutas, conferindo ao país o título de terceiro produtor mundial. Dessa forma, a fruticultura caracteriza-se como um segmento de grande importância do Produto Interno Bruto Brasileiro (GOMES, 2007; EMBRAPA, 2012).

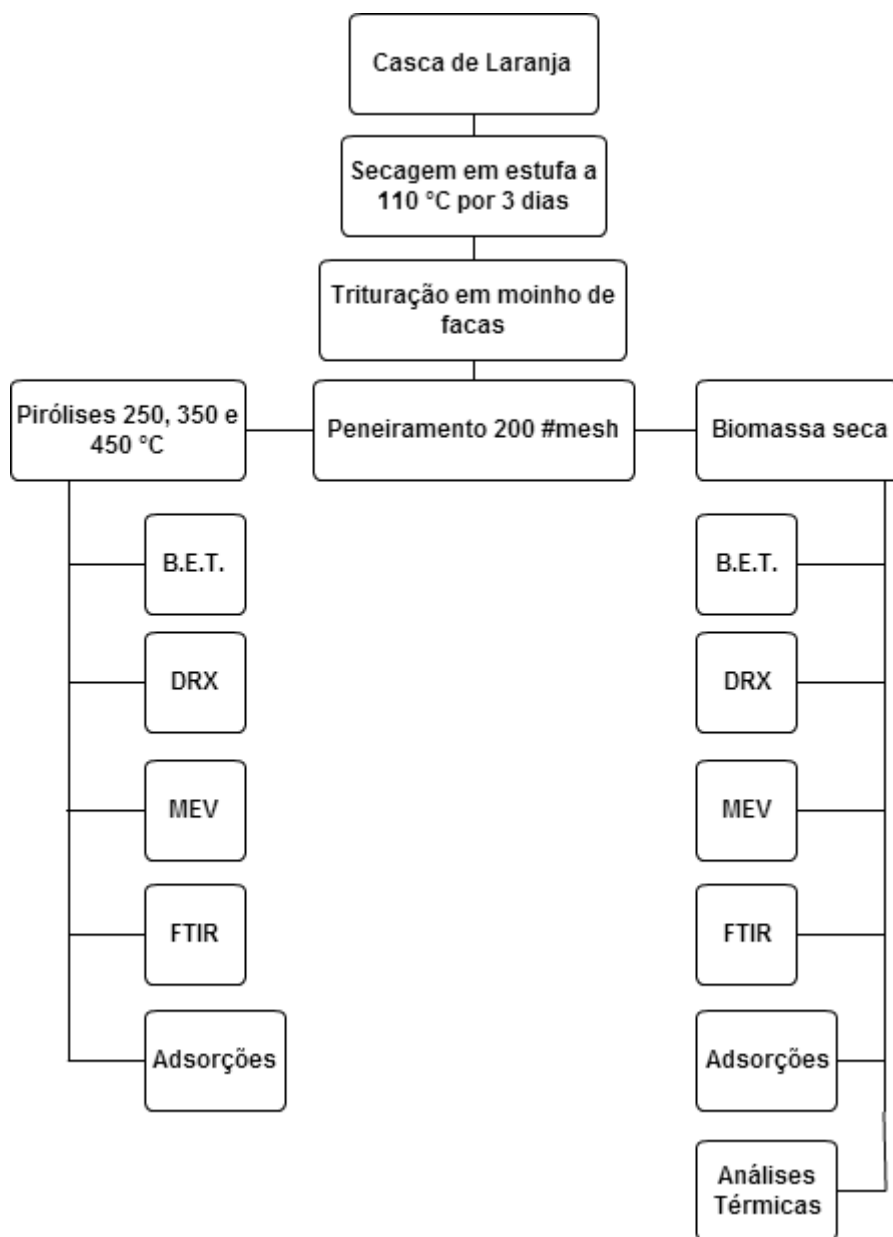
Originadas no Sul Asiático e introduzidas em território brasileiro pelos colonos portugueses a laranja se adaptou muito bem, sendo hoje o Brasil o líder no “ranking” mundial de sua produção. Seu cultivo está presente em todos os Estados brasileiros, sendo a fruta mais plantada no país com mais de 800 mil hectares. Em São Paulo, segundo dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2013) a safra 2011 / 2012 da laranja teve um aumento de 19,5% em relação ao ano agrícola anterior. O país detém na atualidade mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, e exporta 98% de sua produção (NEVES, et al., 2010).

Em consequência disso, o país é também o maior gerador de resíduo do fruto, proveniente em sua grande maioria do processo de fabricação de seu suco, acarretando as mais variadas adversidades ao meio ambiente devido a elevada carga descartada inadequadamente (IBGE, 2010).

Como principais resíduos sólidos da laranja temos suas sementes, polpa e casca, esta última que se constitui de 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina, apresentando alto potencial de conversão biológica (ABECITRUS, 2011; TAVARES et al., 1998). Esta biomassa apresenta grande capacidade de adsorção, sendo esta aumentada significativamente quando modificada quimicamente (MARSHALL et al., 1999; SOUZA et al., 2012).

Dessa forma, a casca da laranja destaca-se como matéria-prima para a produção de carvão ativado para ser utilizado em processos adsorptivo de metais, uma vez que possui densa produção renovável e um baixo custo.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS



4.1 Tratamentos

As cascas de laranja utilizadas foram provenientes do Lar Educandário Bezerra de Menezes (Sorocaba, São Paulo), variedade Pêra (*Citrus sinensis*), que é caracterizada como a mais importante variedade cítrica brasileira (DONADIO, 1999). As cascas foram lavadas com água destilada e detergente, reduzidas a fragmentos de aproximadamente 5x5 cm e então dispostas em estufa de secagem e esterilização da marca Solab, modelo 100/42 a 110 °C durante três dias para a total secagem da amostra. Após a secagem as

amostras foram trituradas em um moinho de facas seguido de peneiramento, passando em peneira ABNT nº. 200 a fim de diminuir o tamanho das partículas e aumentar a área superficial de contato, tornando a amostra mais homogênea, e, portanto, mais representativa (BROWN e GALLAGHER, 1998).

Após estes tratamentos o extrato resultante foi levado ao forno mufla (Marconi MA 385/3), sob pressão atmosférica e condição parcialmente inerte para ser ativado fisicamente através da técnica de pirólise. Em todos os experimentos cerca de 0,6 g do extrato resultante do peneiramento das cascas de laranja foram dispostos em cadinhos de porcelana semi-fechados. Quinze cadinhos nessas condições foram colocados no forno mufla e aquecidos da temperatura ambiente até os picos de temperatura de 250 °C, 350 °C e 450 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Os biocarvões (BC) produzidos e as análises foram realizadas a partir de um único lote de cascas de laranjas coletadas com o intuito de minimizar possíveis divergências, visto que a variedade escolhida está presente em todo o território nacional.

4.2 Caracterização do material

4.2.1 Área superficial (B.E.T)

A avaliação da área superficial é um importante parâmetro a ser determinado para verificar a capacidade de adsorção do material. A área superficial foi calculada utilizando-se o BET ASAP 2000. Esta técnica de análise desenvolvida pelos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) compreende a caracterização da amostra nos aspectos de área da superfície específica e medida de poros/microporos, a partir da adsorção gasosa pela amostra para realização deste ensaio. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa, da Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos.

4.2.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X baseia-se no espalhamento da radiação eletromagnética provocado pela interação entre o feixe de raios-x incidente e os elétrons dos átomos componentes da amostra, sendo responsável pela determinação das estruturas

cristalinas do material. As análises de difração de raios-x (DRX) foram realizadas no equipamento X'Pert PRO da PANalytical. As amostras foram prensadas no porta-amostra de PVC para a análise. Foi utilizada radiação K- α do cobre, com valores de 2θ de 3° a 65°, com passo de 0,05° por 3 segundos de fonte de radiação. Os dados obtidos foram interpretados utilizando-se o software X'Pert HighScore Plus 2.2^a. O equipamento utilizado está disponível no laboratório de plasma da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consta em uma avaliação qualitativa da amostra, oferecendo uma imagem da topografia de sua superfície, permitindo uma análise detalhada de sua estrutura. As amostras foram recobertas com carbono, o que permite um melhor contraste da imagem, e visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo INSPECT S50 com voltagem de 25 kV, utilizando os seguintes detectores: elétrons secundários (SEI) para investigar a topografia dos materiais. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa, da Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar compostos ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se na identificação e interpretação das frequências de vibrações específicas de ligações químicas das substâncias. As análises foram realizadas em Espectrofotômetro FT-IR da marca Varian modelo 660-IR, disponível no laboratório de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba. As pastilhas foram preparadas na proporção de 3% de amostra para 97% de KBr, tal proporção foi determinada experimentalmente. Faixa de coleta do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} com 8 cm^{-1} de resolução espectral e 32 acumulações para cada amostra.

4.3 Análises Térmicas

Análise térmica caracteriza-se como um conjunto de técnicas que permitem mensurar as mudanças das propriedades físicas e/ou químicas de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo enquanto o analito é submetido a uma programação controlada de temperatura.

Para realização de análises térmicas diferenciais (DTA) e análises termogravimétricas (TG) foi utilizado o analisador TGA-DTA-DSC simultâneo, modelo SDT-Q600 da TA Instruments. Cerca de 2 mg da amostra seca foram colocadas em cadinhos de alumina, utilizando ar ou nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 100 mL.min⁻¹. A amostra foi aquecida de 20 °C até 800 °C nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG).

As curvas TG possibilitam verificar a perda de massa da amostra em função da temperatura a medida que a mesma é aquecida a uma taxa de aquecimento conhecida. As curvas DTG possibilitam verificar a taxa em que é perdida a massa a medida que a temperatura aumenta, e são particularmente úteis para identificar o número de etapas que ocorrem nas reações pelo número de picos DTG observados. As análises feitas com fluxos de nitrogênio permitiram estudar processos térmicos de pirólise de orgânicos e etapas de decomposição de produtos inorgânicos. As análises em presença de ar simulam o que ocorre em processos de incineração, em que, a medida que gases combustíveis são liberados em etapas iniciais de pirólise e/ou volatilização, os mesmos sofrem combustão, acelerando o processo de decomposição dos outros produtos orgânicos e inorgânicos presentes.

As curvas DTA e DSC, por outro lado mostraram através de seus picos, efeitos endo ou exotérmicos que ocorrem. Cabe observar, porém, que se estiverem ocorrendo simultaneamente transformações endo e exotérmicas, as curvas DTA e DSC mostram apenas o efeito resultante destes. A área de cada pico DTA é diretamente proporcional ao calor da transformação que está ocorrendo na faixa de ocorrência do pico. A área dos picos DSC fornece diretamente a entalpia da transformação.

4.3.1 Cálculo da energia de ativação

Para o aproveitamento do resíduo compreender seu comportamento térmico é essencial, com a finalidade de se elaborar um processo eficiente de conversão termoquímica, visando obter subprodutos de maiores valores agregados, como material adsorvente, energia e biocombustíveis.

Para investigar os processos de decomposição dos diferentes constituintes do material a energia de ativação (E_a) foi obtida através da equação de Ozawa-Flynn-Wall, Equação (1) (KIM et al., 2010):

$$\ln(\beta) = C\alpha - E_a/(RT) \quad (1)$$

Onde β é a taxa de aquecimento; E_a a energia de ativação; $C(\alpha)$ é a função do mecanismo; R é a constante universal dos gases; e T é a temperatura em Kelvin. O $C(\alpha)$ é um valor de estado, embora β seja diferente. Dessa forma, a E_a pode ser calculada a partir do declive da curva de $\log \beta$ por $1/T$ obtendo $C(\alpha)$.

A vantagem na utilização deste método é que a E_a pode ser calculada diretamente, evitando assim possíveis erros. Além disso, este método cobre uma ampla faixa de graus de conversão.

4.4 Estudos de Adsorção

4.4.1 Contaminantes inorgânicos

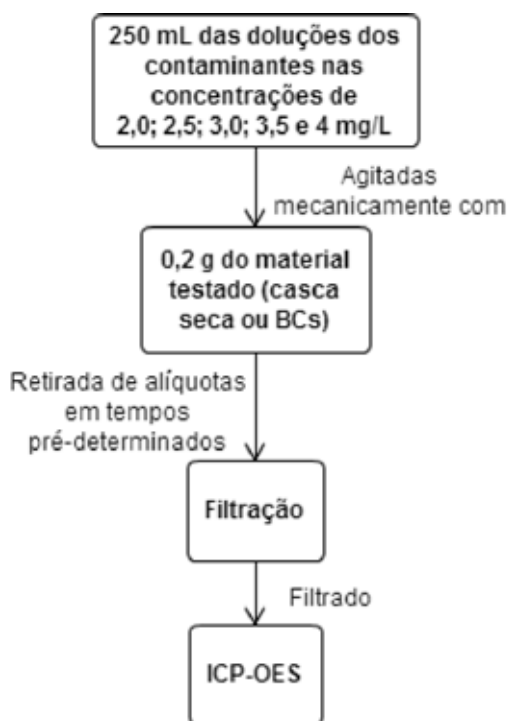
4.4.1.1 Soluções

As soluções foram preparadas adicionando o volume necessário de Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb a fim de se obter, em mg.L^{-1} , as concentrações de 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0, respectivamente.

O projeto inicial propunha em testes preliminares soluções com concentrações 0,5; 0,7; 1,0; 1,2 e 1,5, respectivamente. Adsorções com estas concentrações foram realizadas para os metais Cu, Ni e Pb, e foram obtidos 100% de remoção para estes contaminantes. Para a obtenção das curvas das isotermas de Langmuir e Freundlich é necessário que o sistema esteja em equilíbrio, dessa forma, é possível obter os dados de

Ce e Qe, imprescindíveis para os cálculos. Como foi observado 100% de remoção dos contaminantes, nestas concentrações, logo nos minutos iniciais do experimento, o equilíbrio não foi atingido. Todos os sítios ativos de adsorção dos BC foram preenchidos. Somente na última concentração do metal Ni foi observado um resultado diferente, porém, para a construção das curvas das isotermas são necessários, no mínimo, dois pontos distintos e, para resultados confiáveis, cinco pontos. Dessa forma, os experimentos foram realizados com concentrações maiores dos contaminantes.

4.4.1.2 Cinética de adsorção



Soluções de 250 mL dos metais preparadas a partir de solução padrão Sigma Aldrich com pureza de 99%, em concentrações variando entre 2,0 a 4,0 mg.L⁻¹, foram mecanicamente agitadas com 0,2 g dos BC em uma mesa agitadora a 110 rpm por 15 minutos, a 25 °C em pH 2. A solução foi filtrada em papel de filtro lento com tempo de filtração médio de 140 segundos em 12,5 ± 0,10cm de diâmetro em papel quantitativo.

Após filtração o filtrado foi analisado em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado - ICP-OES (Agilent Technologies 700). Foi testada também

uma solução aquosa multi-elementar, que apresentou em sua composição os metais acima citados.

Os tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos foram estudados.

4.4.2 Contaminante orgânico

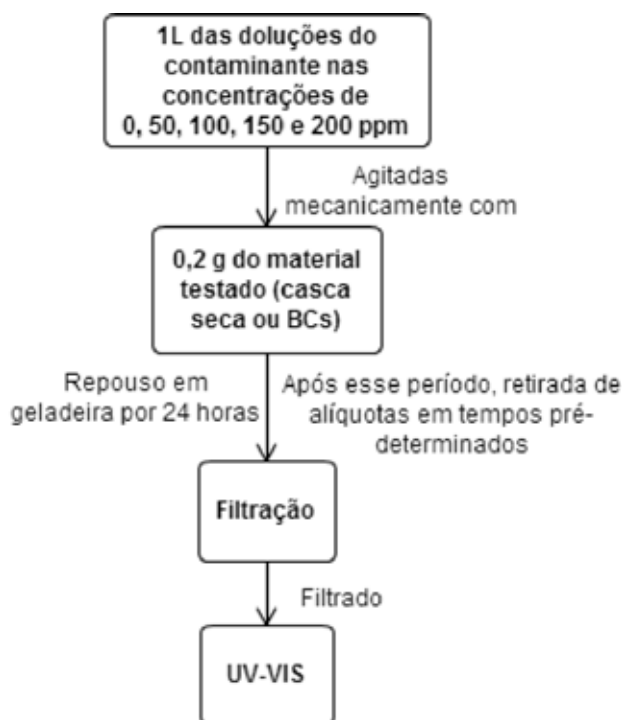
4.4.2.1 Soluções

Os materiais estudados foram testados como adsorvedores do hidrocarboneto Etilbenzeno, em soluções aquosas de concentrações que variaram entre 0, 50, 100, 150 e 200 ppm (Tabela 3), concentrações estas que encontram-se no limiar de solubilidade do contaminante, não havendo assim a necessidade da utilização de um solvente. Para o preparo das soluções teste foi utilizado solução padrão Sigma Aldrich, 99% de pureza.

Tabela 3. Volume de Etilbenzeno utilizado no preparo de cada solução

Solução	Concentração (ppm)	Volume de benzeno (ml)
1	0	0
2	50	0,0150
3	100	0,0321
4	150	0,0485
5	200	0,0601

4.4.2.2 Cinética de adsorção



Os ensaios foram realizados a temperatura de 25 °C. Adicionou-se 0,2 g de adsorvente a cada um dos 5 balões volumétricos de 1 litro com tampa esmerilhada contendo as soluções de estudo. As soluções foram então agitadas mecanicamente por 20 minutos e então deixadas em repouso em geladeira por 24 horas.

Após esse período alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados.

Foram estudados os tempos de contato de 0, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos.

Para análise da concentração das soluções utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-visível (UV-VIS) em um espectrofotômetro AJX-1900, da Micronal. Para a elaboração da curva de calibração foram consideradas as concentrações em ppm. Uma vez preparadas as soluções, foram feitas as leituras no espectrofotômetro e traçou-se a curva de calibração.

4.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre as concentrações na fase sólida e na fase líquida, ou seja, relacionam a quantidade de poluente adsorvido e a

quantidade de poluente presente na solução, sendo que esta última permanece constante (GEADA, 2006).

Dentre os tipos de isothermas, as relações mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich, para descrever o equilíbrio da adsorção do poluente presente na água ou em águas residuais (GEADA, 2006).

Em ambos os modelos de isothermas de adsorção, a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio deve ser calculada pela equação a seguir.

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (2)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1});

C_i : concentração inicial (mg.L^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio (mg.L^{-1});

V : volume da solução (L);

W : massa de adsorvente (g).

4.5.1 *Isoterma de Langmuir*

Amplamente utilizada para verificar a adsorção de poluentes em soluções líquidas, o Teorema de Adsorção de Isothermas de Langmuir somente é válido para adsorção de soluto a monocamada de adsorção, em ensaios homogêneos específicos com a superfície do adsorvente, que são energeticamente equivalentes (LANGMUIR, 1918).

Para que os dados se ajustem a esta isoterma, três condições básicas devem ser satisfeitas (VOGEL, 1981; ATKINS e JONES, 2006):

- (i) A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada;
- (ii) Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros em termos energéticos e a superfície é perfeitamente uniforme, sendo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos;
- (iii) Pressupõe que não existem interações entre as moléculas adsorvidas.

A forma não linearizada da equação da isoterma de Langmuir é descrita pela Equação 3:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (3)$$

A sua forma linearizada, é expressa pela Equação 4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_a q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

Onde:

q_e: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_m: capacidade máxima adsorção da monocamada (mg.g⁻¹);

K_a: constante de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (mg⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio (mg.L⁻¹).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser representadas pelo fator de separação, conforme a Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a \cdot q_m} \quad (5)$$

O fator de separação (R_L) é adimensional e avalia o tipo da isoterma (NAMASAVAYAM e SANGEETHA, 2008):

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

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

$R_L = 1$, a adsorção é linear;

$R_L > 1$, a adsorção é desfavorável.

Para o cálculo das constantes K_a e q_m construiu-se uma curva de $1/q_e$ versus $1/C_e$ e, através da equação da reta, obteve-se os valores das constantes, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear.

4.5.2 Isoterma de Freundlich

Sendo um modelo comumente utilizado, pois sua interpretação é possível em relação a adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas (BONIOLO, 2008), o modelo da isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve o processo de adsorção (FREUNDLICH, 1906), sendo utilizada para estabelecer uma relação matemática entre as quantidades de soluto adsorvidos e as concentrações do mesmo em solução, no equilíbrio (MORI e CASSELLA, 2009).

Para adsorção de soluções a equação de Freundlich é dada pela Equação 6:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

A equação pode ser linearizada na forma da Equação 7, e as constantes assim, podem ser determinadas, ficando:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (7)$$

Onde:

K_F: é a constante de Freundlich (mg.g⁻¹);

q_e: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L⁻¹);

1/n_F: é o fator de heterogeneidade.

O K_F está relacionado à energia de ligação, e pode ser definido como adsorção ou coeficiente de distribuição. O q_e representa a quantidade de produto adsorvida por unidade de equilíbrio de concentração do adsorvente.

Se o valor de n_F = 1, adsorção é linear; n_F < 1, o processo de adsorção é químico; se n_F > 1, o processo de adsorção é favoravelmente físico (CRINI, 2005).

4.6 Balanço Energético

O balanço energético do processo foi calculado pela energia de Gibbs, considerando as propriedades termodinâmicas processuais, indicando a espontaneidade do processo, em três temperaturas diferentes, 0 °C, 25 °C e 50 °C para os metais e 10 °C,

20 °C e 30 °C para o Etilbenzeno. A energia livre de Gibbs (ΔG) foi obtida utilizando a curva de $\ln k_d$ versus $1/T$. Plotando-se graficamente $\ln k_d$ em função $1/T$ encontra-se a equação da reta e através dela obteve-se o coeficiente angular ($-\Delta H/R$) e o coeficiente linear ($\Delta S/R$), conforme demonstrado na Equação 8. Com os valores da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) determinados, calculou-se os valores do ΔG (Equação 9) (ARAÚJO et al., 2009).

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln k_d \quad (9)$$

Onde:

k_d = coeficiente de distribuição do adsorbato ($L \cdot g^{-1}$);

T = temperatura expressa em Kelvin (K);

R = constante universal dos gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) determina a espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G < 0$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material

5.1.1 *Porcentagem de perda de massa e área superficial*

Inicialmente foi determinada a perda de massa das amostras de BC em relação ao pó seco. As amostras após serem retiradas do forno mufla foram deixadas em um dessecador a fim de atingir o equilíbrio com a temperatura e a umidade do ambiente. A porcentagem de perda de massa obtida dos BC de 250°C, 350°C e 450 °C foram 46,53%, 61,89% e 77,09%, respectivamente. Os BC pirolisados as temperaturas de 250 °C, 350 °C e 450 °C apresentaram área superficial de 0,279, 0,285 e 0,420 m².g⁻¹, respectivamente. A análise B.E.T. de área superficial do BC de 450°C apresentou os melhores resultados.

5.1.2 *Difração de Raios-X (DRX)*

A Figura 2 trás os difratogramas da casca seca de laranja e dos BC de 250 °C, 350 °C e 450 °C respectivamente. Essas análises foram realizadas a fim de se identificar as estruturas cristalinas das amostras. A Tabela 4 apresenta os constituintes identificados.

Figura 2. Difratoformas da análise de DRX da casca seca de laranja (A) e dos biocarvões de 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D)

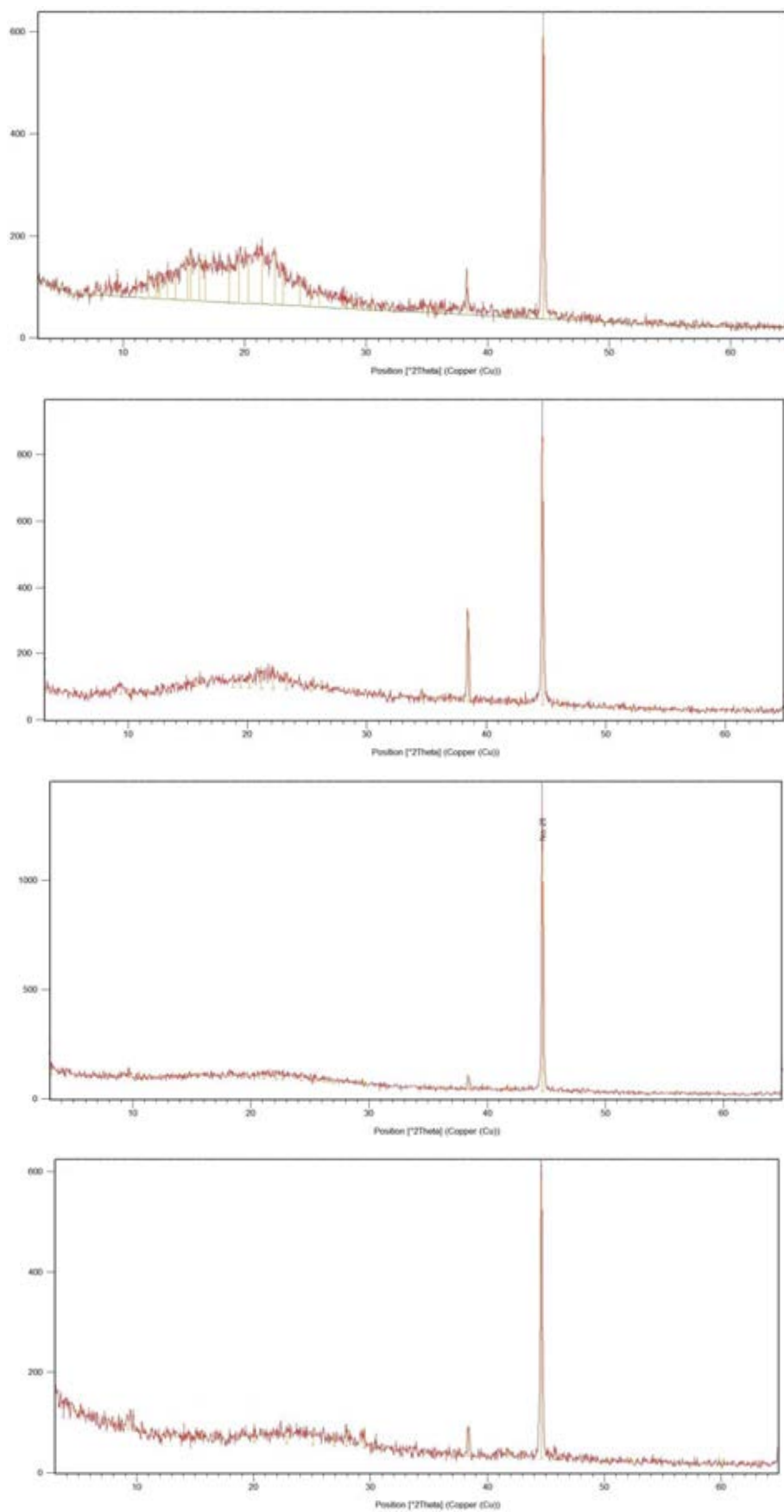


Tabela 4. Compostos encontrados para as diferentes amostras pela análise de DRX

Amostra	Elementos	Fórmula
Seca	Óxido de Cálcio, Óxido de Lítio, Óxido de Berílio, Fosfato	CaO, Li ₂ O, BeO, PO ₄ ³⁻
	Sulfeto de Hidrogênio, Amônia, Tetracloreto de Silício	H ₂ S, NH ₃ , SiCl ₄
	Ferro	Fe
	Sulfato de Estrôncio	SrSO ₄
	5-Guanylamino-tetrazole	C ₂ H ₅ N ₇
	[3-Acetyl-(6,7)-benzo-9-methyl-11-phenyl-5,8-diaza-2,11-dioxoundeca -2,4,8,10-tetraenato (2-) nickel	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ Ni O ₃
	Nickel bis(GB-alanitate) dihydrate	C ₆ H ₁₂ N ₂ Ni O ₄ 2H ₂ O
	Tolbutamide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S
	Alumínio, Magnésio	Al, Mg
	Borato de Zinco	Zn ₄ B ₆ O ₁₃
	Potassium 2-methyl-1-butylxanthate	C ₆ H ₁₁ K O S ₂
250 °C	Cobre, Estanho	Cu, Sn
	Fosfato	PO ₄ ³⁻
	Óxido de Bário	BaO
	Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃
	Óxido de Alumínio, Óxido de Zinco, Óxido de Silício	Al ₂ O ₃ , ZnO, SiO ₂
	Óxido de Cálcio, Óxido de Alumínio, Óxido de Cromo	CaO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	Potássio, Sódio, Alumínio e Flúor	K, Na, Al e F
	Níquel	Ni
	Potássio, Prata, Flúor	K, Ag, F
	Natrolite (4-exchanged)	(NH ₄) ₂ (Al ₂ Si ₃ O ₁₀)
350 °C	Alumínio	Al
	Óxido de Cobre	CuO
	Óxido de Estrôncio	SrO
	Zinco, Manganês, Selênio	Zn, Mn, Se
	Hydroxyanthrapyrimidine	C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₂
	1,3,5 – Trimethylcycloborazane	C ₃ H ₁₈ B ₃ N ₃
	Tetrametilammoniumnonaiodide	C ₄ H ₁₂ 9N
	Cobalto, Silício	Co, Si
	Ga-acetamido-Ga-etil-cianoacetamida	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₂
	Óxido de Cálcio, Óxido de Alumínio, Óxido de Cromo	CaO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	Tritetradecilsilício	C ₄₂ H ₈₈ Si
	Potássio, Sódio, Alumínio, Ferro	K, Na, Al, F
450 °C	Cobalto, Manganês	Co, Mn
	Carbono, Zinco	C, Zn
	Carbonato de Cálcio	CaCO ₃
	Pentilamoniovanadio oxido dihydrate	C ₃₀ H ₈₄ N ₆ O ₂₈ V ₁₀ 2H ₂ O
	Alumínio, Boro	Al, B
	Ferro, Níquel	Fe, Ni
	Cobalto	Co
	Fósforo	P
	Ferro	Fe
	Tetrakis-dodecyltrimetilamonio dihidrogênio-decavanadio	C ₁₅ H ₁₆ N O ₂₈ V ₁₀
	Nitrato de Potássio	KNO ₃
	Amida de Sódio	NaNH ₂

Observa-se na composição química da amostra seca de casca de laranja uma maior ocorrência de elementos orgânicos a inorgânicos, o que se é esperado, visto que o material é de origem vegetal e não sofreu tratamento térmico, sendo conservado os seus constituintes mais voláteis. No pico mais intenso detectado, observa-se a presença de alumínio, fosfato, potássio, ferro e os óxidos de cálcio, lítio e berílio.

Nos BC há a diminuição gradativa da presença de orgânicos conforme o aumento da temperatura de pirólise do material. Com o aumento da temperatura há a saída dos componentes menos voláteis, permanecendo aqueles de ponto de degradação maior ao da pirólise realizada. Nota-se que nos três BC produzidos e estudados há a presença dos inorgânicos alumínio, potássio e ferro.

O zinco e o alumínio, metais potencialmente tóxicos utilizados em solução para testar a capacidade de adsorção da casca seca de laranja e dos BC produzidos a partir dela, foram detectados em todas as amostras analisadas como parte constituinte de suas estruturas.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 3 a 6 são relativas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de cascas secas de laranja e as pirólises de 250 °C, 350 °C e 450 °C, respectivamente.

As análises da casca seca de laranja mostraram uma superfície de poros estruturados e heterogêneos, característica também observada por Arami et al. (2005) e Mafra et al. (2013). Nota-se que com o aumento da temperatura da pirólise houve a diminuição do tamanho das partículas do material e o aumento de sua porosidade. Tal observação pode ser melhor visualizada através da análise comparativa das micrografias de maiores aumentos equivalentes dos diferentes materiais, que mostram claramente o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura de pirólise. A amostra seca apresenta-se muito mais densa, com uma superfície mais homogênea, plana e sólida quando comparada aos BC. O BC de 250 °C ainda apresenta superfícies planas e densas, porém, já se pode notar maiores concavidades e reentrâncias no material. Comparado as amostras seca e do BC de 250 °C, o BC de 350 °C apresenta mais concavidades, com um maior grau de porosidade, porém, observa-se que foi o BC de 450 °C o qual mostrou uma superfície mais irregular, com concavidades e poros expostos, concordando com os resultados obtidos pelo B.E.T.

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de casca seca de laranja com aumento de 500 vezes (A), 1000 vezes (B), 2500 vezes (C) e 5000 vezes (D). Setas indicam superfícies planas e densas

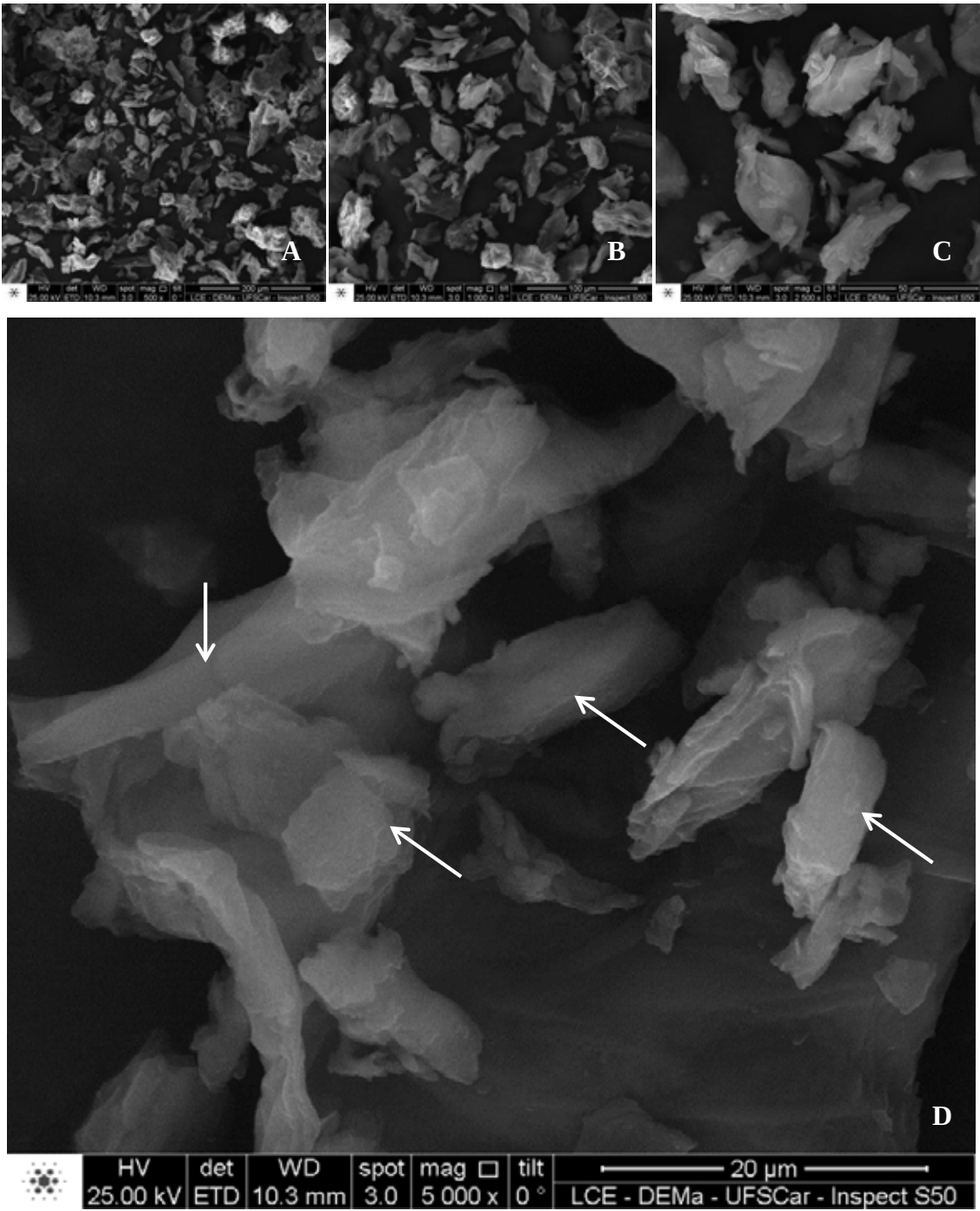


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 250 °C com aumento de 500 vezes (E), 1000 vezes (F), 2500 vezes (G) e 5000 vezes (H). Setas indicam o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise

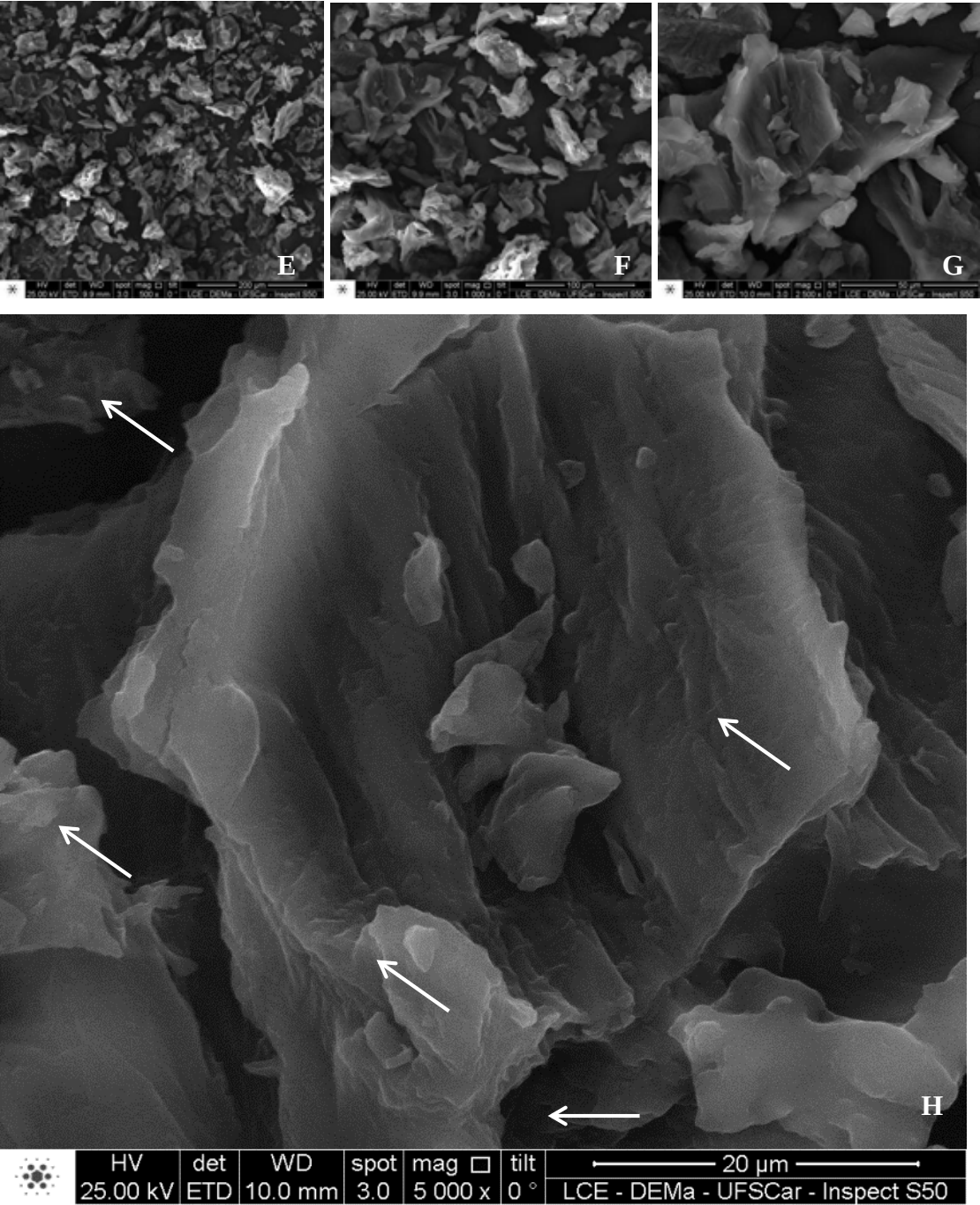


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 350 °C com aumento de 500 vezes (I), 1000 vezes (J), 2500 vezes (K) e 5000 vezes (L). Setas destacam regiões porosas, indicando o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise

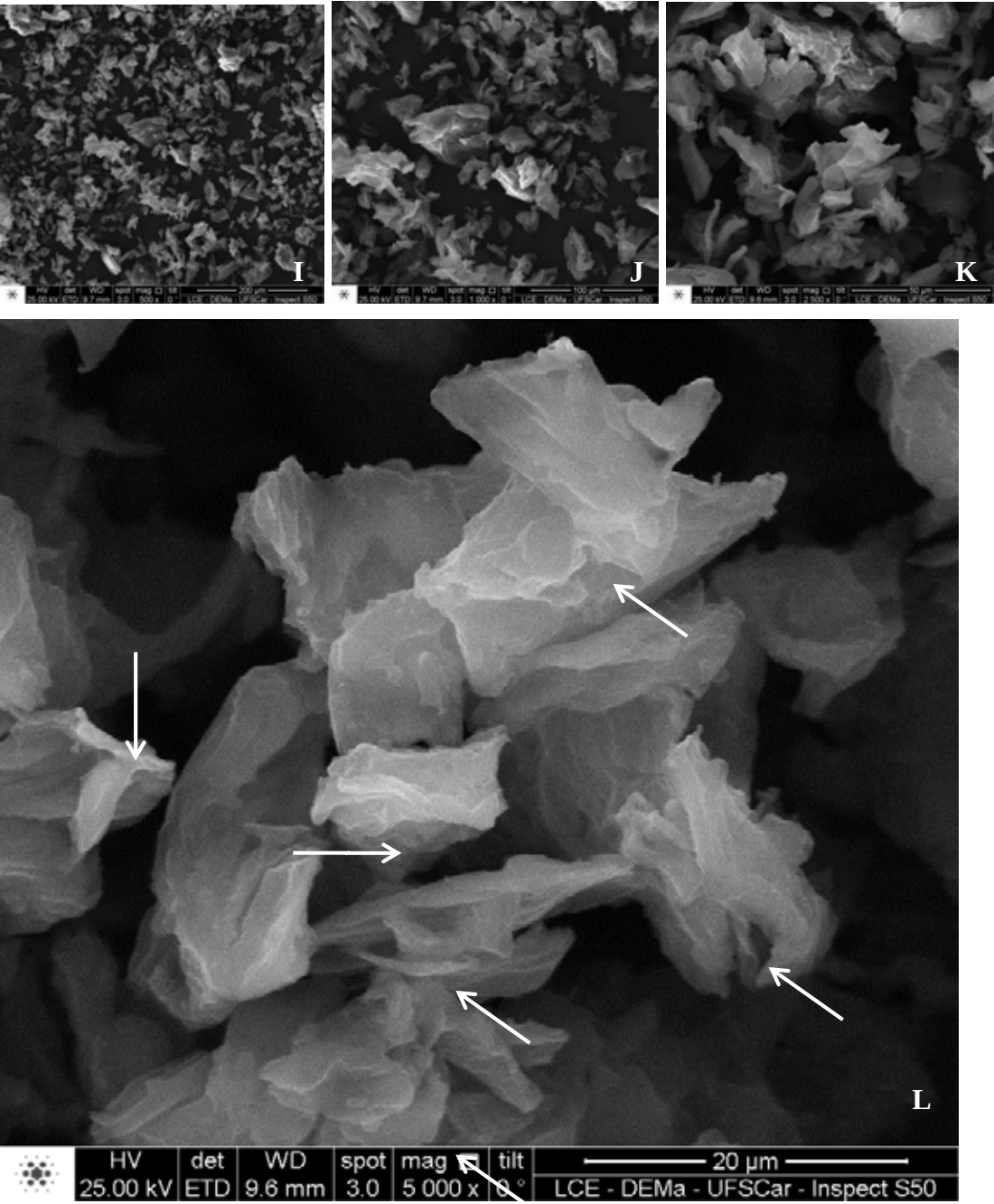
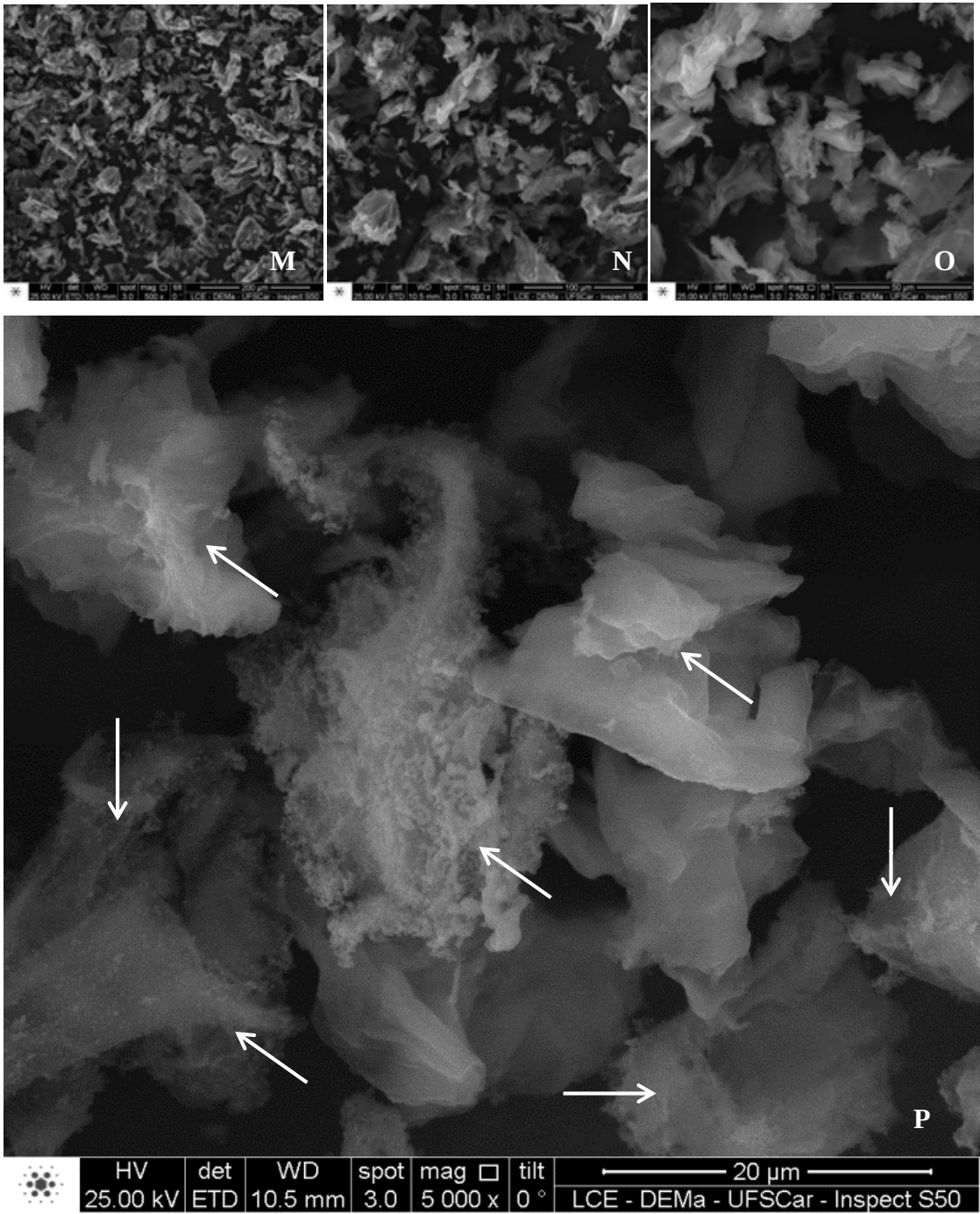


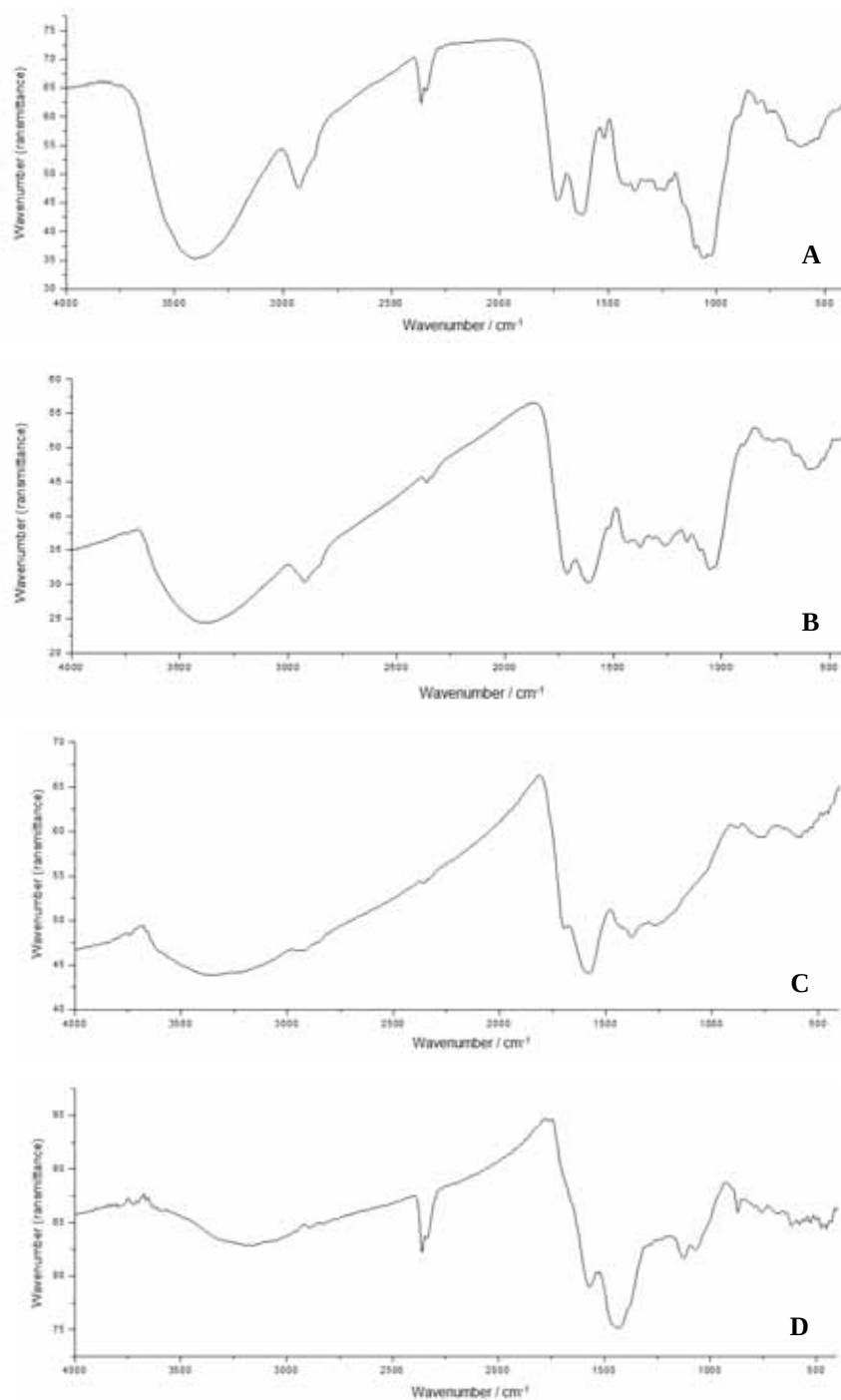
Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura da amostra pirolisada a 450 °C com aumento de 500 vezes (M), 1000 vezes (N), 2500 vezes (O) e 5000 vezes (P). Setas destacam regiões porosas, indicando o aumento da porosidade do material com o aumento da temperatura da pirólise

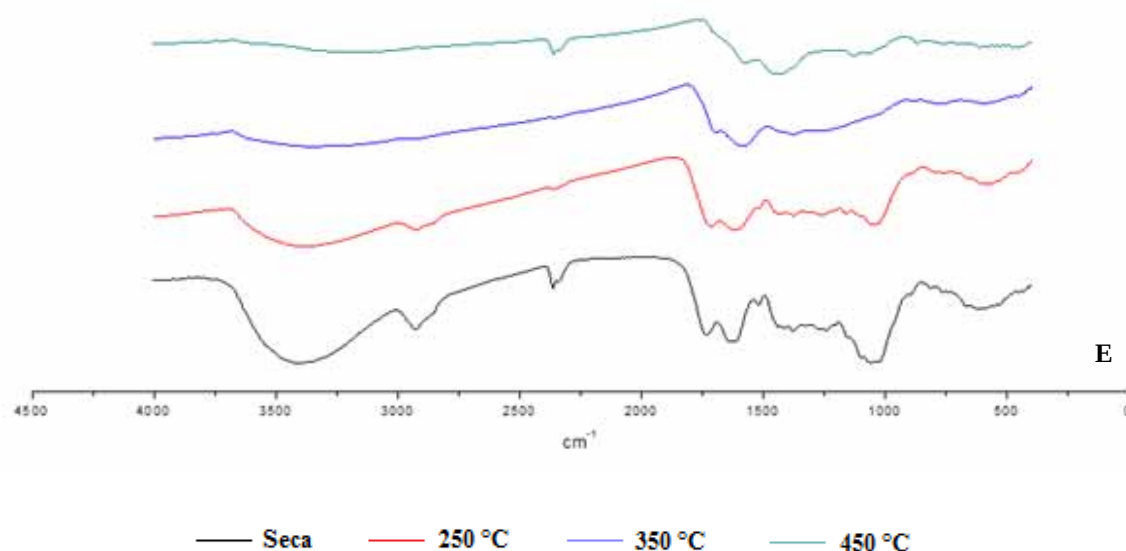


5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 7 mostra os difratogramas da casca seca de laranja e dos BC estudados.

Figura 7. Difratogramas da análise de FTIR da casca seca de laranja (A) e das pirólises de 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D). O difratograma E trás os espectros juntos para uma melhor visulização e interpretação dos resultados





Os espectros de FTIR mostrados pela casca seca mostram um grande número de picos, indicando um material de alta complexidade. A larga e extensa absorção da banda em torno de 3436 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento de grupos O-H devido a interação inter e intra molecular da ligação do H dos compostos poliméricos, associações macromoleculares, tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, como também em pectina, celulose e lignina (GNANASAMBANDAM e PROTOR, 2000), mostrando a presença de grupos hidróxido livres na superfície do adsorvente. Os picos a 2927 cm^{-1} são atribuídos as vibrações C-H de alongamento dos ácidos alifáticos (LI et al., 2007). Os picos observados a 2360 cm^{-1} , de acordo com Silverstein et al. (1991), são referentes ao gás carbônico presente no ar. Os picos observados a 1697 cm^{-1} podem ser atribuídos as vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos não iônicos ($-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$), característicos de ácidos carboxílicos ou seus ésteres (LI et al., 2007). Os picos de 1543 e 1382 cm^{-1} correspondem as vibrações assimétricas e simétricas de $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos iônicos ($-\text{COO}-$), respectivamente (FARINELLA et al., 2007). A vibração de grupos ácidos alifáticos no pico de 1193 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação de grupos $\text{C}=\text{O}$ e ao alongamento de formação de grupos $-\text{OH}$ de ácidos carboxílicos e fenóis (GUIBAVD et al., 2003). Os picos observados na região de 1095 cm^{-1} podem ser referentes a vibração de alongamento de $\text{C}-\text{OH}$ de álcoois e ácidos carboxílicos (GUIBAVD et al., 2003).

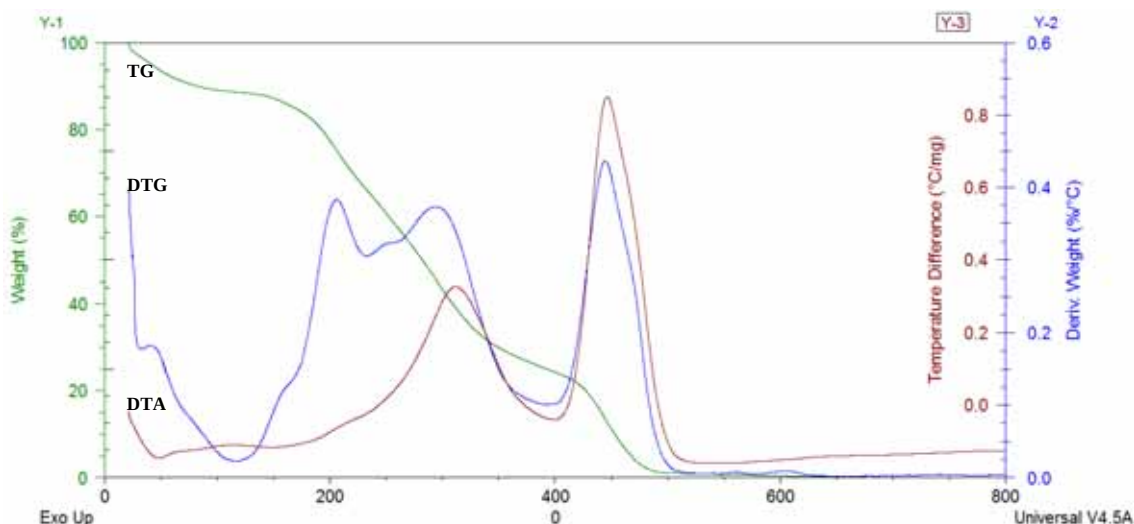
Os difratogramas dos BC de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram espectros semelhantes ao espectro da amostra seca, porém, observa-se que a intensidade dos picos

diminui gradativamente, isto devido a perda dos elementos voláteis consequente da pirólise.

5.2 Análise Térmica

Foram realizadas análises térmicas da amostra de casca seca de laranja a 110 °C em estufa e passantes em peneira ABNT nº. 200 em atmosfera inerte e oxidante, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min. As curvas resultantes estão expressas nas Figuras 8 e 9.

Figura 8. Curvas TG, DTG e DTA da casca seca de laranja com razão de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C em atmosfera oxidante (ar sintético)



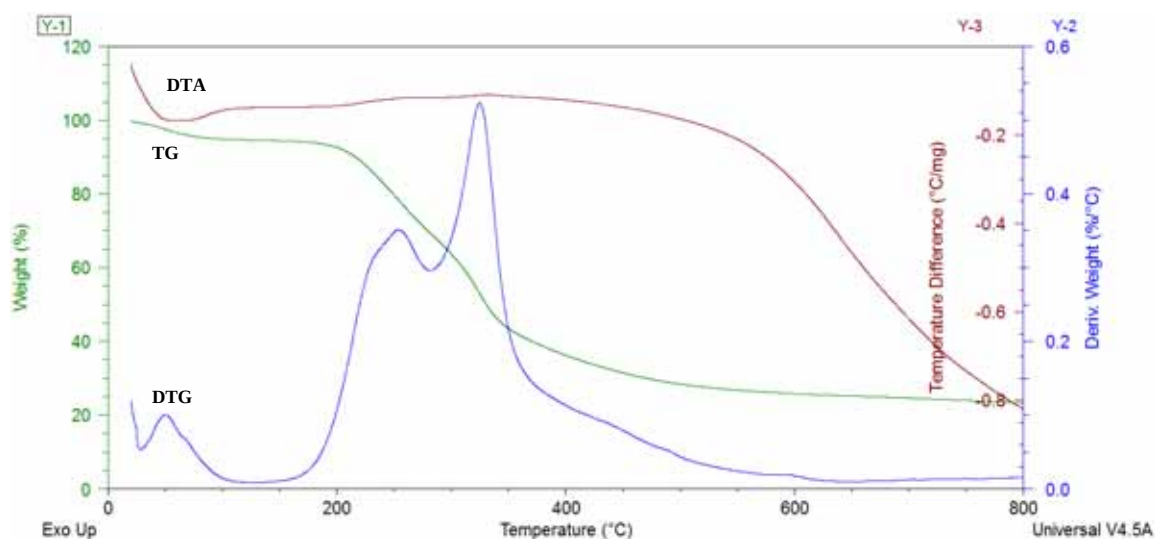
Na Figura 8 através da análise da curva termogravimétrica (TG) nota-se uma perda de massa de aproximadamente 10 % até a temperatura de 170 °C, tal fato é associado a perda de água ainda presente na amostra, evento caracterizado também pelo pico da derivada termogravimétrica (DTG), e por um pico endotérmico na curva de análise térmica diferencial (DTA). Seguem-se então três etapas facilmente identificadas de perda de massa: de 150°C a 350°C tem-se a perda de massa devido a decomposição de componentes orgânicos da amostra, compatível ao descrito por Orfão e Figueiredo (2001), que demonstraram que nas temperaturas abaixo de 230 °C prevalece a degradação da hemicelulose; na faixa entre 230 e 260 °C observa-se a decomposição da hemicelulose e da celulose; e entre 260 e 290 °C, tem-se o término da decomposição da hemicelulose.

Heikkinen et al. (2004) em um estudo da análise térmica de *Pinus* demonstrou através das curvas TG e DTG que a lignina e a hemicelulose iniciam sua decomposição em temperaturas mais baixas do que a celulose, porém, a lignina apresenta uma degradação lenta, com uma escala longa de temperatura, dessa forma, a terceira etapa de perda de massa se dá a partir de 350°C em diante, com a lenta degradação da lignina. O autor ainda cita que o principal pico da DTG obtido em amostras vegetais é devido às perdas dos componentes voláteis da celulose. Observa-se dois picos da DTG, o primeiro referente à degradação de hemicelulose e o segundo, mais intenso, a decomposição da celulose, onde, ao seu término, têm-se apenas 3 % da massa inicial, restando somente os componentes inorgânicos e menos voláteis da amostra.

A Figura 9 mostra a análise térmica da casca seca de laranja a 110 °C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma razão de aquecimento de 10 °/min. Até a temperatura de 150 °C observa-se a perda de água na amostra. Vê-se também a presença de um pico a 162 °C na curva DTG, sutil, mas que se deve à provável presença de álcoois na amostra. Entre 190 °C e 280 °C notam-se dois picos exotérmicos na curva DTA, observando-se a seguir outro pico a aproximadamente 350 °C, com efeitos sobrepostos há perda de massa até 580 °C, vistos na curva DTG.

Comparando as respectivas curvas TG das Figuras 8 e 9, a massa percentual residual após o término da última etapa de perda de massa, observada a aproximadamente a 800 °C, têm-se uma massa residual em nitrogênio de 20 % enquanto que em ar foi de 3 %. Isto é devido à presença de produto residual carbonoso decorrente da pirólise dos produtos orgânicos, presente a essa temperatura em atmosfera inerte (OTERO et al., 2003).

Figura 9. Curvas TG, DTG e DTA da casca de laranja seca, com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C em atmosfera de nitrogênio



5.2.1 Energia de ativação

As energias de ativação foram determinadas com base no método de Ozawa-Flynn-Wall. As curvas TG da biomassa em atmosfera oxidante e inerte em diferentes razões de aquecimento são mostradas na Figura 10. As Energias de ativação (E_a) determinadas estão dispostas na Tabela 5.

Figura 10. Curvas termogravimétricas da casca seca de laranja nas razões de aquecimento de 10 °C, 15 °C e 20 °C por minuto em atmosfera oxidante (A) e inerte (B)

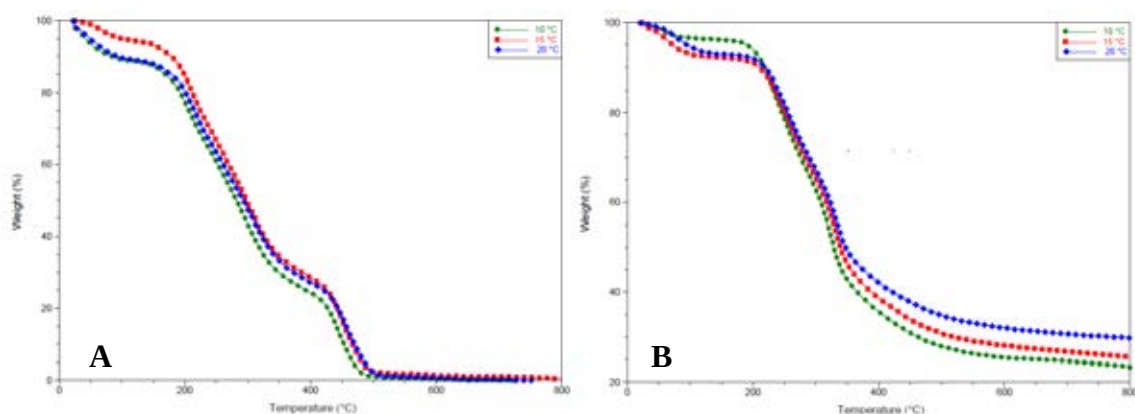
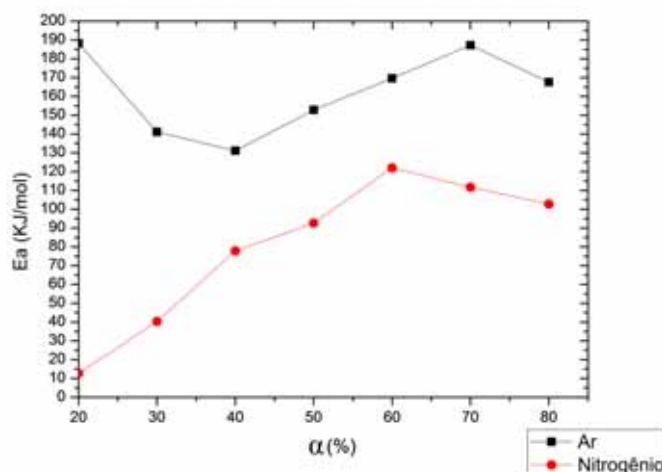


Tabela 5. Energias de ativação (kJ/mol) para os graus de conversão (α) entre 20-80 para a casca de laranja desidratada analisada sob atmosfera oxidante e inerte na razão de aquecimento de 15 °C.min⁻¹

α	Inerte	Oxidante
20	12,7	188,2
30	40,3	141,1
40	77,8	131,1
50	92,6	152,8
60	122	169,6
70	111,7	187,2
80	102,7	167,6

As alterações de E_a com o grau de conversão (α) da amostra nas diferentes atmosferas estão dispostas na Figura 11. Foram consideradas as conversões de massa entre 20 e 80% nesta análise (KIM et al., 2010).

Figura 11. Mudanças observadas na energia de ativação da casca seca de laranja analisadas sob atmosfera oxidante e inerte durante o processo de perda de massa



O processo global de decomposição da amostra nas duas atmosferas apresentou diferentes estágios, onde cada etapa contribuiu parcialmente e individualmente para o mecanismo como um todo.

A E_a encontrada para a casca seca de laranja analisada sob atmosfera oxidante é claramente mais elevada do que a E_a observada sob atmosfera inerte. Isso se dá devido a presença de alguns elementos minerais presentes na casca seca, principalmente metais alcalinos e alcalinos terrosos, assim como outros elementos como, por exemplo, Na, K,

Li, Mg, Ca e P que agem como uma barreira para energia de ativação e consequentemente nos efeitos de combustão (MCKENDRY, 2002).

A E_a é um obstáculo que deve ser superado antes que uma reação química seja gerada, ela determina a reatividade e a sensibilidade da reação. Dessa forma, valores elevados de E_a significam maior dificuldade para que a reação ocorra. É provável que minerais presentes nesta biomassa seca tenham atuado como uma barreira para impedir a difusão do calor e a liberação de voláteis degradados no processo de carbonização e de combustão, causando um aumento nas energias de ativação, principalmente as realizadas em atmosfera oxidante.

Nas taxas de conversão de 50%-80% encontrou-se os valores de $92,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $102,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para corridas em atmosfera de nitrogênio e de $152,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $167,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para corridas em atmosfera de ar. As E_a em atmosfera de ar apresentaram valores mais elevados, quando se considerou o mesmo grau de conversão, isso ocorreu devido a taxa de perda de massa Y_m ser mais elevada em ar ($7,113\%.\text{°C}^{-1}$) ao se comparar com a taxa para a corrida em nitrogênio ($0,4819\%.\text{°C}^{-1}$), apresentando feitos térmicos mais acentuados já ao início do processo.

Na Figura 11 pode-se perceber uma similaridade no perfil das curvas, provavelmente isto ocorreu de a composição ser parecida entre as amostras testadas já que foram preparadas da mesma maneira, e retiradas do mesmo lote. Porém, é importante notar que são efeitos diferentes de pirólise e combustão ocorrendo. Com excessão do grau de conversão a 20%, o qual apresentou uma E_a de $188,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, isso ocorreu provavelmente, porque a esta temperatura em atmosfera de ar já há a formação de óxidos e carbonatos. As de conversão de 30% a 50% apresentaram um aumento nas suas respectivas E_a , em termos de valores variaram de $141,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $152,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para corridas em ar e de $40,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $92,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para corridas realizadas em nitrogênio, isso se deve a composição da amostra que contém celulose, estágio característico para produtos desta natureza.

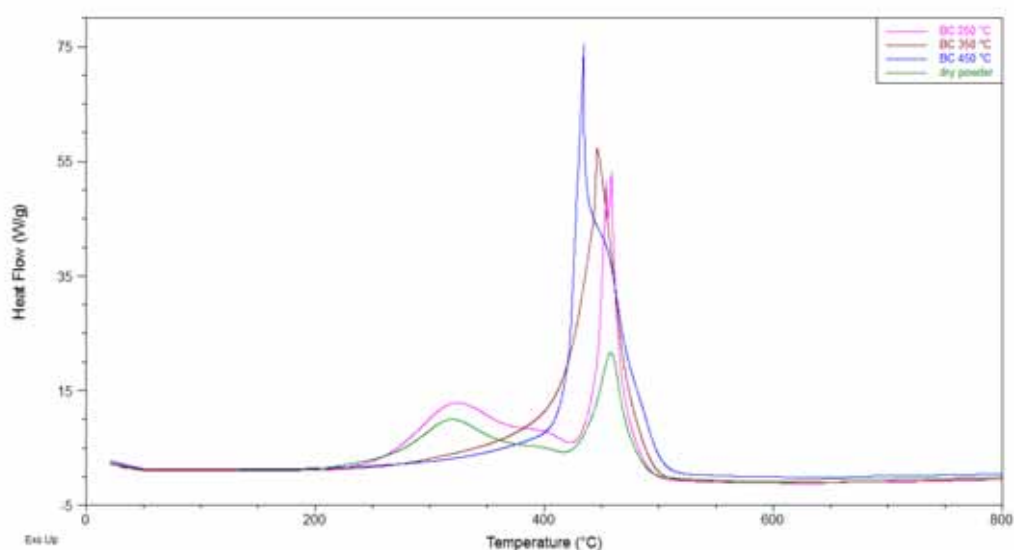
5.2.2 Poder calorífico inferior

Baseado nas curvas DSC (Figura 12) o poder calorífico inferior foi calculado (Tabela 6). Observou-se que com o aumento da temperatura de pirólise houve o aumento do poder calorífico inferior e a diminuição da temperatura do pico. Esse fato pode ser devido a acentuada presença de compostos orgânicos voláteis no pó seco do que nas pirólises, o que pode ter dificultado a queima.

Tabela 6. Poder calorífico inferior e a temperatura do pico das amostras

Amostras	Poder calorífico inferior (kcal.Kg ⁻¹)	Temperatura do pico (°C)
Seca	2596.49	458.49
250 °C	3984.36	458.88
350 °C	4483.40	446.41
450 °C	4613.41	434.68

Figura 12. Curvas DSC da casca seca de laranja e dos biocarvões produzidos em atmosfera oxidante na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹



5.3 Estudos de Adsorção

Inorgânicos

5.3.1 Zinco

5.3.1.1 Porcentagem de remoção

A Figura 13 e a Tabela 7 são relativas as porcentagens de adsorção do metal Zinco (Zn) pela amostra seca de casca de laranja e pelos diferentes BC no decorrer de 90 minutos em concentrações variando de 2,0 a 4,0 mg.L⁻¹.

Figura 13. Porcentagens de remoção do Zn nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

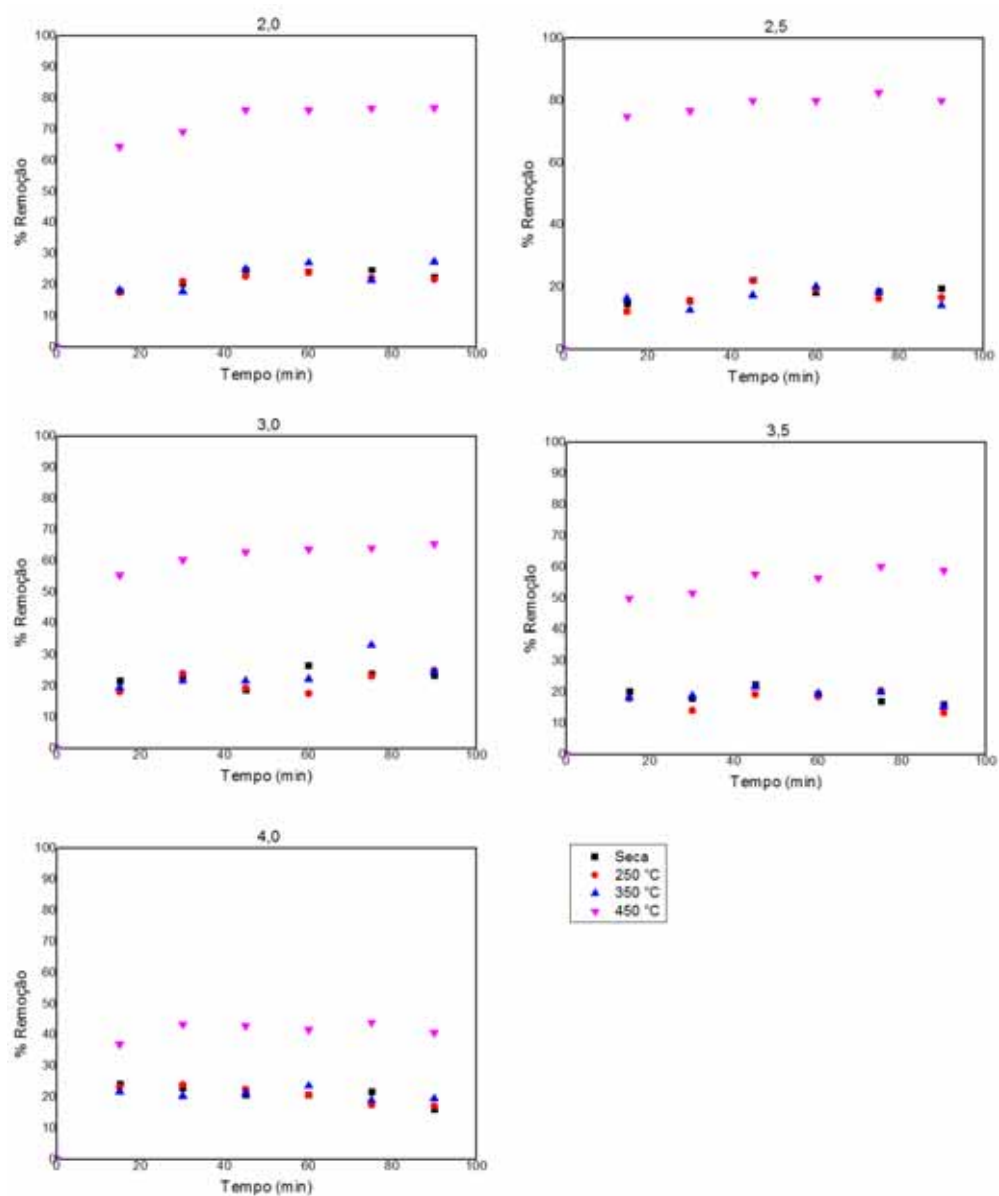


Tabela 7. Porcentagens de remoção do Zn pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	17,82	20,62	24,93	24,47	24,96	22,66
	250°C	0	17,63	21,26	22,88	24,08	22,30	21,93
	350°C	0	18,40	17,95	25,18	27,13	21,64	27,58
	450°C	0	64,45	69,28	76,30	76,25	76,72	76,94
2,5	Seca	0	14,78	15,82	22,43	18,36	18,80	19,70
	250°C	0	12,27	15,81	22,24	19,47	16,44	16,76
	350°C	0	16,40	12,68	17,53	20,30	18,60	14,16
	450°C	0	74,85	76,65	80,05	79,93	82,54	80,06
3,0	Seca	0	21,8	23,36	18,95	26,87	24,16	23,63
	250°C	0	18,30	24,20	19,49	17,81	23,30	25,18
	350°C	0	19,75	21,76	21,74	22,37	33,23	24,73
	450°C	0	55,44	60,40	62,89	63,76	64,10	65,56
3,5	Seca	0	20,37	18,27	22,69	19,33	17,20	16,31
	250°C	0	18,12	14,26	19,34	18,71	20,67	13,48
	350°C	0	18,37	18,92	21,89	19,72	20,15	15,61
	450°C	0	49,97	51,61	57,79	56,59	60,12	58,90
4,0	Seca	0	24,44	23,14	20,82	20,80	21,99	16,15
	250°C	0	23,29	24,10	22,54	20,78	17,62	17,17
	350°C	0	21,90	20,46	21,31	23,64	19,03	19,64
	450°C	0	37,07	43,50	43,02	41,77	44,10	40,74

Observa-se que as curvas nas diferentes concentrações apresentaram perfis semelhantes, com a maior porcentagem de adsorção tendo ocorrido nos 15 primeiros minutos do experimento, caracterizando uma rápida adsorção do Zn, assim como para o observado para bentonitas naturais (SEN e GOMEZ, 2011). Nota-se uma pequena oscilação de aumento e diminuição da porcentagem de remoção do contaminante no decorrer do tempo, principalmente na amostra seca e nos BC de 250 °C e 350 °C, tal fato pode ser devido a dessorção do metal presente na composição química do material adsorvente ou a um equilíbrio entre o material adsorvente e o contaminante e as condições de operação (BANDYOPADHYAY e BISWAS, 1998). Este efeito é denominado "efeito de concentração de sólidos", superlotação de partículas, por Mehrotra et al. (1999).

O BC de 450 °C apresentou os resultados mais eficientes de remoção, tendo chegado a 80% na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ enquanto que a casca seca da laranja e os outros BC apresentaram resultados próximos, com o máximo de apenas 27% de remoção

pelo BC de 350°C na concentração mais baixa. Isso ocorre, pois devido a pirólise, a perda de massa do carvão de 450 °C apresentou em relação ao pó de casca de laranja foi superior aos valores verificados para as pirólises de 250 °C e 350 °C. Portanto, o biocarvão obtido através da casca da laranja, quando pirolisado a uma temperatura mais alta, ficou mais reativo, provavelmente devido a decomposição de elementos mais voláteis. Isso também proporcionou uma maior área superficial desse BC e, como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for sua superfície, maior será sua eficiência de remoção (MASEL, 1996; BRUCH, et al., 1997).

O BC de 450 °C proveniente de cascas de laranja foi o material que obteve maior eficiência para as soluções e parâmetros estudados, contudo, vale lembrar que é extremamente difícil estabelecer comparações e correlações de diferentes materiais em processos adsorptivos, visto que a capacidade de um adsorvente em reter determinado adsorbato é altamente dependente de diferentes parâmetros como, por exemplo, área da superfície, estrutura dos poros, grupos funcionais de sua estrutura e condições experimentais (FERRO, et al. 1988; BOUDRAHEM, et al., 2011). Depci et al. (2012) demonstraram que polpa de maçã tratada com $ZnCl_2$ pode ser utilizada como material adsorvente para a remoção de Zn de meio aquoso, indicando o pH 5 como o ideal para este procedimento. Ramos et al. (2002) comparam a eficiência de remoção de diferentes carvões ativados comerciais para este contaminante, tendo sido encontrado a máxima adsorção em pH 7. Bentonitas naturais também se mostram eficiente na remoção do Zn, sendo a adsorção por este adsorvente altamente dependente do pH da solução (SEN e GOMEZ, 2011).

Para um melhor entendimento do processo de adsorção é imprescindível compreender o seu mecanismo de atuação, ou seja, o comportamento do sistema, o qual é normalmente controlado por diferentes processos de difusão. Materiais adsorventes que apresentam uma estrutura altamente porosa, caracterizados com uma grande área superficial e estrutura interna altamente desenvolvida, características estas observadas nos materiais adsorventes estudados neste trabalho, resultam em difusão intrapartícula (HO E MCKAY, 1998). A teoria da difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1998; FEBRIANTO, 2009), demonstrada pela Equação 10.

$$q_t = k_1 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

Onde k_i ($\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é o valor da intersecção da reta com o eixo q_t (KANNAN e SUNDARAM, 2001).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção a curva $q_t \times t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear o qual permitiria calcular o valor de k_i através da inclinação da reta (ÖZCAN et al., 2004). Porém, as curvas usualmente obtidas apresentam multilinearidade, o que insinua a ocorrência de diferentes etapas de difusão (JUANG et al., 2002; SUN e YANG, 2003):

- (1) A primeira etapa caracteriza-se como adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea;
- (2) A segunda etapa é a fase de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada;
- (3) E por fim, a terceira etapa, que se caracteriza como a fase de equilíbrio final, onde há a diminuição da difusão intrapartícula devido a baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios ativos de adsorção disponíveis.

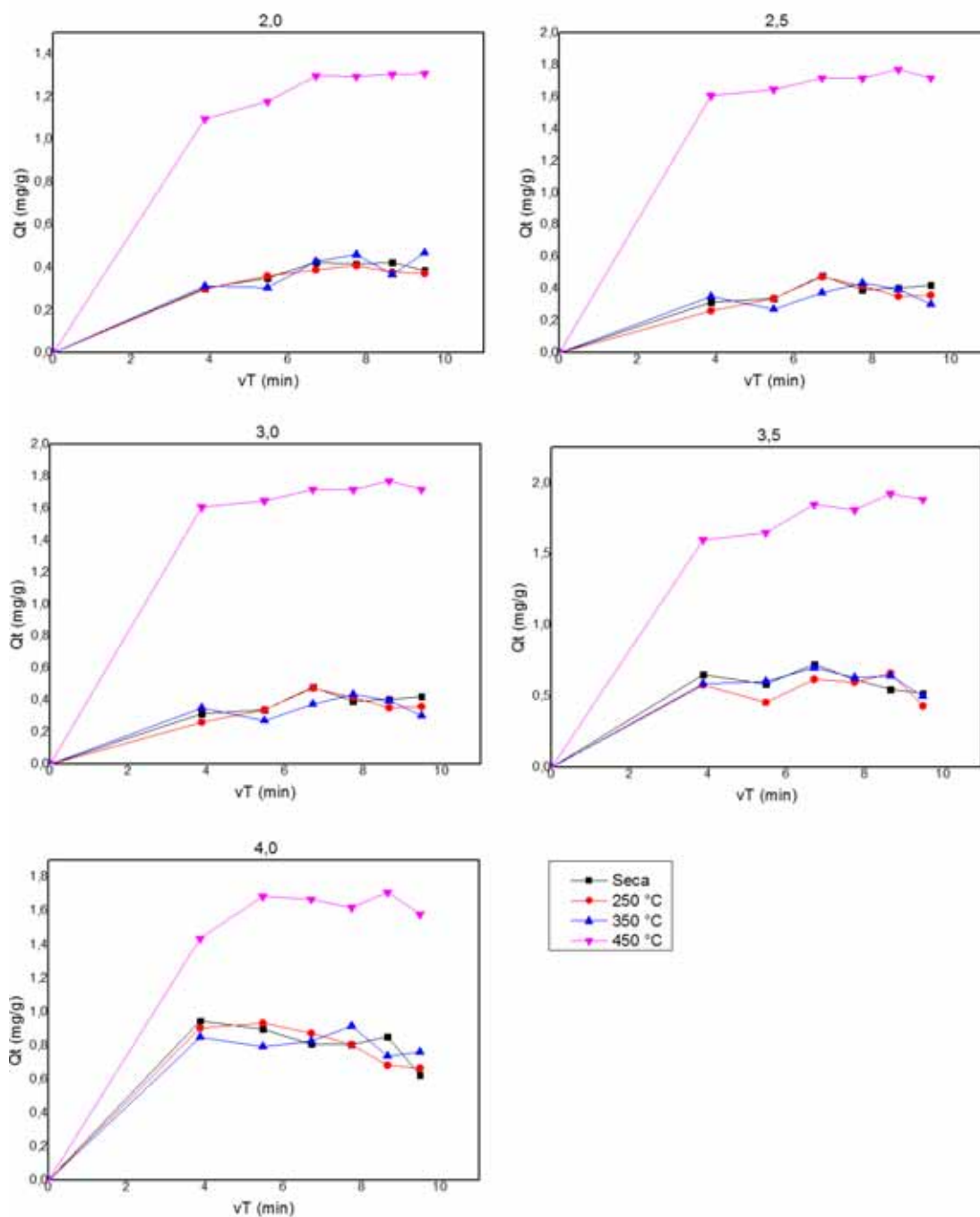
Dessa forma, curvas não lineares demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (HO e MCKAY, 1998; FEBRIANTO, 2009).

A remoção do contaminante Zn pela casca seca de laranja e pelos diferentes BC demonstrou ser rápida no início do período de contato entre o contaminante e os adsorventes, tornando-se lento até estagnar-se com o aumento do tempo de contato. Dessa forma, pode-se considerar que o mecanismo de remoção do contaminante Zn por adsorção segue as seguintes etapas (AB DEI-LATIF et al., 2010):

- (1) Migração do metal a partir do volume da solução para a superfície do adsorvente;
- (2) Difusão do contaminante através da camada limite para a superfície do adsorvente;
- (3) Adsorção do metal em um sítio ativo da superfície do adsorvente;
- (4) Difusão intrapartícula do contaminante para o interior da estrutura dos poros do material adsorvente.

A Figura 14 traz as curvas de difusão intrapartícula do contaminante Zn para os diferentes adsorventes nas concentrações estudadas.

Figura 14. Efeito do tempo de contato na adsorção do Zn para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



Observa-se que as curvas não são lineares no decorrer do tempo, podendo ser separadas em duas ou três regiões lineares diferentes, insinuando múltiplas fases de adsorção. Nota-se também que nenhuma curva intercepta a origem, indicando que a difusão intrapartícula está envolvida no processo adsorptivo, porém, não é a única força atuante na velocidade do processo. Além disso, outros mecanismos como troca iônica ou

complexação podem também estar atuando no controle da adsorção (ÖZCAN et al., 2005). Tal fato foi observado também por Sen e Gomez (2011) para a remoção de Zn por bentonitas naturais, onde a difusão intrapartícula também se mostrou presente e não sendo a única força atuante no processo.

5.3.1.2 Isotermas de adsorção

A partir dos dados experimentais obtidos foi possível a construção das isotermas de adsorção as quais se caracterizam como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas adsorventes a uma dada temperatura (MCCABE et al., 1993). As isotermas estão representadas na Figura 15, que trás também as isotermas de Langmuir e Freundlich. A equação da reta do ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich permitiu a determinação de seus parâmetros, dispostos na Tabela 8.

Figura 15. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Zn

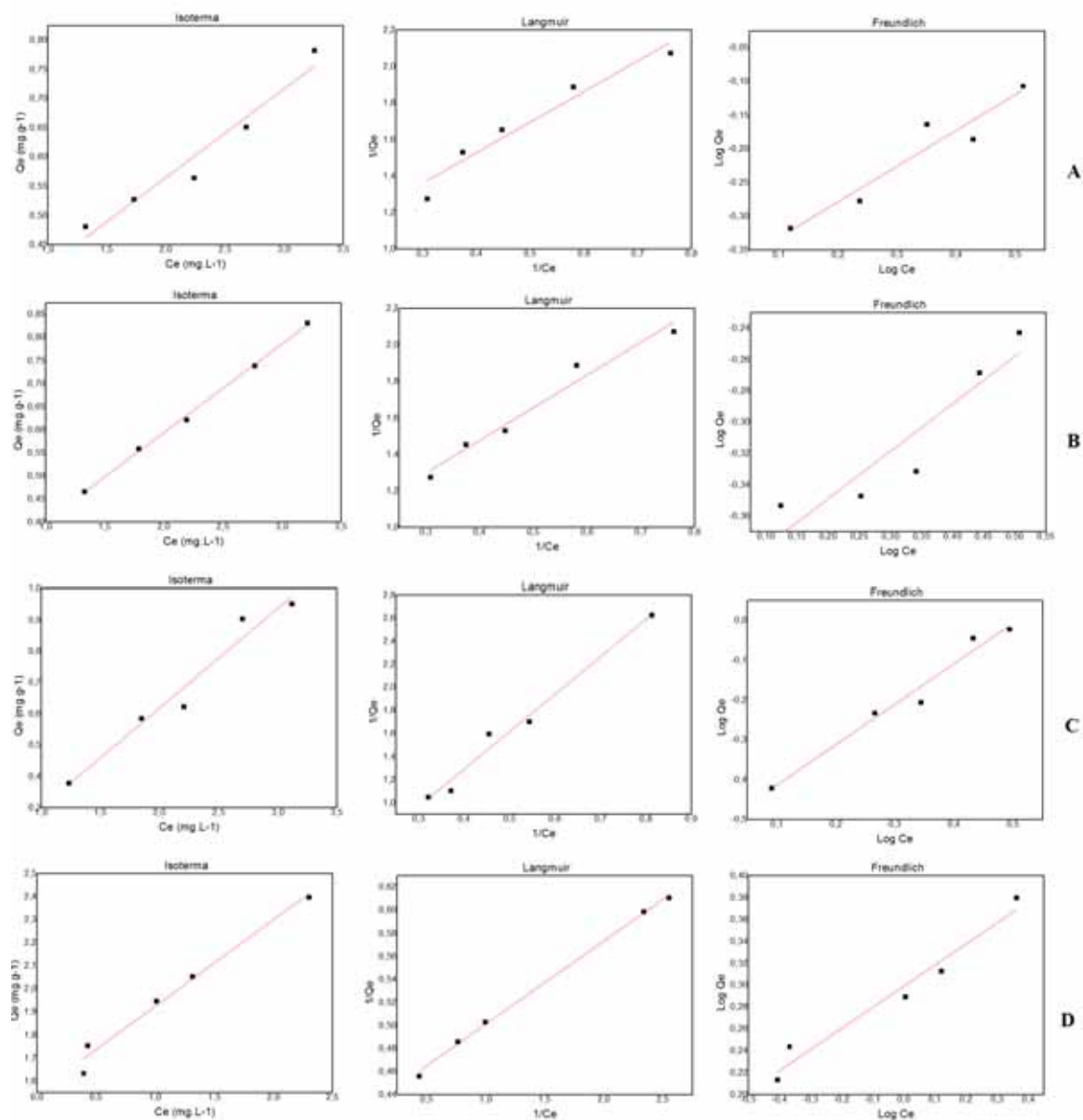


Tabela 8. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Zn adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH		
		R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F
Pó seco		0,93	2,217	0,507	0,430	0,92	-0,430	1,813
250 °C		0,99	2,776	0,498	0,419	0,95	-0,490	1,711
350 °C		0,95	2,528	0,438	0,334	0,97	-0,445	1,858
450 °C		0,97	3,961	0,5128	0,329	0,99	-0,390	1,918

Os R^2 obtidos das isotermas de adsorção nos mostram que os resultados referentes ao BC de 250 °C se ajustaram melhor, com um valor muito próximo de 1.

Analisando os resultados referentes ao modelo de Langmuir é possível observar que todos eles apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, indicando que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

A constante q_m aponta a capacidade máxima de adsorção em monocamada, sendo o BC de 450 °C a ter apresentado os melhores resultados. Essa constante quando comparada as constantes obtidas na literatura de diferentes materiais testados para a remoção deste contaminante, não encontra-se dentro de uma faixa ideal. Carvão ativado comercial (RAMOS et al., 2002), polpa de maçã quimicamente tratada (DEPCI et al., 2012) e bentonitas naturais (KAYA e ÖREN, 2005; SEN e GOMEZ, 2011) apresentaram maiores capacidades máximas de adsorção para este contaminante.

O parâmetro K_a indica a força de interação entre o material adsorvente e a solução do contaminante. De acordo com os valores observados, o BC de 450 °C foi o qual apresentou o maior valor. De forma análoga, o parâmetro K_f de Freundlich, que também indica força de interação, mostra que os valores encontrados para o BC de 450 °C apresentou os maiores resultados.

Dessa forma, atrelado aos resultados de porcentagem de remoção obtidos, fortalece-se a sugestão da maior eficiência adsorptiva do BC de 450 °C frente aos demais materiais produzidos.

O parâmetro n_f de Freundlich está relacionado a intensidade de interação entre o sorvente e o sorbato. O fator $1/n_f$ mensura o desvio da linearização da adsorção, onde foi verificado que para todas as soluções o valor encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsorptivo é favoravelmente físico, resultados coerentes, visto que na maioria dos processos de separação por adsorção ocorre adsorção física (RUTHVEN, 1984).

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes considerando os valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação R^2 e valores dentro do intervalo entre 0 e 1 para o fator de separação R_L .

5.3.1.3 Balanço energético

A fim de verificar o efeito da temperatura na adsorção do contaminante Zn os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram calculados. Os parâmetros termodinâmicos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Zn pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	0,312	-2637,15	-37,10	-0,24
		292,15	0,296	-3042,14		
		393,15	0,264	-3587,34		
	250 °C	273,15	0,319	-2652,4	-36,96	-0,26
		292,15	0,285	-3146,61		
		393,15	0,263	-3608,82		
	350 °C	273,15	0,417	-2019,24	-39,75	-0,60
		292,15	0,383	-2391,92		
		393,15	0,346	-2890,48		
	450 °C	273,15	3,537	-2868,978	-32,48	-2,52
		292,15	3,331	-2987,284		
		393,15	3,034	-2984,693		
2,5	Seca	273,15	0,255	-3099,94	-26,74	-2,53
		292,15	0,248	-3482,68		
		393,15	0,221	-4003,14		
	250 °C	273,15	0,222	-3423,65	-30,57	-8,79
		292,15	0,207	-3971,63		
		393,15	0,193	-4441,45		
	350 °C	273,15	0,174	-3958,34	-14,77	-1,65
		292,15	0,164	-4466,48		
		393,15	0,162	-4873,77		
	450 °C	273,15	4,315	-3320,554	-25,96	-2,55
		292,15	4,019	-3445,858		
		393,15	3,818	-3597,527		
3,0	Seca	273,15	0,321	-2520,61	-30,91	-7,23
		292,15	0,308	-2906,49		
		393,15	0,295	-3238,41		
	250 °C	273,15	0,366	-2278,58	-29, 53	-2,58
		292,15	0,337	-2698,73		
		393,15	0,312	-3089,57		
	350 °C	273,15	0,345	-2392,46	-18,88	-6,90
		292,15	0,328	-2757,84		
		393,15	0,319	-3072,09		
	450 °C	273,15	1,933	-1498,38	-7,84	-1,03
		292,15	1,904	-1596,77		
		393,15	1,868	-1673,63		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
3,5	Seca	273,15	0,211	-3490,93	-31,57	-8,84
		292,15	0,194	-4052,48		
		393,15	0,183	-4533,73		
	250 °C	273,15	0,165	-4079,53	-27,23	-1,31
		292,15	0,159	-4607,02		
		393,15	0,142	-5171,43		
	350 °C	273,15	0,194	-3712,55	-35,75	-0,84
		292,15	0,187	-4182,83		
		393,15	0,163	-4840,96		
	450 °C	273,15	1,523	-955,76	-28,28	-13,81
		292,15	1,430	-892,28		
		393,15	1,331	-772,79		
4,0	Seca	273,15	0,212	-3515,51	-31,94	-0,88
		292,15	0,193	-4082,08		
		393,15	0,180	-4567,56		
	250 °C	273,15	0,217	-3465,42	-20,45	-1,20
		292,15	0,205	-3899,31		
		393,15	0,199	-4359,03		
	350 °C	273,15	0,254	-3108,35	-26,84	-8,08
		292,15	0,246	-3492,23		
		393,15	0,229	-4014,4		
	450 °C	273,15	0,707	-785,42	-18,95	-1,75
		292,15	0,681	-928,37		
		393,15	0,642	-1167,24		

O coeficiente K_d representa a relação da concentração do contaminante adsorvido nas partículas do adsorbato com a concentração do contaminante em solução, determinado a partir da mistura da solução aquosa do contaminante com as amostras, após atingir o equilíbrio (GORING, 1962; BRIGGS, 1981).

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto no adsorvente}}{\text{Concentração do composto na solução}} \quad (11)$$

Quanto menor o valor de K_d, maior a proporção do composto na solução e, portanto, maior a sua possibilidade de degradação e lixiviação (SCHWARZENBACH et al., 1993). O BC de 450 °C apresentou os maiores valores de K_d, indicando baixa concentração do metal em solução, fortalecendo a hipótese de que este BC possui maior capacidade de adsorção.

Valores negativos de ΔH indicam um processo de adsorção com liberação de energia, os resultados obtidos indicam que nas diferentes temperaturas a adsorção do Zn pela biomassa seca e pelos biocarvões é exotérmico. Quando este valor é inferior a 40

kJ/mol o processo é de natureza física, ou seja, com ligações fracas e reversíveis. Todos os valores obtidos encontram-se abaixo desse valor, fortalecendo os resultados anteriormente obtidos da ocorrência de fisissorção.

A entropia está relacionada as variações de ordem e desordem de um sistema, quanto maior for a randomicidade, a aleatoriedade, do sistema maior será sua entropia. Valores negativos de ΔS indicam um aumento da parcimônia na interface entre o sólido e a solução.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) determina a espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a determinada temperatura se $\Delta G < 0$. Para todas as temperaturas estudadas os valores encontrados de ΔG indicam a espontaneidade do sistema. Observa-se também que esta diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que temperaturas mais elevadas favorecem o processo de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo adsorptivo exotérmico, factível e termodinamicamente favorável.

5.3.2 Cádmio

5.3.2.1 Porcentagem de remoção

Os resultados dos ensaios de adsorção com o contaminante Cádmio (Cd) estão representados na Figura 16 e na Tabela 10.

Figura 16. Porcentagens de remoção do Cd nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

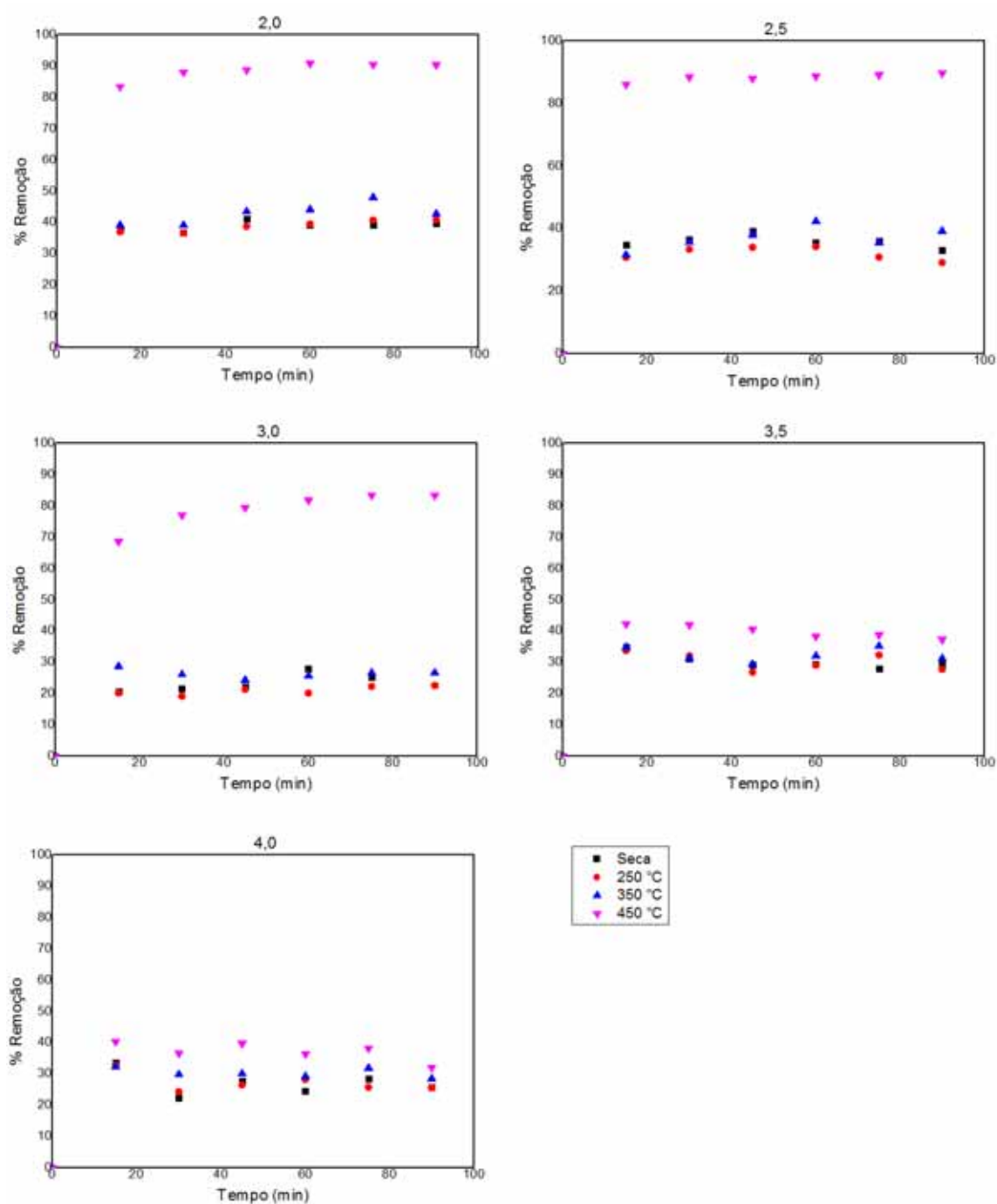


Tabela 10. Porcentagens de remoção do Cd pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração mg.L ⁻¹	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	37,64	36,91	41,27	39,31	39,20	39,76
	250 °C	0	37,07	36,72	38,73	39,47	40,78	40,87
	350 °C	0	39,21	39,18	43,54	44,11	48,05	42,76
	450 °C	0	83,45	88,06	88,76	90,92	90,56	90,38
2,5	Seca	0	34,80	36,55	39,14	35,51	36,12	33,15
	250 °C	0	30,87	33,47	34,01	34,32	30,90	29,18
	350 °C	0	31,65	35,70	38,11	42,37	35,55	39,23
	450 °C	0	86,07	88,46	87,91	88,71	89,13	89,69
3,0	Seca	0	20,74	21,60	22,18	27,98	25,39	22,78
	250 °C	0	20,23	19,17	21,36	20,21	22,34	22,54
	350 °C	0	28,73	26,08	24,36	25,79	26,66	26,73
	450 °C	0	68,63	77,09	79,45	81,76	83,48	83,37
3,5	Seca	0	34,99	31,27	29,21	29,42	28,03	29,53
	250 °C	0	33,76	32,02	26,84	29,16	32,32	27,83
	350 °C	0	34,91	31,43	29,36	32,11	35,20	31,29
	450 °C	0	42,31	42,05	40,61	38,34	38,83	37,35
4,0	Seca	0	33,65	22,30	27,77	24,60	28,58	25,69
	250 °C	0	32,95	24,28	26,53	28,25	25,81	25,60
	350 °C	0	32,25	29,85	30,09	29,23	31,95	28,51
	450 °C	0	40,34	36,65	39,74	36,46	38,22	32,06

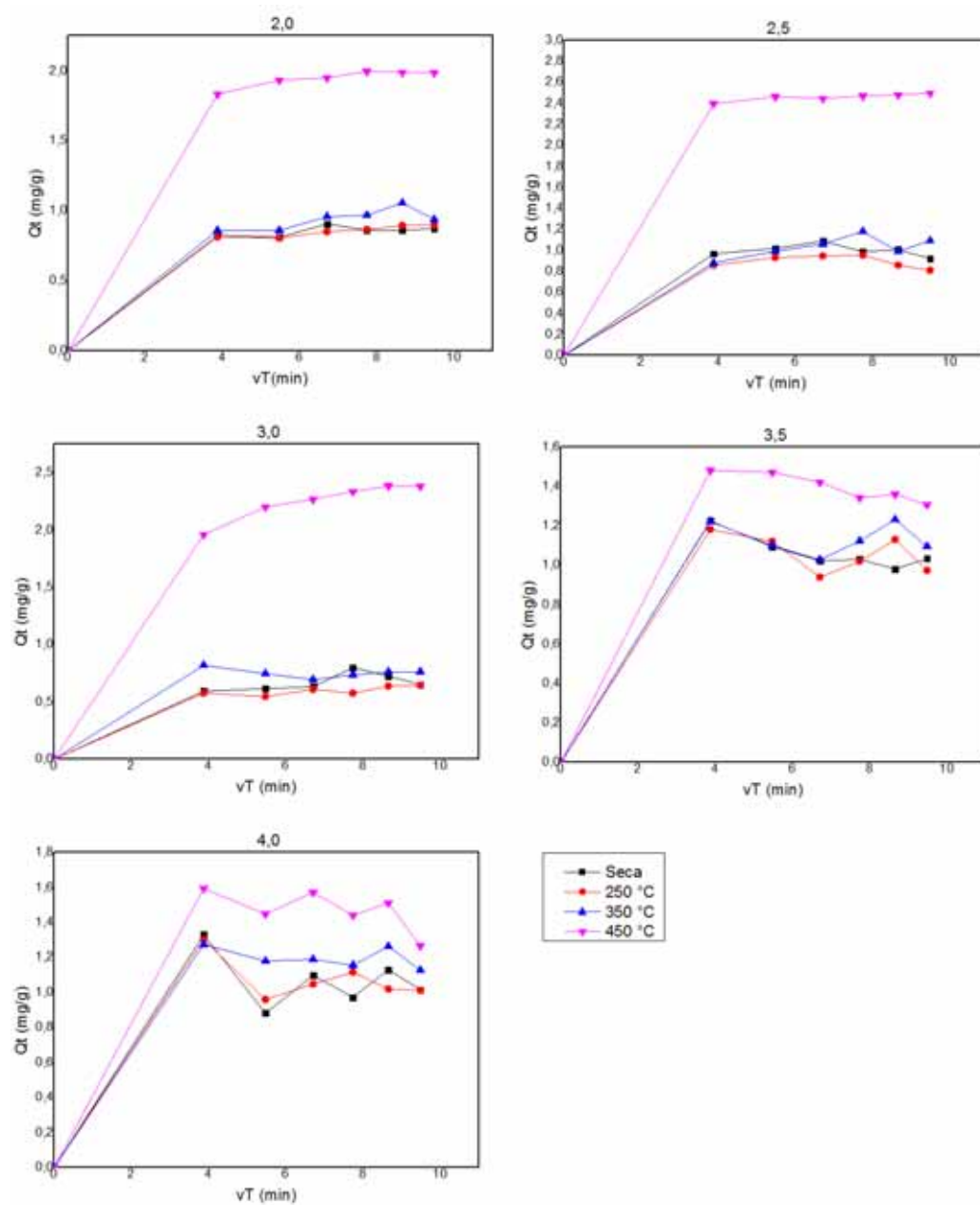
Os resultados para o Cd mostram curvas com um perfil semelhante dos diferentes materiais adsorventes até a concentração de 3 mg.L⁻¹, onde a maior remoção ocorreu nos primeiros 15 minutos e, após esse período, nota-se oscilações suaves nas porcentagens obtidas para a amostra seca e os diferentes BC. O BC de 450 °C apresentou os melhores resultados, tendo alcançado aproximadamente 90% de remoção na concentração mais baixa, enquanto que os outros adsorventes obtiveram baixas remoções, sendo o máximo de 42% para o BC de 350 °C na menor concentração.

A partir da concentração de 3,5 mg.L⁻¹ observou-se outro comportamento do processo de adsorção, sendo este perfil semelhante ao encontrado na concentração de 4 mg.L⁻¹. O BC de 450 °C ainda apresentou os melhores resultados, porém sua capacidade de adsorção foi reduzida a apenas ao máximo de 37%, enquanto que a amostra seca e os outros BC mantiveram o mesmo padrão observado nas concentrações mais baixas. Isso provavelmente devido ao efeito de superlotação de partículas.

Devido a grande toxicidade do Cd e da sua presença marcante como poluente em resíduos, há um significativo número de estudos preocupados com a produção de adsorventes eficientes para sua remoção, sendo marcante a utilização de matérias-primas naturais, como turfa (MCKAY e PORTER, 1997; BROWN et al., 2001), bagaço de cana-de-açúcar (PETERLENE et al., 1999; GUPTA et al., 2003), espiga de milho (SHEN e DUVNJAK, 2005), cascas de arroz (AJMAL et al., 2003) e de coco (HO e OFOMAJA, 2006). Porém, esses materiais apresentaram baixa capacidade de remoção, assim como o encontrado para a casca de laranja e suas pirólises. Dessa forma, esses materiais não são recomendados para a remoção deste contaminante.

A remoção do contaminante Cd pelos materiais foi inicialmente rápida, tornando-se lenta no decorrer do experimento até estagnar-se com o aumento do tempo de contato. Dessa forma, pode-se supor que o comportamento deste contaminante é similar ao descrito pelo contaminante Zn no parâmetro cinético de difusão intrapartícula. As curvas de difusão intrapartícula para o Cd encontram-se na Figura 17.

Figura 17. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cd para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.2.2 Isotermas de adsorção

A Figura 18 trás as isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich obtidas para o Cd construídas a partir de dados experimentais.

Figura 18. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Cd

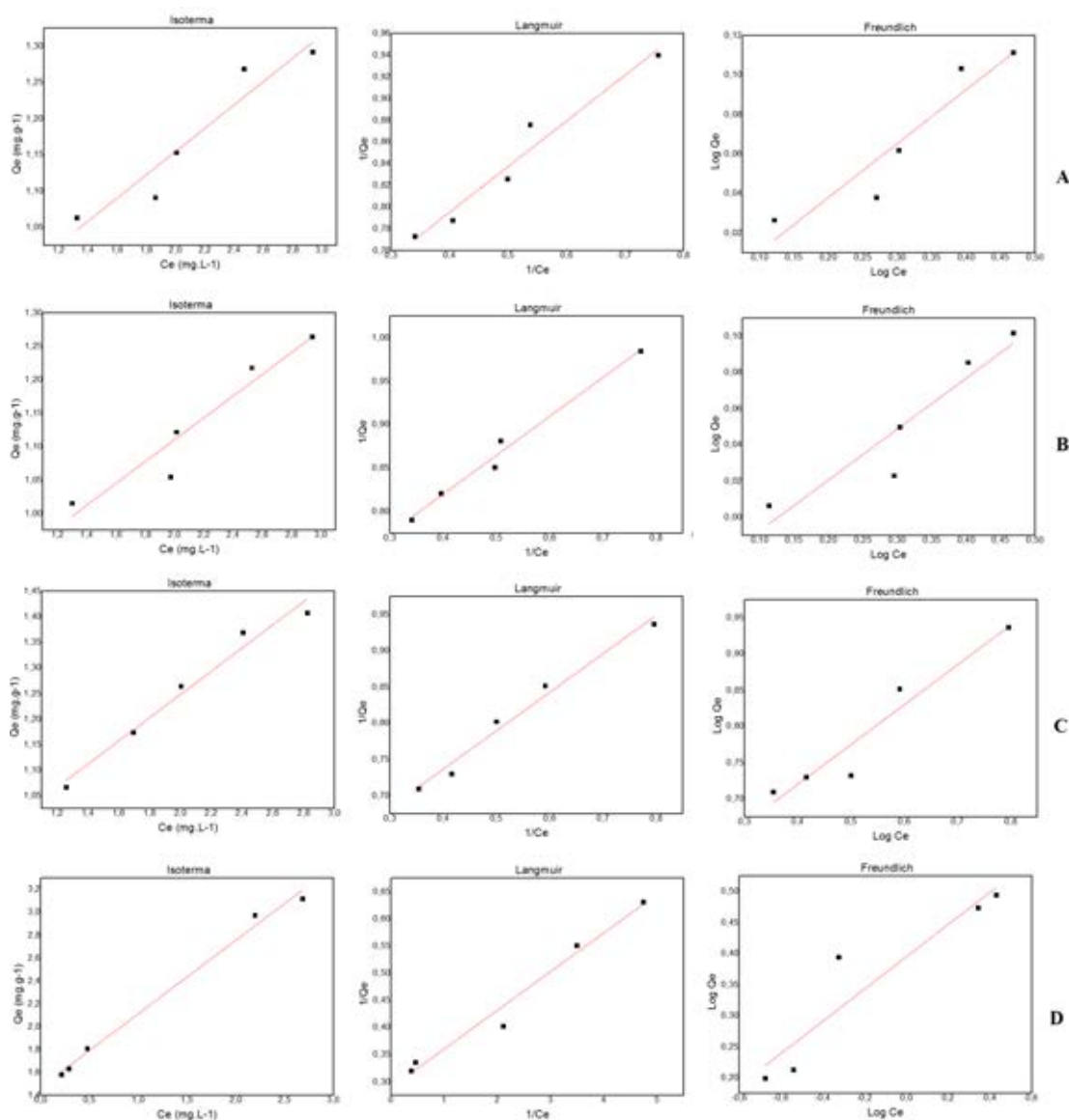


Tabela 11. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Cd adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH		
		R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F
Pó seco		0,88	0,665	2,340	0,390	0,90	-2,958	4,474
250 °C		0,83	0,679	2,212	0,399	0,97	-4	5,906
350 °C		0,96	0,572	2,867	0,378	0,97	-1,309	5,353
450 °C		0,99	0,753	9,803	0,398	0,96	-0,498	4,055

Os R^2 obtidos das isotermas de adsorção mostram que os resultados foram próximos de 1, sendo o BC de 450 °C o material que apresentou os melhores resultados.

Observa-se que todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, indicando que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

De acordo com os resultados de q_m o BC de 450 °C apresenta a maior capacidade máxima de adsorção.

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C foi o qual apresentou os maiores valores, indicando uma maior interação entre o material adsorvente e a solução contendo o contaminante.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsorptivo é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes considerando os valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação R^2 e valores dentro do intervalo entre 0 e 1 para o fator de separação R_L .

5.3.2.3 Balanço energético

Os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo do Cd encontram-se dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cd pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	0,697	-842,09	-15,85	-0,04
		292,15	0,662	-1029,33		
		393,15	0,644	-1198,29		
	250 °C	273,15	0,712	-770,32	-16,15	-0,09
		292,15	0,691	-915,00		
		393,15	0,660	-1114,98		
	350 °C	273,15	0,797	-514,83	-22,26	-0,40
		292,15	0,746	-722,52		
		393,15	0,711	-893,20		
	450 °C	273,15	9,603	-5137,27	-13,79	-3,15
		292,15	9,404	-5555,29		
		393,15	9,009	-5904,32		
2,5	Seca	273,15	0,515	-1502,87	-21,72	-1,20
		292,15	0,494	-1738,43		
		393,15	0,468	-2051,84		
	250 °C	273,15	0,424	-1947,95	-12,89	-6,33
		292,15	0,412	-2197,39		
		393,15	0,399	-2467,75		
	350 °C	273,15	0,684	-857,05	-19,23	-1,33
		292,15	0,645	-1084,51		
		393,15	0,623	-1259,98		
	450 °C	273,15	9,003	-4990,81	-19,86	-0,32
		292,15	8,703	-5363,59		
		393,15	8,205	-5654,39		
3,0	Seca	273,15	0,305	-2695,81	-22,14	-7,36
		292,15	0,291	-3025,15		
		393,15	0,272	-3467,35		
	250 °C	273,15	0,302	-2711,61	-18,27	-8,71
		292,15	0,290	-3059,96		
		393,15	0,277	-3439,32		
	350 °C	273,15	0,404	-2052,99	-33,67	-0,57
		292,15	0,369	-2498,71		
		393,15	0,343	-2859,65		
	450 °C	273,15	5,319	-3793,25	-34,84	-0,30
		292,15	5,013	-3996,38		
		393,15	4,510	-4049,24		
3,5	Seca	273,15	0,429	-1920,94	-15,50	-5,33
		292,15	0,411	-2155,19		
		393,15	0,392	-2467,25		
	250 °C	273,15	0,397	-2093,99	-13,77	-6,83
		292,15	0,385	-2361,59		
		393,15	0,372	-2651,72		
	350 °C	273,15	0,494	-1595,03	-27,11	-0,16
		292,15	0,455	-1949,70		
		393,15	0,431	-2233,84		
	450 °C	273,15	0,626	-1063,10	-29,18	-0,03
		292,15	0,597	-1282,12		
		393,15	0,549	-1624,94		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
4,0	Seca	273,15	0,355	-2346,29	-18,83	-6,54
		292,15	0,348	-2631,69		
		393,15	0,327	-3012,38		
	250 °C	273,15	0,356	-2344,19	-15,44	-7,64
		292,15	0,344	-2643,69		
		393,15	0,331	-2968,80		
	350 °C	273,15	0,438	-1870,30	-30,88	-0,47
		292,15	0,396	-2278,38		
		393,15	0,372	-2607,63		
	450 °C	273,15	0,501	-1565,27	-37,07	-0,03
		292,15	0,479	-1861,30		
		393,15	0,424	-2318,24		

O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é exotérmico e as interações adsorvente-Cd ocorreram de forma espontânea. O valor de ΔH, menor que 40 kJ/mol, indica que o processo é de natureza física. A ΔS está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, valores negativos de ΔS sugerem a redução da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção. Observou-se que ΔG diminui com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é favorável em temperaturas mais altas.

5.3.3 Alumínio

5.3.3.1 Porcentagem de remoção

A Figura 19 e a Tabela 13 trazem os resultados obtidos dos experimentos de adsorção realizados com o Al.

Figura 19. Porcentagens de remoção do Al nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

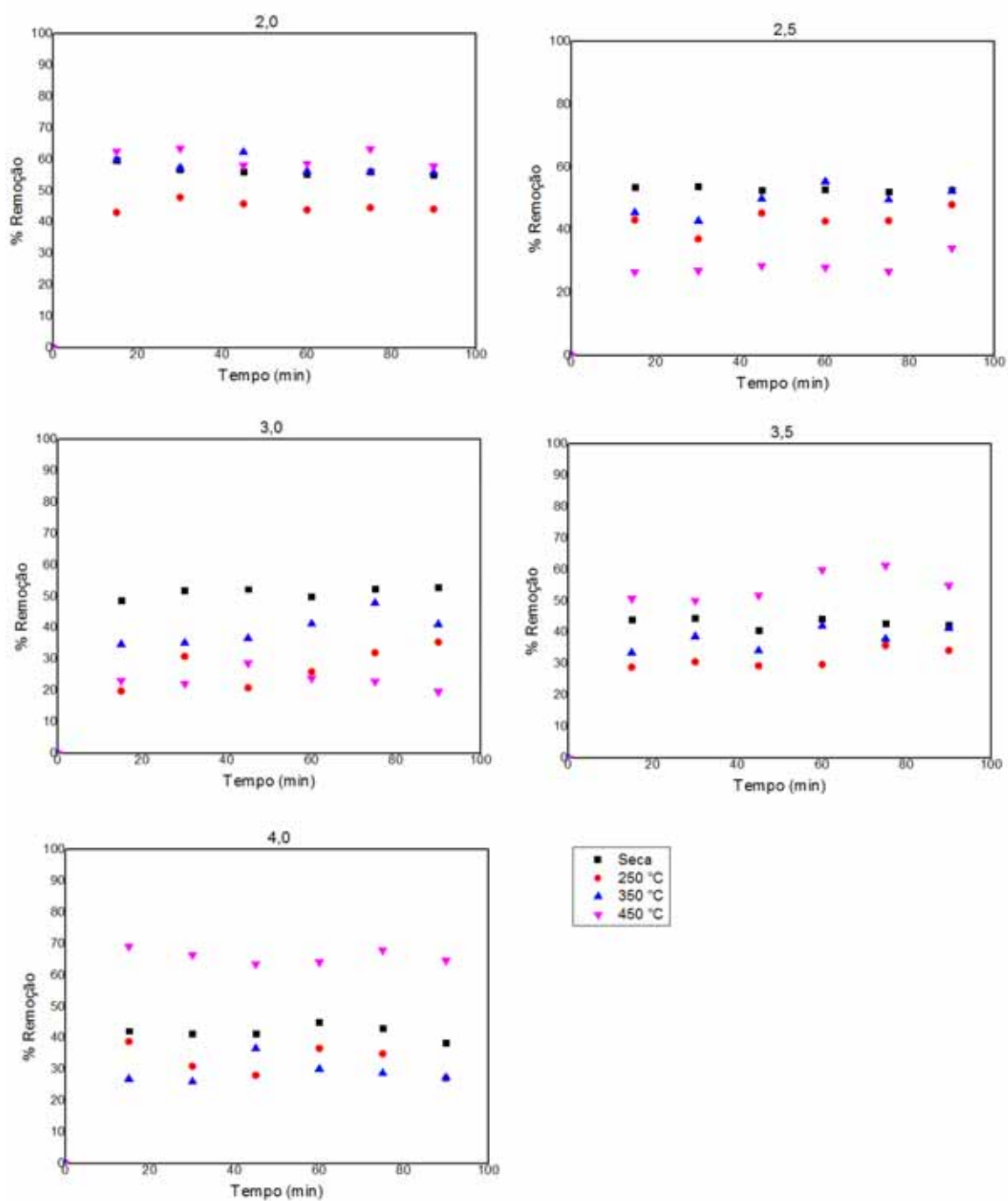


Tabela 13. Porcentagens de remoção do Al pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	59,71	56,83	56,14	55,29	56,04	55,14
	250 °C	0	43,12	47,97	45,91	43,96	44,65	44,18
	350 °C	0	59,92	57,28	62,35	56,30	56,01	59,95
	450 °C	0	62,60	63,50	58,16	58,81	63,37	57,90
2,5	Seca	0	53,72	53,86	52,70	53,01	52,16	52,74
	250 °C	0	43,22	37,17	45,41	42,78	42,98	48,09
	350 °C	0	45,57	42,84	49,86	55,47	49,59	52,42
	450 °C	0	26,69	27,09	28,74	28,17	26,87	34,29
3,0	Seca	0	48,78	52,07	52,30	50,02	52,38	52,79
	250 °C	0	19,96	30,95	20,96	26,03	32,13	35,43
	350 °C	0	34,77	35,19	36,73	41,24	47,92	41,19
	450 °C	0	23,23	22,33	28,80	24,02	23,01	19,72
3,5	Seca	0	44,20	44,60	40,79	44,27	42,98	42,33
	250 °C	0	29,00	30,65	29,41	29,80	35,89	34,27
	350 °C	0	33,52	38,74	34,16	42,02	37,97	41,37
	450 °C	0	70,66	50,22	51,92	60,01	61,30	54,95
4,0	Seca	0	42,29	41,57	41,33	45,05	43,18	38,45
	250 °C	0	38,91	31,05	28,16	36,72	35,06	27,23
	350 °C	0	27,06	26,10	36,64	30,18	28,82	27,34
	450 °C	0	69,27	66,52	63,67	64,23	68,07	64,77

Os valores obtidos para o Al foram inconstantes, com grandes variações de eficiência dos BC e da amostra seca nas diferentes concentrações, não sendo observado um padrão no perfil das curvas de adsorção, onde a única similaridade encontrada foi a maior taxa de remoção tendo ocorrido nos 15 minutos iniciais do experimento.

Na menor concentração o BC de 350 °C apresentou as melhores taxas de remoção, com cerca de 60%, porém, os resultados obtidos para os demais BC e para a amostra seca não apresentaram resultados muito distantes deste.

Na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ as amostras seca e de 350 °C apresentaram os melhores resultados, com cerca de 50% de remoção, enquanto que o BC de 450 °C trouxe os piores resultados com 34% de adsorção.

A amostra seca removeu cerca de 50% do contaminante na concentração de 3 mg.L⁻¹, a de 350 °C 40% e o BC de 450 °C apenas 20%.

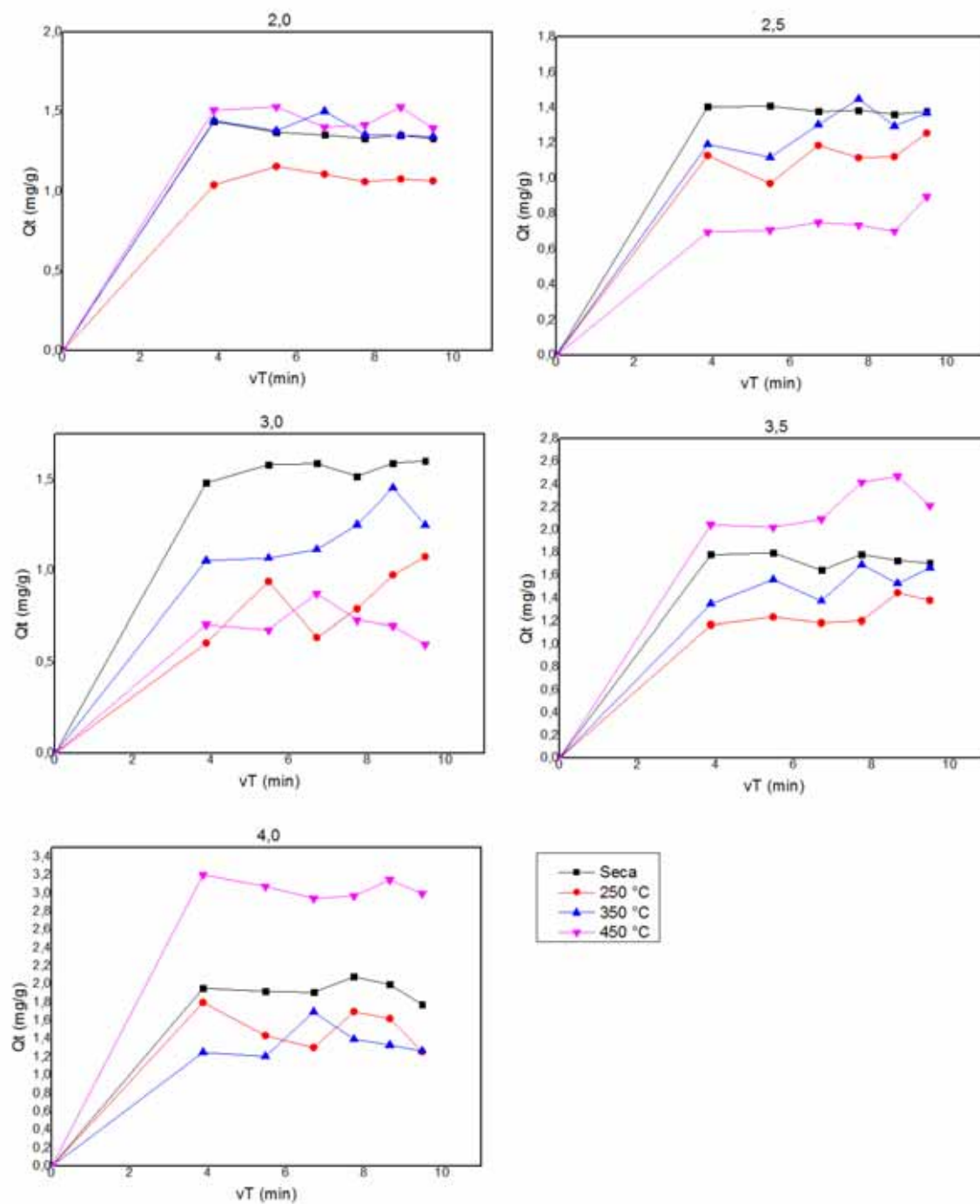
Nas concentrações mais altas, de 3,5 e 4 mg.L⁻¹, o BC de 450 °C foi o que obteve maior taxa de remoção, com 55% e 65% respectivamente, enquanto a amostra seca e o BC de 350 °C apresentaram adsorção de cerca de 40% e 30% respectivamente.

Tais oscilações podem ser atribuídas a presença de Al na constituição dos materiais adsorventes, podendo ter ocorrido dessorção do mesmo, havendo variações nas concentrações estudadas. Além disso, apesar de ter sido utilizado água deionizada, a concentração de Al na água do município de Sorocaba, de acordo com os dados da empresa de tratamento e distribuição de água (SAAE, 2013), nos meses de realização do experimento, setembro e outubro de 2013, a concentração do elemento foi de 0,18 e 0,19 mg.L⁻¹, respectivamente, taxas essas consideradas altas, visto que o padrão organoléptico permitido pela CETESB é de 0,2 mg.L⁻¹ do metal para água potável.

Para este contaminante os materiais estudados não se mostraram eficientes, dessa forma, deve-se utilizar outros processos para tratar águas residuárias contendo esse metal que se mostraram eficazes como, por exemplo, troca iônica por resina catiônica, osmose reversa e eletrodialise, processos estes que atingem de 90 a 100% de remoção (SRINIVASAN et al., 1999).

A remoção do contaminante Al pelos diferentes materiais adsorvivos preparados e estudados foi inicialmente rápida, tornando-se lenta no decorrer do experimento até estagnar-se com o aumento do tempo de contato. Dessa forma, supõe-se que o comportamento deste contaminante é similar ao descrito anteriormente para o contaminante Zn no parâmetro cinético de difusão intrapartícula. A Figura 20 mostra as curvas de difusão intrapartícula do metal potencialmente tóxico Al para os diferentes adsorventes nas diferentes concentrações estudadas.

Figura 20. Efeito do tempo de contato na adsorção do Al para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.3.2 Isotermas de adsorção

Figura 21. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Al

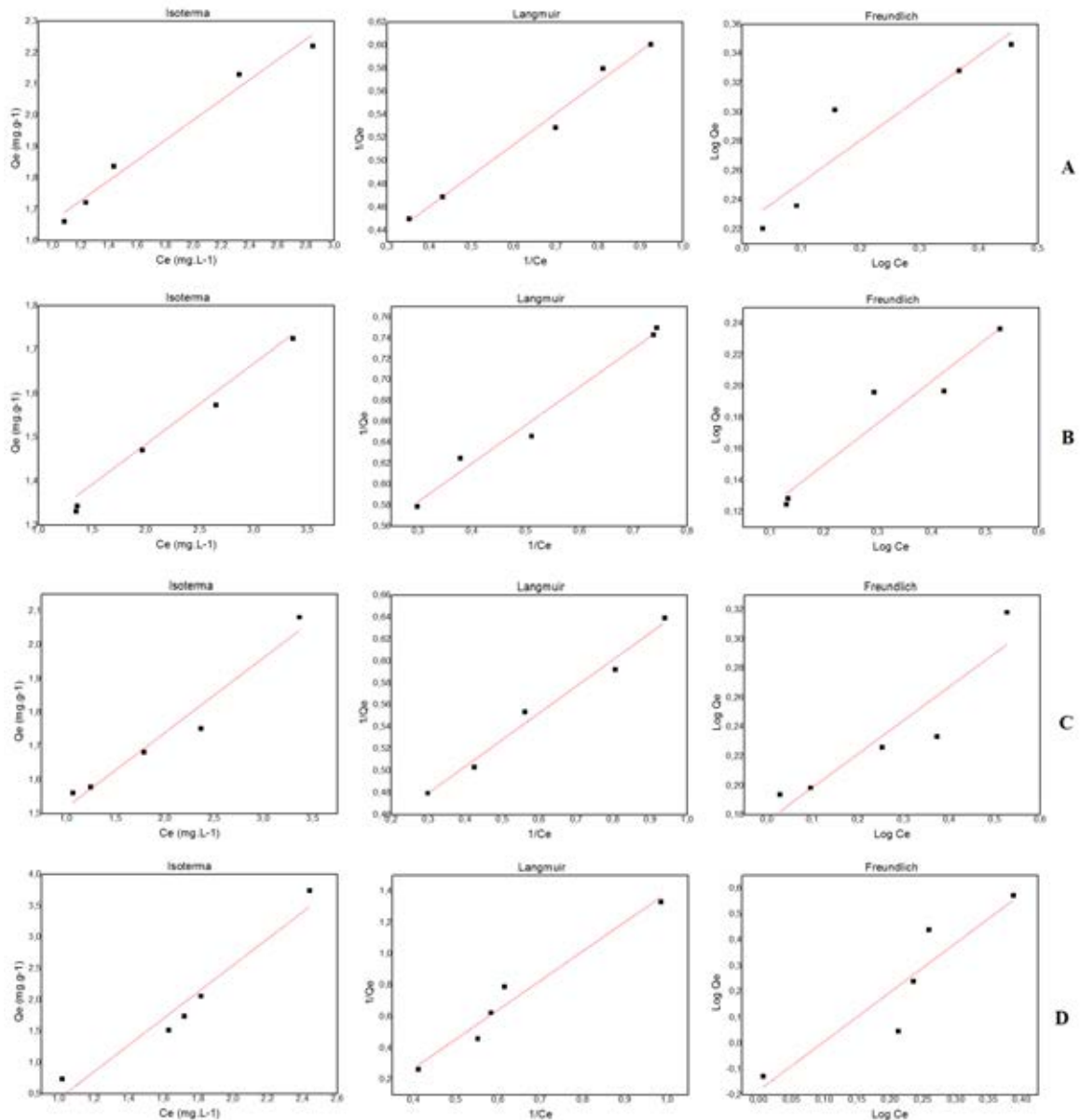


Tabela 14. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Al adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH			
		R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F	R ²
Pó seco		0,97	0,671	4,103	0,266	0,98	-0,651	3,460	0,83
250 °C		0,86	0,377	4,757	0,357	0,97	-0,875	6,001	0,83
350 °C		0,94	0,087	4,621	0,380	0,97	-0,636	6,930	0,80
450 °C		0,99	1,033	5,162	0,652	0,95	-0,387	1,267	0,90

Os R^2 das isotermas de adsorção obtidos mostram que os resultados foram próximos de 1, sendo o BC de 450 °C a exceção. A capacidade adsortiva desse material nas diferentes concentrações variou bastante, podendo ser assim explicado seu baixo valor de R^2 .

Todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, isso indica que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

De acordo com os resultados de q_m o BC de 450 °C apresenta a maior capacidade máxima de adsorção.

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C foi o adsorvente que apresentou os maiores valores, indicando uma maior interação entre o material adsorvente e a solução contendo o contaminante.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsortivo é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes considerando os valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação R^2 e valores dentro do intervalo entre 0 e 1 para o fator de separação R_L .

5.3.3.3 Balanço energético

Os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo do Al encontram-se dispostos na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Al pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	1,329	-646,41		
		292,15	1,228	-511,70	-21,48	-9,93
		393,15	1,194	-488,23		
	250 °C	273,15	0,841	-391,16		
		292,15	0,797	-578,75	-32,76	-8,10
		393,15	0,724	-875,97		
	350 °C	273,15	1,574	-1063,48		
		292,15	1,493	-1000,56	-28,36	-14,39
		393,15	1,327	-898,75		
	450 °C	273,15	1,405	-772,81		
		292,15	1,373	-790,06	-12,50	-0,07
		393,15	1,327	-756,82		
2,5	Seca	273,15	1,216	-444,13		
		292,15	1,113	-272,06	-23,60	-9,50
		393,15	1,085	-221,66		
	250 °C	273,15	0,976	-53,53		
		292,15	0,927	-188,69	-27,92	-8,39
		393,15	0,859	-415,53		
	350 °C	273,15	1,202	-417,92		
		292,15	1,105	-240,87	-38,59	-14,14
		393,15	1,003	-5,50		
	450 °C	273,15	0,551	-1349,47		
		292,15	0,529	-1611,50	-33,43	-0,03
		393,15	0,478	-2017,15		
3,0	Seca	273,15	1,218	-448,46		
		292,15	1,113	-277,20	-23,55	-9,51
		393,15	1,082	-227,39		
	250 °C	273,15	0,578	-1241,72		
		292,15	0,541	-1487,29	-19,04	-0,73
		393,15	0,529	-1711,74		
	350 °C	273,15	0,730	-713,45		
		292,15	0,704	-882,71	-14,94	-0,80
		393,15	0,687	-1034,56		
	450 °C	273,15	0,265	-3009,32		
		292,15	0,247	-3478,69	-25,15	-0,08
		393,15	0,236	-3881,98		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
3,5	Seca	273,15	0,834	-411,69	-35,37	-8,55
		292,15	0,731	-765,90		
		393,15	0,709	-942,20		
	250 °C	273,15	0,551	-1351,18	-20,03	-1,01
		292,15	0,525	-1613,47		
		393,15	0,507	-1853,81		
	350 °C	273,15	0,735	-696,79	-14,83	-0,85
		292,15	0,707	-863,75		
		393,15	0,688	-1013,41		
	450 °C	273,15	1,300	-596,02	-29,76	-0,12
		292,15	1,221	-493,15		
		393,15	1,137	-328,63		
4,0	Seca	273,15	0,634	-1032,09	-13,98	-1,77
		292,15	0,627	-1165,91		
		393,15	0,598	-1395,88		
	250 °C	273,15	0,404	-2056,31	-27,83	-2,35
		292,15	0,373	-2435,61		
		393,15	0,357	-2787,35		
	350 °C	273,15	0,406	-2045,31	-27,68	-2,33
		292,15	0,373	-2422,64		
		393,15	0,351	-2772,50		
	450 °C	273,15	1,918	-1479,66	-19,70	-1,39
		292,15	1,835	-1509,51		
		393,15	1,742	-1501,24		

O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é exotérmico e as interações entre os adsorventes e o Al ocorreram espontaneamente. O valor de ΔH , menor que 40 kJ/mol, indica que o processo é de natureza física. A entropia sugere a redução da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção, tendo o BC de 450 °C apresentado a maior entropia nos processos. Observou-se que ΔG diminui com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é favorável em temperaturas mais altas.

5.3.4 Cobre

5.3.4.1 Porcentagem de remoção

Figura 22. Porcentagens de remoção do Cu nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

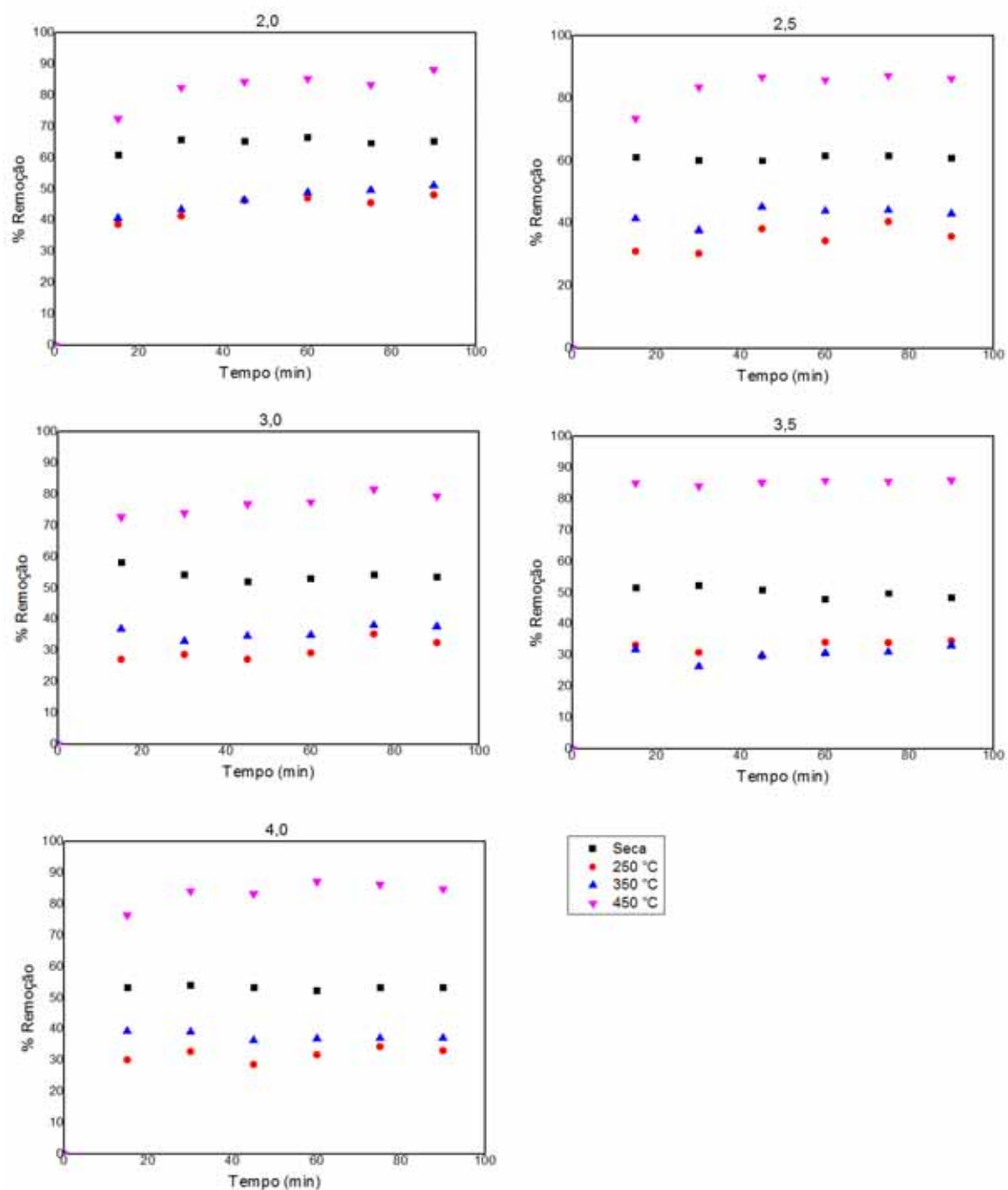


Tabela 16. Porcentagens de remoção do Cu pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração mg.L ⁻¹	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	61,10	65,98	65,45	66,63	64,81	65,25
	250 °C	0	38,76	41,45	46,41	47,19	45,66	48,22
	350 °C	0	40,74	43,47	46,50	48,95	49,72	51,22
	450 °C	0	72,52	82,51	84,33	85,37	83,37	88,21
2,5	Seca	0	61,31	60,25	60,12	61,77	61,80	60,93
	250 °C	0	31,04	30,44	38,34	34,42	40,58	35,90
	350 °C	0	41,53	37,84	45,31	43,95	44,20	43,09
	450 °C	0	73,59	83,59	86,87	85,96	87,36	86,38
3,0	Seca	0	58,21	54,50	52,10	53,23	54,53	53,62
	250 °C	0	27,23	28,83	27,26	29,33	35,38	32,58
	350 °C	0	36,99	33,09	34,73	35,02	38,20	37,85
	450 °C	0	72,77	74,04	76,89	77,61	81,62	79,48
3,5	Seca	0	51,68	52,40	50,93	47,93	49,85	48,43
	250 °C	0	33,29	30,93	29,77	34,23	34,04	34,64
	350 °C	0	31,88	26,46	29,99	30,77	31,06	33,20
	450 °C	0	85,14	84,16	85,24	85,94	85,70	86,00
4,0	Seca	0	53,47	54,14	53,33	52,36	53,43	51,81
	250 °C	0	30,22	32,85	28,70	31,86	34,46	33,16
	350 °C	0	39,37	39,08	36,35	37,01	38,38	40,66
	450 °C	0	76,51	84,19	83,33	87,19	86,27	84,91

Observou-se um padrão no perfil das curvas de adsorção obtidas da amostra seca e dos BC para as diferentes concentrações. O BC de 450 °C apresentou os melhores resultados, com cerca de 90% de remoção do contaminante na concentração mais baixa, sendo seguido pela amostra seca com 65% de remoção.

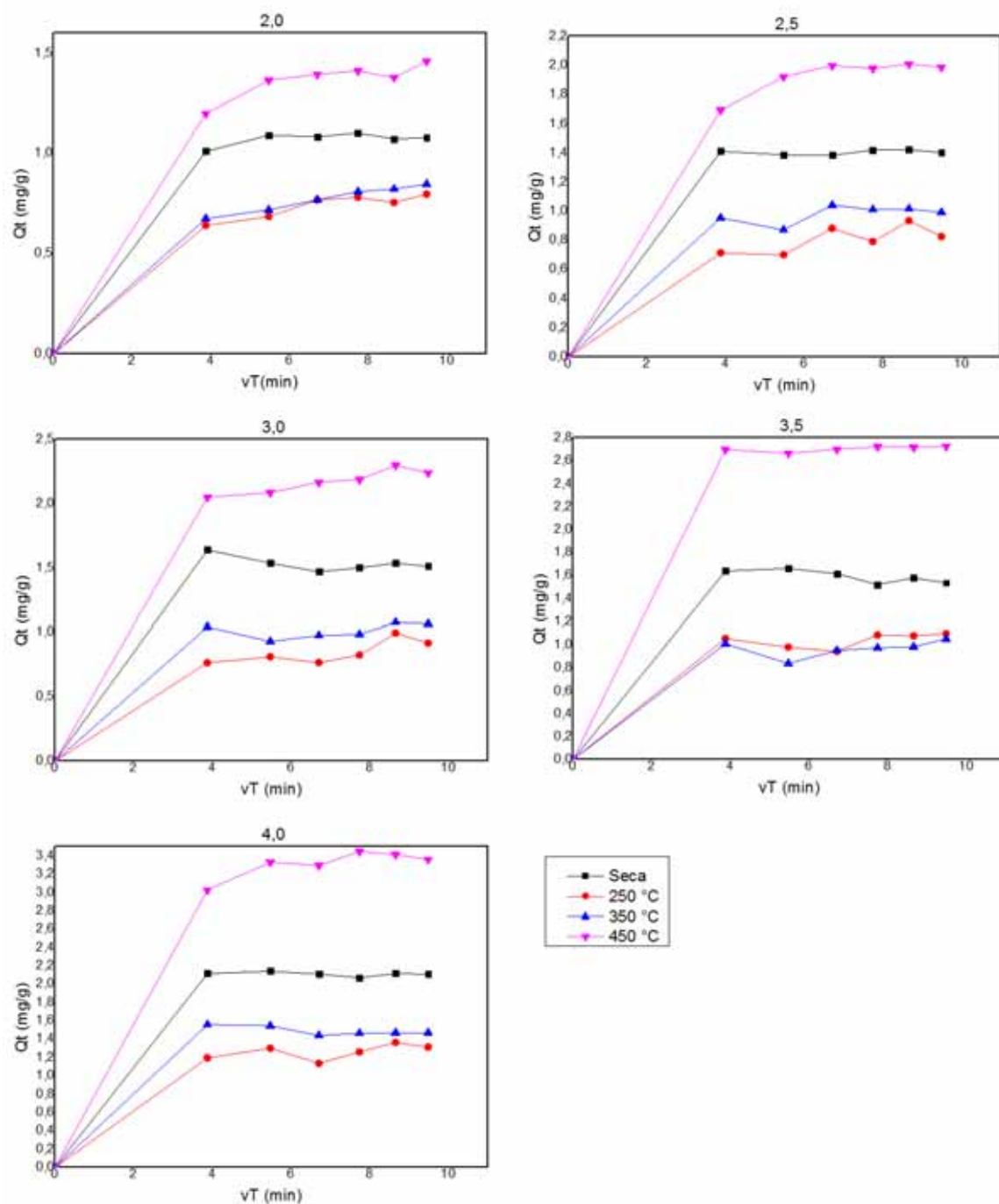
A taxa de remoção dos BC de 250 °C e 350 °C oscilaram em suas capacidades nas diferentes concentrações. A maior taxa de remoção ocorreu nos 15 primeiros minutos do experimento. Nota-se que com o aumento da concentração houve a diminuição da capacidade de adsorção do material, para os BC de 250 °C e de 350 °C essa constatação foi mais visível do que a observada para o BC de 450 °C e a amostra seca, que não apresentaram alterações significativas em suas capacidades adsorptivas.

Ahmad e Kumar (2012) obtiveram 90% de remoção de Cu em cascas de ovo tratadas com óxido de ferro; Hua et al. (2012), mostram que compostos nanométricos de

óxidos metálicos, devido sua natureza química e grande área superficial, caracterizam-se como ótimos adsorventes; Wan et al. (2010) obtiveram resultados próximos a 100% de remoção de Cu em areia recoberta por quitosana; Gulnaziya et al. (2010) obtiveram resultados satisfatórios também com cascas de palma. As porcentagens de remoção de Cu obtidos pelo BC de 450 °C asseham-se aos melhores resultados obtidos pelos estudos citados, enquanto que os demais materiais, comparativamente, apresentaram capacidade de remoção bem reduzida. Atrelado as altas porcentagens de remoção obtidas, considerando a facilidade e disponibilidade da biomassa e também que o único tratamento utilizado foi o térmico, pode-se afirmar que o biocarvão proveniente de cascas de laranja pirolisado a uma temperatura de 450 °C é um ótimo material adsorvente para o Cu em soluções aquosas.

A remoção do metal foi rápida no início do experimento tornando-se lenta até se estagnar com o aumento do tempo de contato, dessa maneira, supõe-se que o comportamento deste contaminante é similar ao descrito anteriormente para o Zn no parâmetro cinético de difusão intrapartícula. A Figura 23 traz as curvas de difusão intrapartícula do Cu para os diferentes adsorventes nas diferentes concentrações estudadas.

Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.4.2 Isotermas de adsorção

Figura 24. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Cu

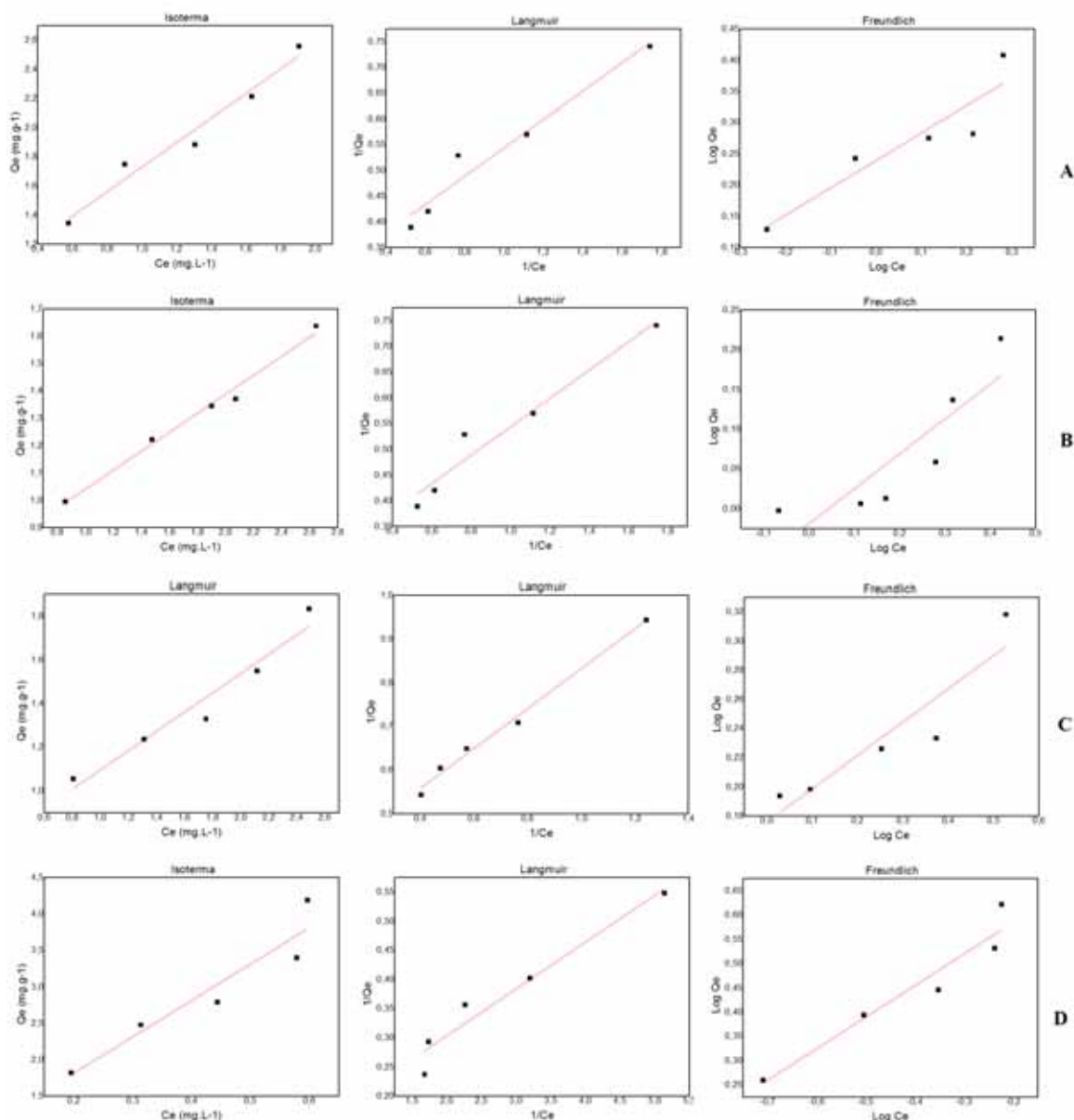


Tabela 17. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Cu adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH		
		R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F
Pó seco		0,95	0,928	3,658	0,227	0,94	-0,620	2,271
250 °C		0,98	1,646	1,476	0,291	0,97	-2,036	2,380
350 °C		0,92	1,157	2,020	0,299	0,98	-1,323	2,548
450 °C		0,87	1,439	13,812	0,141	0,93	-0,114	1,692

Os R^2 das isotermas de adsorção mostram que os resultados foram próximos de 1, demonstrando que os materiais produzidos e estudados são adsorventes efetivos na remoção do contaminante.

Observa-se que todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, indicando que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

O BC de 450 °C apresentou valor de q_m muito superior a casca seca de laranja e aos demais BC, caracterizando uma maior capacidade máxima de adsorção. Este valor apresentou-se bem maior quando comparado ao de outras biomassas como casca de ovo (VIJAYARAGHAVAN et al., 2005), cascas de arroz (JAMAN et al., 2009), palha de soja (SAEIBAN et al., 2008) e serragem (LAROUS et al., 2005)

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C apresentou os maiores valores, indicando uma maior interação entre o material adsorvente e a solução contendo o contaminante.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsorptivo é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes.

5.3.4.3 Balanço energético

Os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo do Cu encontram-se dispostos na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cu pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	1,978	-1549,07		
		292,15	1,870	-1562,26	-35,20	-19,20
		393,15	1,677	-1390,73		
	250 °C	273,15	0,971	-65,92		
		292,15	0,933	-176,19	-23,15	-6,85
		393,15	0,878	-369,87		
	350 °C	273,15	1,100	-217,14		
		292,15	1,053	-121,74	-26,82	-9,49
		393,15	0,976	-80,89		
	450 °C	273,15	8,283	-4801,39		
		292,15	7,487	-4989,07	-35,97	-0,36
		393,15	6,985	-5221,62		
2,5	Seca	273,15	1,650	1138,20		
		292,15	1,559	1101,82	-20,50	-12,32
		393,15	1,497	1085,22		
	250 °C	273,15	0,590	-1197,23		
		292,15	0,562	-1436,11	-18,65	-0,61
		393,15	0,546	-1654,19		
	350 °C	273,15	0,777	-571,75		
		292,15	0,754	-688,68	-17,18	-2,33
		393,15	0,717	-892,19		
	450 °C	273,15	6,745	-4335,14		
		292,15	6,349	-4580,40	-23,13	-0,30
		393,15	6,044	-4834,36		
3,0	Seca	273,15	1,247	-501,52		
		292,15	1,156	-359,61	-27,60	-11,13
		393,15	1,094	-241,68		
	250 °C	273,15	0,513	-1514,75		
		292,15	0,482	-1802,68	-21,60	-1,39
		393,15	0,464	-2067,40		
	350 °C	273,15	0,629	-1052,16		
		292,15	0,601	-1228,53	-21,44	-1,12
		393,15	0,567	-1514,01		
	450 °C	273,15	4,273	-3298,41		
		292,15	3,874	-3356,69	-37,79	-0,29
		393,15	3,577	-3421,57		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
3,5	Seca	273,15	1,030	-67,83		
		292,15	0,939	-155,17	-33,91	-10,77
		393,15	0,877	-351,63		
	250 °C	273,15	0,560	-1316,30		
		292,15	0,531	-1573,23	-19,71	-0,92
		393,15	0,516	-1808,47		
	350 °C	273,15	0,517	-1498,06		
		292,15	0,492	-1732,97	-26,39	-0,30
		393,15	0,456	-2103,69		
	450 °C	273,15	6,545	-4266,62		
		292,15	6,144	-4500,81	-23,88	-0,29
		393,15	5,843	-4743,74		
4,0	Seca	273,15	1,166	-349,27		
		292,15	1,075	-179,86	-29,66	-10,95
		393,15	1,013	-35,38		
	250 °C	273,15	0,526	-1458,26		
		292,15	0,491	-1737,25	-21,04	-1,26
		393,15	0,477	-1993,46		
	350 °C	273,15	0,705	-792,35		
		292,15	0,684	-936,16	-19,01	-1,73
		393,15	0,649	-1176,20		
	450 °C	273,15	6,030	-4080,68		
		292,15	5,638	-4284,05	-26,05	-0,29
		393,15	5,337	-4496,18		

Os parâmetros termodinâmicos sugerem que o processo adsorptivo é espontâneo e regido pela interação física, resultados condizentes com os obtidos por Ahmad et al. (2012) para o mesmo contaminante estudado.

5.3.5 Níquel

5.3.5.1 Porcentagem de remoção

Figura 25. Porcentagens de remoção do Ni nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

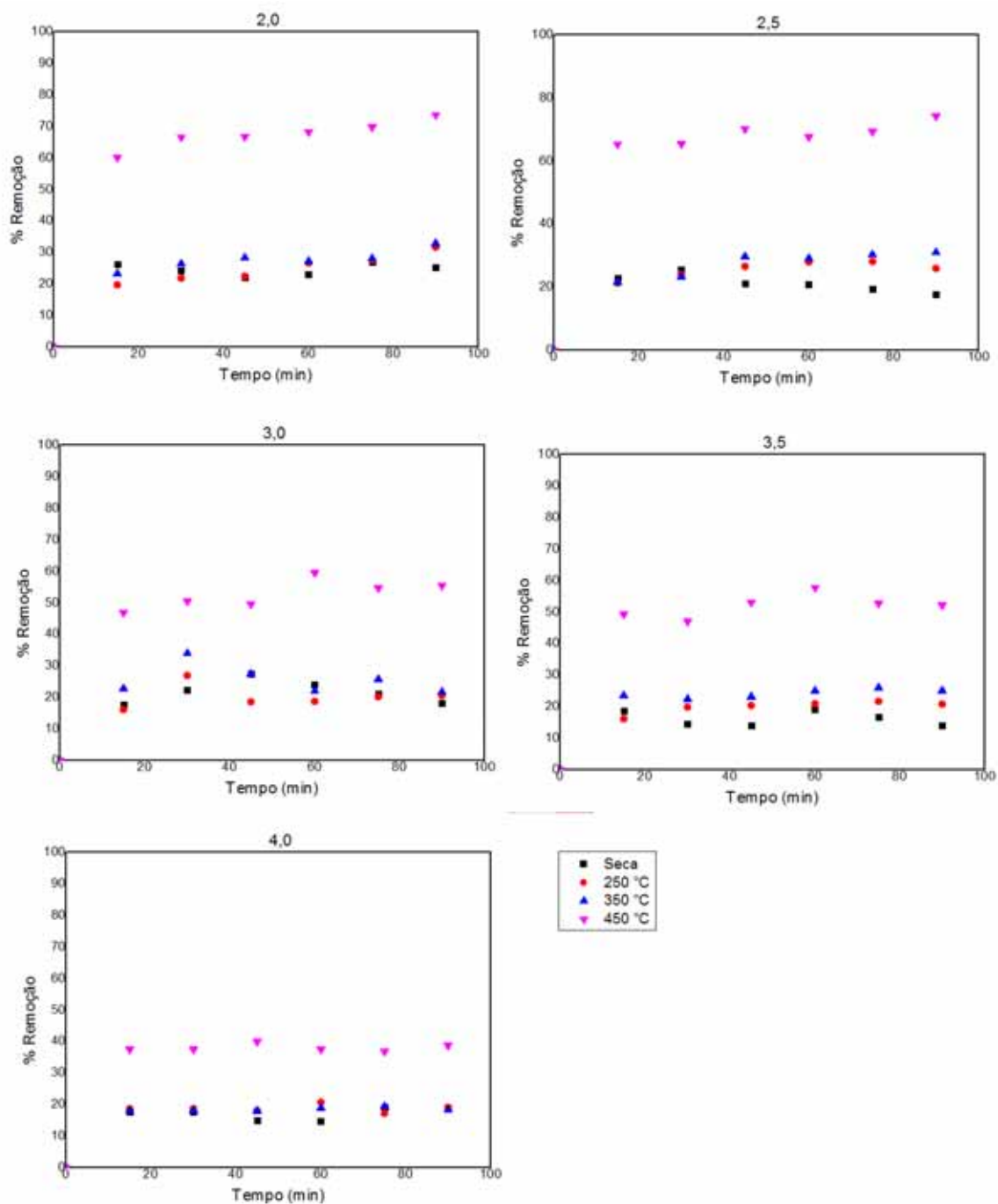


Tabela 19. Porcentagens de remoção do Ni pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração mg.L ⁻¹	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	26,22	24,41	22,27	23,20	27,06	25,36
	250 °C	0	19,78	21,93	22,45	26,68	27,62	31,79
	350 °C	0	23,36	26,47	28,43	27,29	28,13	32,95
	450 °C	0	60,11	66,65	66,69	68,21	69,83	73,72
2,5	Seca	0	22,86	25,42	21,17	20,79	19,56	17,74
	250 °C	0	21,31	24,11	26,65	27,94	28,17	25,97
	350 °C	0	21,51	23,35	29,71	29,17	30,32	31,04
	450 °C	0	65,33	65,48	70,17	67,65	69,33	74,20
3,0	Seca	0	17,67	22,38	27,44	24,09	21,05	18,14
	250 °C	0	16,21	26,94	18,58	18,80	20,20	20,62
	350 °C	0	22,83	33,97	27,42	22,01	25,78	21,70
	450 °C	0	47,03	50,56	49,58	59,56	54,77	55,55
3,5	Seca	0	18,77	14,66	13,98	19,27	16,87	14,12
	250 °C	0	16,16	19,85	20,40	21,01	21,77	20,76
	350 °C	0	23,48	22,39	23,13	25,10	26,06	25,07
	450 °C	0	49,39	47,10	53,15	57,80	52,84	52,22
4,0	Seca	0	18,48	17,56	15,05	14,83	19,13	19,05
	250 °C	0	20,01	18,72	18,13	20,80	17,29	19,10
	350 °C	0	16,86	18,16	17,98	18,95	19,48	18,34
	450 °C	0	37,86	37,61	40,04	37,57	36,93	38,84

Para o Ni foi observado um padrão no perfil das curvas de adsorção das amostras nas concentrações estudadas. Em todos os casos a maior taxa de adsorção ocorreu nos primeiros 15 minutos do experimento, havendo uma lenta remoção após esse período ou o estado de equilíbrio. Situação observada anteriormente para os demais metais.

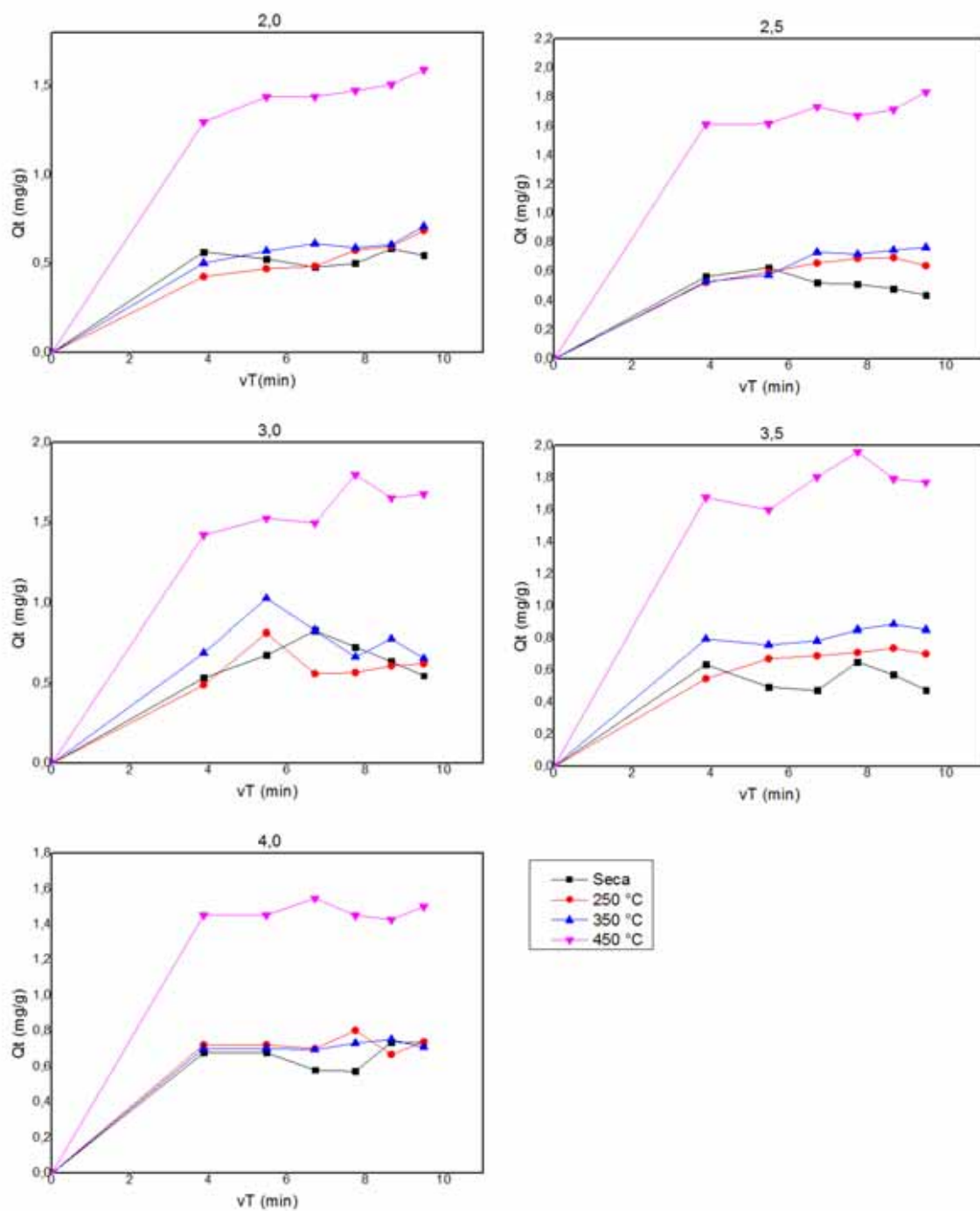
O BC de 450 °C apresentou os melhores resultados, com remoção de cerca de 75% na concentração de 2,5 mg.L⁻¹. A amostra seca e os BC de 250 °C e de 350 °C apresentaram resultados semelhantes, variando entre 15 a 30% de remoção nas diferentes concentrações. Pode-se notar também que, com o aumento da concentração houve a diminuição da capacidade adsorptiva dos materiais onde o BC de 450 °C apresentou somente 40% de remoção na concentração mais alta.

Os resultados obtidos para este contaminante, comparativamente a outras biomassas utilizadas em diferentes estudos para a sua remoção, não apresentaram-se

ideais. Resultados obtidos com resíduos de cana-de-açúcar modificados quimicamente (KRISHNAN et al., 2012) e zeólitas naturais (HANNACHI et al., 2012), por exemplo, apresentaram-se mais satisfatórios. Porém, deve-se levar em consideração que os materiais produzidos neste estudo são provenientes de resíduo da atividade agrícola do país, portanto, matéria-prima abundante e de fácil acesso, além disso, foi realizado apenas tratamento térmico, o que pode tornar sua produção mais barata se comparada a um pré-tratamento químico.

A remoção do contaminante Ni foi rápida no início do experimento tornando-se lenta até se estagnar com o aumento do tempo de contato, assim supõem-se que o comportamento cinético de difusão intrapartícula deste contaminante é similar ao descrito anteriormente para o Zn. A Figura 26 traz as curvas de difusão intrapartícula do Ni.

Figura 26. Efeito do tempo de contato na adsorção do Ni para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.5.2 Isotermas de adsorção

Figura 27. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Ni

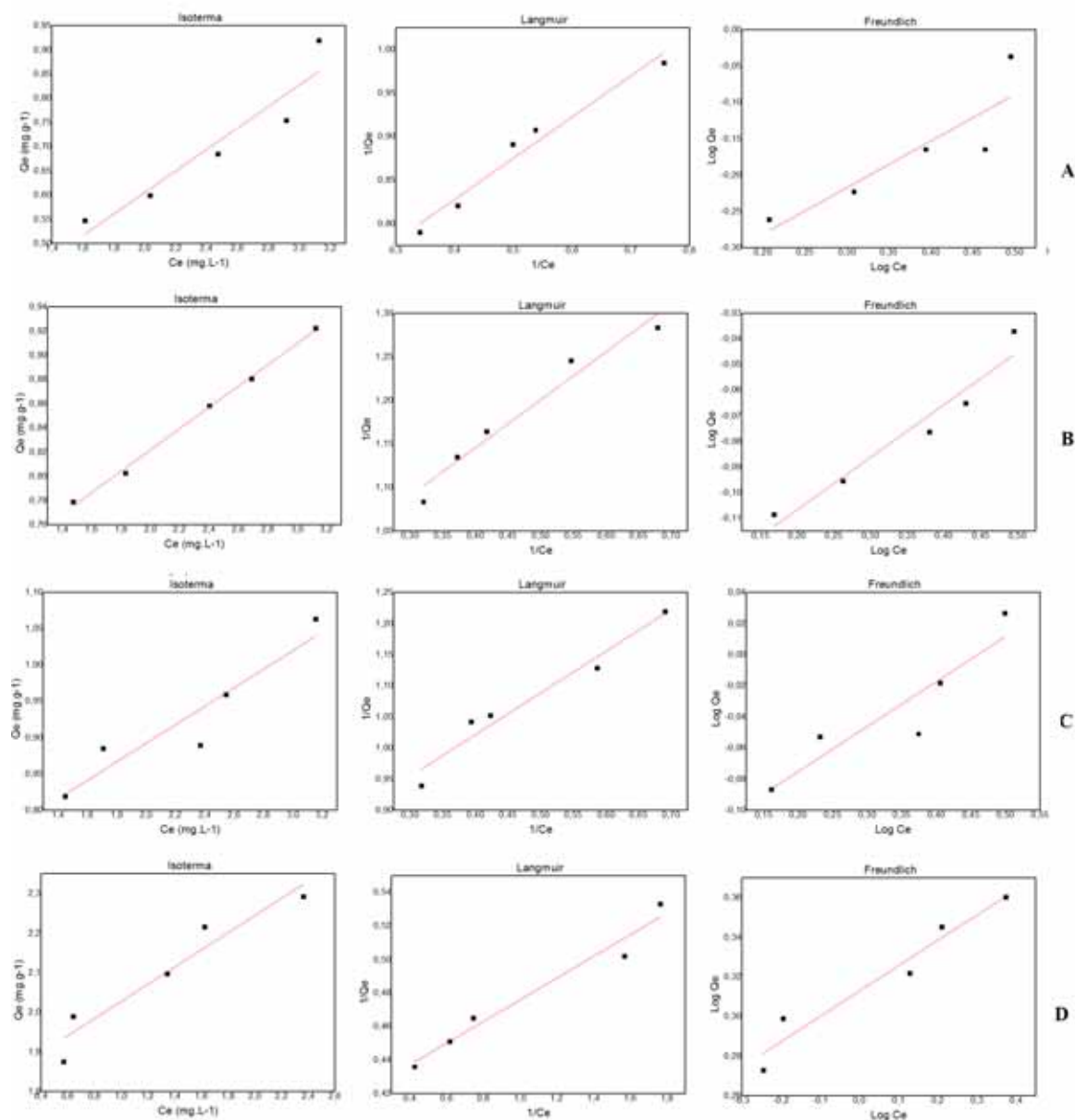


Tabela 20. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Ni adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH		
	R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F	R ²
Pó seco	0,86	0,402	0,762	0,483	0,95	-0,549	3,326	0,71
250 °C	0,99	0,389	2,560	0,500	0,94	-0,977	10,427	0,92
350 °C	0,84	0,0412	2,786	0,526	0,94	-1,420	3,326	0,80
450 °C	0,89	1,117	15,772	0,349	0,95	-0,491	19,379	0,92

O BC de 450 °C apresentou melhores taxas de adsorção nas concentrações mais baixas, diminuindo seu desempenho nas concentrações mais altas, explicando assim o baixo valor de seu R^2 .

Observa-se que todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, indicando que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

O BC de 450 °C apresentou valor de q_m superior aos demais, caracterizando uma maior capacidade máxima de adsorção.

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C foi o que apresentou os maiores valores.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes.

5.3.5.3 Balanço energético

Os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo do Ni encontram-se dispostos na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Ni pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	0,349	-2385,26		
		292,15	0,338	-2675,46	-19,18	-6,64
		393,15	0,312	-3062,77		
	250 °C	273,15	0,502	-1564,02		
		292,15	0,466	-1891,54	-31,30	-1,37
		393,15	0,433	-2247,38		
	350 °C	273,15	0,531	-1435,08		
		292,15	0,495	-1760,35	-25,15	-0,08
		393,15	0,476	-2019,55		
	450 °C	273,15	3,106	-2573,93		
		292,15	2,802	-2557,74	-0,24	-0,24
		393,15	2,603	-2573,56		
2,5	Seca	273,15	0,225	-3380,24		
		292,15	0,217	-3801,94	-30,51	-8,37
		393,15	0,192	-4382,14		
	250 °C	273,15	0,380	-2191,59		
		292,15	0,359	-2595,49	-29,66	-2,50
		393,15	0,336	-2970,76		
	350 °C	273,15	0,490	-1619,25		
		292,15	0,451	-1978,47	-27,42	-0,19
		393,15	0,436	-2266,46		
	450 °C	273,15	3,176	-2624,47		
		292,15	2,871	-2618,73	-36,12	-0,24
		393,15	2,672	-2644,67		
3,0	Seca	273,15	0,231	-3321,77		
		292,15	0,226	-3735,20	-29,68	-8,32
		393,15	0,207	-4302,52		
	250 °C	273,15	0,269	-2975,09		
		292,15	0,258	-3341,01	-25,22	-7,88
		393,15	0,230	-3836,37		
	350 °C	273,15	0,297	-2755,35		
		292,15	0,272	-3180,21	-30,65	-5,12
		393,15	0,258	-3648,05		
	450 °C	273,15	1,350	-681,73		
		292,15	1,251	-553,37	-30,24	-0,12
		393,15	1,172	-422,09		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
3,5	Seca	273,15	0,174	-3964,83	-25,81	-13,02
		292,15	0,169	-4474,01		
		393,15	0,151	-5017,66		
	250 °C	273,15	0,272	-2955,81	-24,99	-7,85
		292,15	0,261	-3319,16		
		393,15	0,240	-3810,72		
	350 °C	273,15	0,354	-2353,61	-25,36	-4,62
		292,15	0,337	-2712,87		
		393,15	0,312	-3105,87		
	450 °C	273,15	1,198	-401,33	-34,56	-0,12
		292,15	1,037	-221,11		
		393,15	1,012	-35,50		
4,0	Seca	273,15	0,245	-3189,95	-18,01	-11,33
		292,15	0,234	-3585,02		
		393,15	0,221	-4002,23		
	250 °C	273,15	0,246	-3182,98	-27,80	-8,17
		292,15	0,232	-3577,08		
		393,15	0,2163	-4114,72		
	350 °C	273,15	0,236	-3272,91	-22,67	-10,33
		292,15	0,224	-3701,46		
		393,15	0,212	-4159,32		
	450 °C	273,15	0,645	-995,08	-21,06	-0,01
		292,15	0,631	-1124,88		
		393,15	0,582	-1439,46		

Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo adsorptivo exotérmico, factível e termodinamicamente favorável.

5.3.6 Chumbo

5.3.6.1 Porcentagem de remoção

Figura 28. Porcentagens de remoção do Pb nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

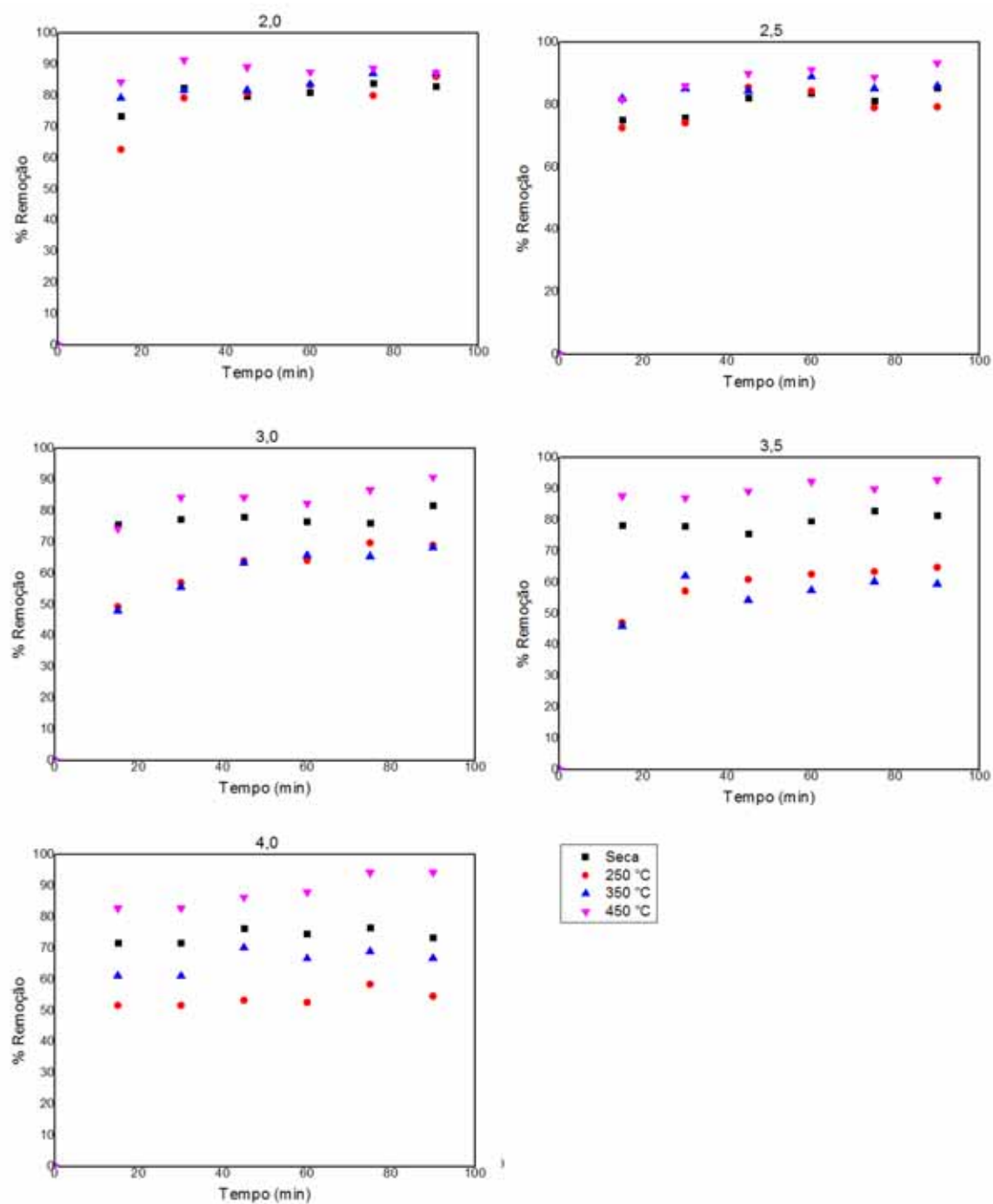


Tabela 22. Porcentagens de remoção do Pb pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração mg.L ⁻¹	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2,0	Seca	0	73,40	82,59	79,73	81,10	83,89	82,85
	250 °C	0	62,79	79,24	80,71	83,42	80,00	86,11
	350 °C	0	79,28	81,63	81,83	83,59	87,07	87,05
	450 °C	0	84,38	91,41	89,17	87,65	88,77	87,37
2,5	Seca	0	75,10	75,89	82,29	83,83	81,42	85,43
	250 °C	0	72,59	74,25	85,55	84,40	79,07	79,37
	350 °C	0	82,01	85,20	84,48	88,92	85,25	85,99
	450 °C	0	81,64	86,03	90,03	91,32	88,88	93,45
3,0	Seca	0	75,68	77,34	78,18	76,75	76,13	81,88
	250 °C	0	49,37	57,02	64,0	64,16	69,78	68,98
	350 °C	0	48,08	55,63	63,31	65,79	65,43	68,21
	450 °C	0	74,38	84,34	84,31	82,50	86,67	90,81
3,5	Seca	0	78,33	78,17	75,77	79,68	82,91	81,52
	250 °C	0	47,18	57,27	60,97	62,68	63,50	64,84
	350 °C	0	46,12	62,18	54,39	57,52	60,33	59,53
	450 °C	0	87,69	87,08	89,18	92,29	89,94	92,82
4,0	Seca	0	71,54	71,65	76,46	74,75	76,65	73,39
	250 °C	0	41,19	51,75	53,32	52,74	58,45	54,68
	350 °C	0	66,30	61,15	70,20	66,71	68,97	66,77
	450 °C	0	80,20	82,85	86,40	88,00	94,31	94,37

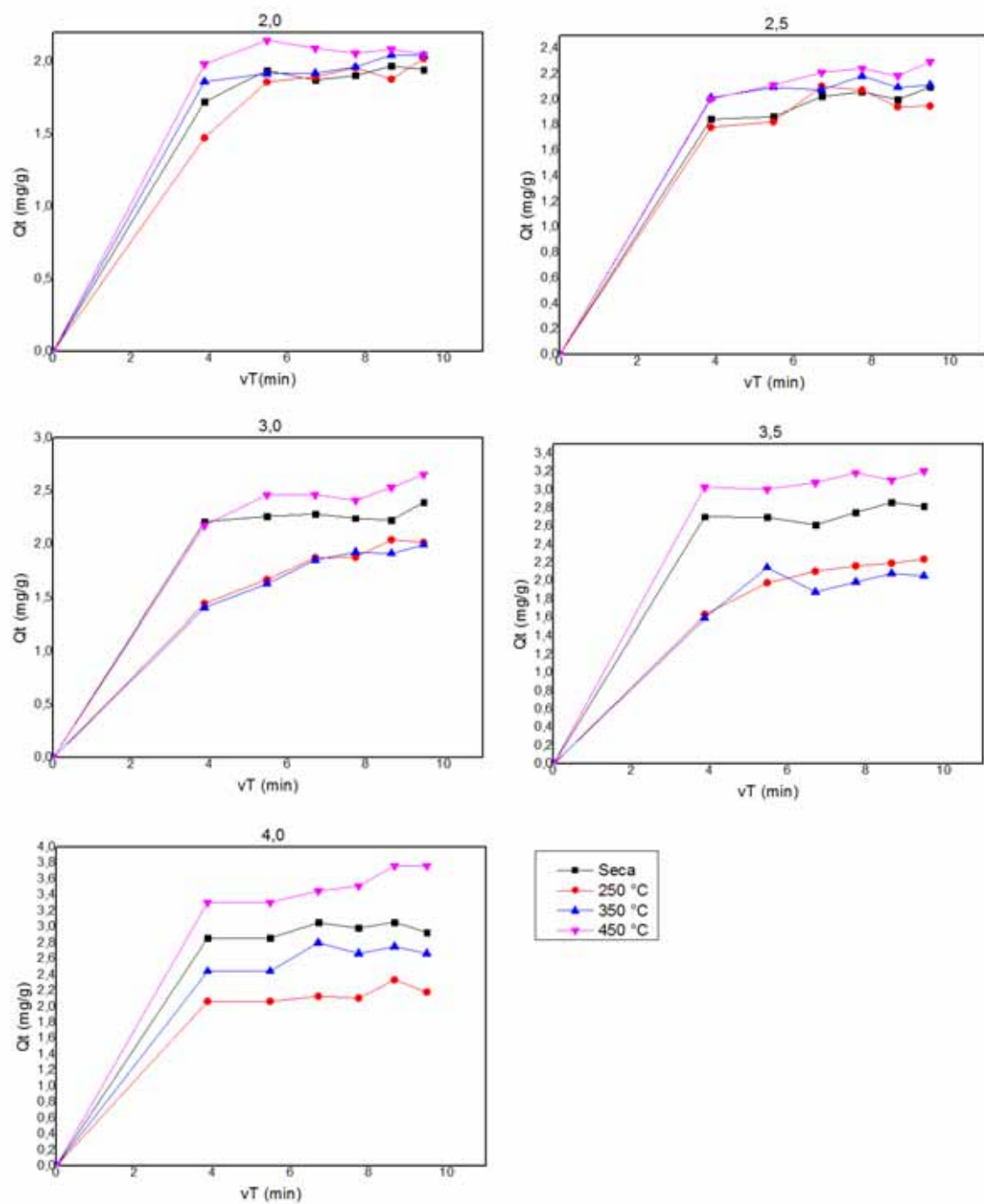
Analisando os resultados obtidos para o Pb nota-se um padrão no perfil das curvas de remoção do contaminante pelas amostras, onde a maior taxa de adsorção ocorreu nos 15 primeiros minutos dos experimentos, caracterizando uma remoção rápida.

Para este metal observa-se que o BC de 450 °C apresentou os melhores resultados, tendo sido obtido uma taxa de remoção de cerca de 95% na maior concentração; para este BC nota-se que com o aumento da concentração houve o aumento na porcentagem de remoção do contaminante, caracterizando uma relação direta, pelo menos até a concentração de 4 mg.L⁻¹, a maior concentração estudada. Para os BC de 250 °C e 350 °C observa-se que com o aumento da concentração houve a diminuição da capacidade adsortiva. A amostra seca apresentou ótimos resultados, com a segunda maior taxa de remoção e, sua capacidade adsortiva pouco variou com o aumento da concentração.

O Pb, dentre os diferentes metais estudados, foi o contaminante que apresentou as melhores taxas de remoção para a amostra seca e os diferentes BC, provavelmente devido suas características intrínsecas as quais proporcionaram uma maior afinidade pelo material adsorvente. Assim, levando em consideração a alta periculosidade deste contaminante e o fácil acesso e praticidade da matéria-prima estudada, pode-se dizer que cascas de laranja, secas ou pirolisadas, são potenciais materiais adsorvedores do metal Pb.

Assim como observado para os demais contaminantes estudados, a remoção do Pb pela casca seca de laranja e pelos BC foi rápida no início do experimento tornando-se lenta até se estagnar com o aumento do tempo de contato, sugerindo que seu comportamento cinético de difusão intrapartícula também é similar ao descrito anteriormente para o Zn. A Figura 29 traz as curvas de difusão intrapartícula do Pb para os diferentes adsorventes nas diferentes concentrações estudadas.

Figura 29. Efeito do tempo de contato na adsorção do Pb para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.6.2 Isotermas de adsorção

Figura 30. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Pb

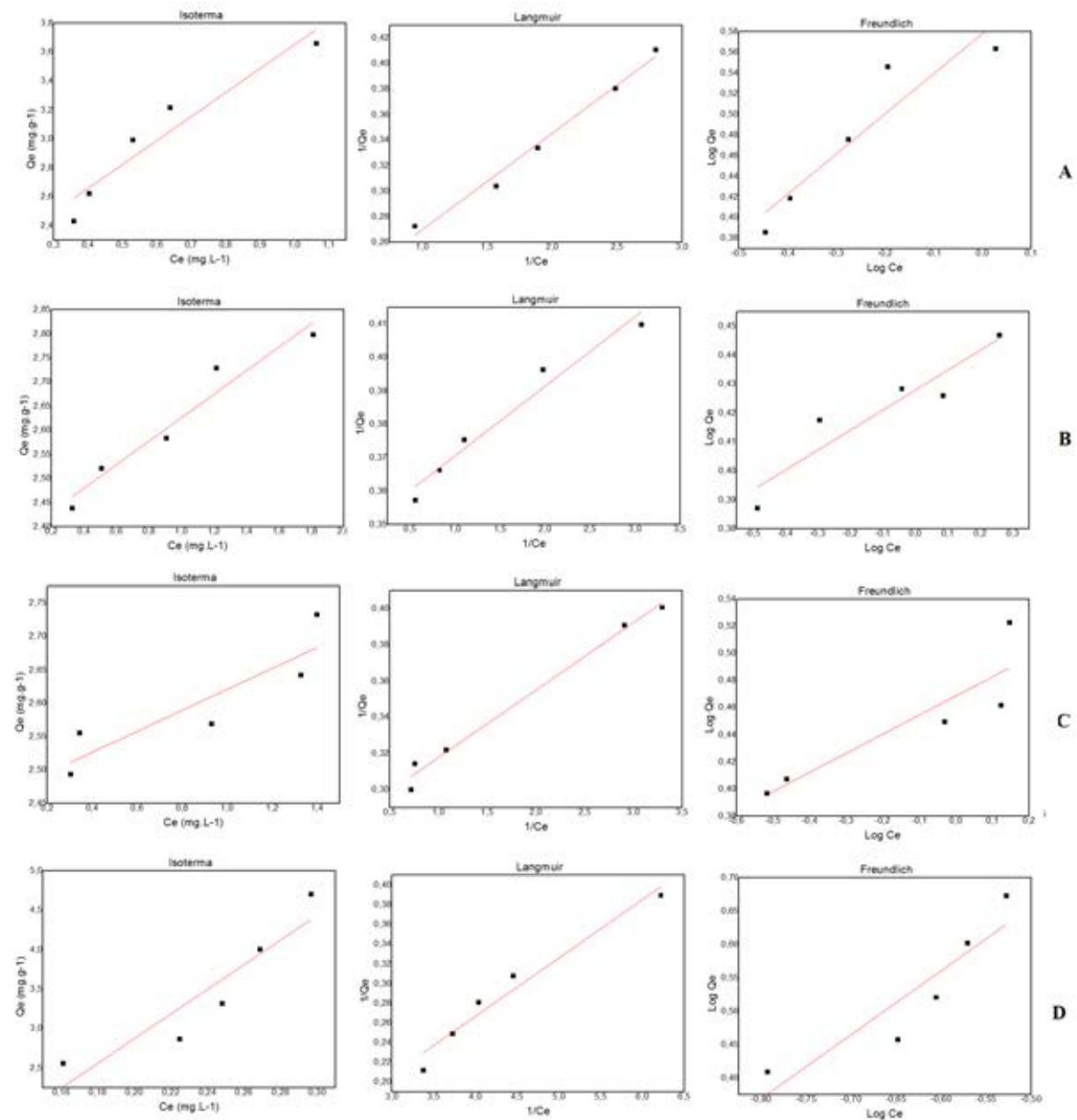


Tabela 23. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Pb adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	Isotermas	LANGMUIR				FREUNDLICH		
	R ²	K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F	R ²
Pó seco	0,89	0,335	14,641	0,169	0,98	-0,248	2,657	0,83
250 °C	0,93	0,606	43,103	0,260	0,95	-0,375	15,479	0,84
350 °C	0,73	0,580	40,816	0,254	0,94	-0,355	15,600	0,74
450 °C	0,80	0,650	50,505	0,287	0,97	-0,290	20,964	0,82

Os R^2 das isotermas de adsorção mostram que os resultados foram próximos de 1 para a casca seca e para o BC de 450 °C. Apesar de os BC terem apresentado R^2 mais baixos, as porcentagens de remoção demonstram que todas as amostras estudadas foram eficientes na adsorção deste contaminante.

Observa-se que todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, indicando que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

De acordo com os resultados de q_m observa-se que a capacidade máxima de adsorção aumentou conforme o aumento da temperatura de pirólise do material, sendo justificado pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis devido ao aumento da porosidade, como demonstrado pela análise de MEV.

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C foi o qual apresentou os maiores valores.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsorptivo é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes.

5.3.6.3 Balanço energético

Os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo do Pb encontram-se dispostos na Tabela 24.

Tabela 24. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
2,0	Seca	273,15	5,333	-3801,41		
		292,15	4,832	-3905,30	-34,22	-30,62
		393,15	4,535	-4060,59		
	250 °C	273,15	6,500	-4250,86		
		292,15	6,201	-4522,79	-24,25	-30,04
		393,15	5,807	-4722,86		
	350 °C	273,15	7,225	-4491,18		
		292,15	6,727	-4724,49	-28,11	-32,44
		393,15	6,323	-4955,90		
	450 °C	273,15	7,572	-4597,60		
		292,15	6,924	-4795,92	-36,84	-0,35
		393,15	6,366	-4971,42		
2,5	Seca	273,15	6,365	-4203,32		
		292,15	5,862	-4385,25	-28,27	-30,92
		393,15	5,563	-4611,91		
	250 °C	273,15	4,148	-3230,79		
		292,15	3,840	-3340,40	-39,35	-29,33
		393,15	3,449	-3325,61		
	350 °C	273,15	6,639	-4298,89		
		292,15	6,131	-4498,26	-30,79	-32,24
		393,15	5,732	-4694,43		
	450 °C	273,15	14,926	-6138,79		
		292,15	14,278	-6590,28	-17,88	-0,38
		393,15	13,712	-7035,37		
3,0	Seca	273,15	4,919	-3617,96		
		292,15	4,511	-3738,86	-32,42	-29,13
		393,15	4,215	-3867,82		
	250 °C	273,15	2,253	-1845,42		
		292,15	2,227	-1981,11	-23,28	-17,13
		393,15	2,0236	-1894,03		
	350 °C	273,15	2,346	-1936,48		
		292,15	2,145	-1892,84	-27,67	-18,69
		393,15	2,053	-1936,45		
	450 °C	273,15	10,538	-5348,29		
		292,15	9,887	-5679,99	-25,80	-0,36
		393,15	9,323	-5999,64		

Concentração (mg.L ⁻¹)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
3,5	Seca	273,15	4,811	-3567,64	-33,21	-29,10
		292,15	4,413	-3679,01		
		393,15	4,115	-3798,28		
	250 °C	273,15	1,874	-1426,96	-28,31	-16,50
		292,15	1,845	-1517,57		
		393,15	1,641	-1336,47		
	350 °C	273,15	1,671	-1166,08	-39,99	-18,37
		292,15	1,470	-956,83		
		393,15	1,384	-867,45		
	450 °C	273,15	13,579	-5923,93	-19,74	-0,37
		292,15	12,923	-6344,53		
		393,15	12,361	-6757,56		
4,0	Seca	273,15	3,058	-2538,72	-29,29	-22,34
		292,15	2,754	-2515,16		
		393,15	2,653	-2626,86		
	250 °C	273,15	1,286	-572,28	-26,23	-11,11
		292,15	1,205	-465,52		
		393,15	1,139	-343,99		
	350 °C	273,15	2,209	-1800,32	-29,51	-18,53
		292,15	2,004	-1729,90		
		393,15	1,918	-1751,85		
	450 °C	273,15	17,671	-6522,063	-24,15	-0,42
		292,15	16,778	-6989,41		
		393,15	15,772	-7410,31		

Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo adsorptivo exotérmico, factível e termodinamicamente favorável.

5.3.7 Solução multi-elementar

Para uma melhor visualização e análise dos resultados obtidos, os dados foram separados por concentração e pelo material adsorvente utilizado.

5.3.7.1 Concentração 2 mg.L^{-1}

Figura 31. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 2 mg.L^{-1}

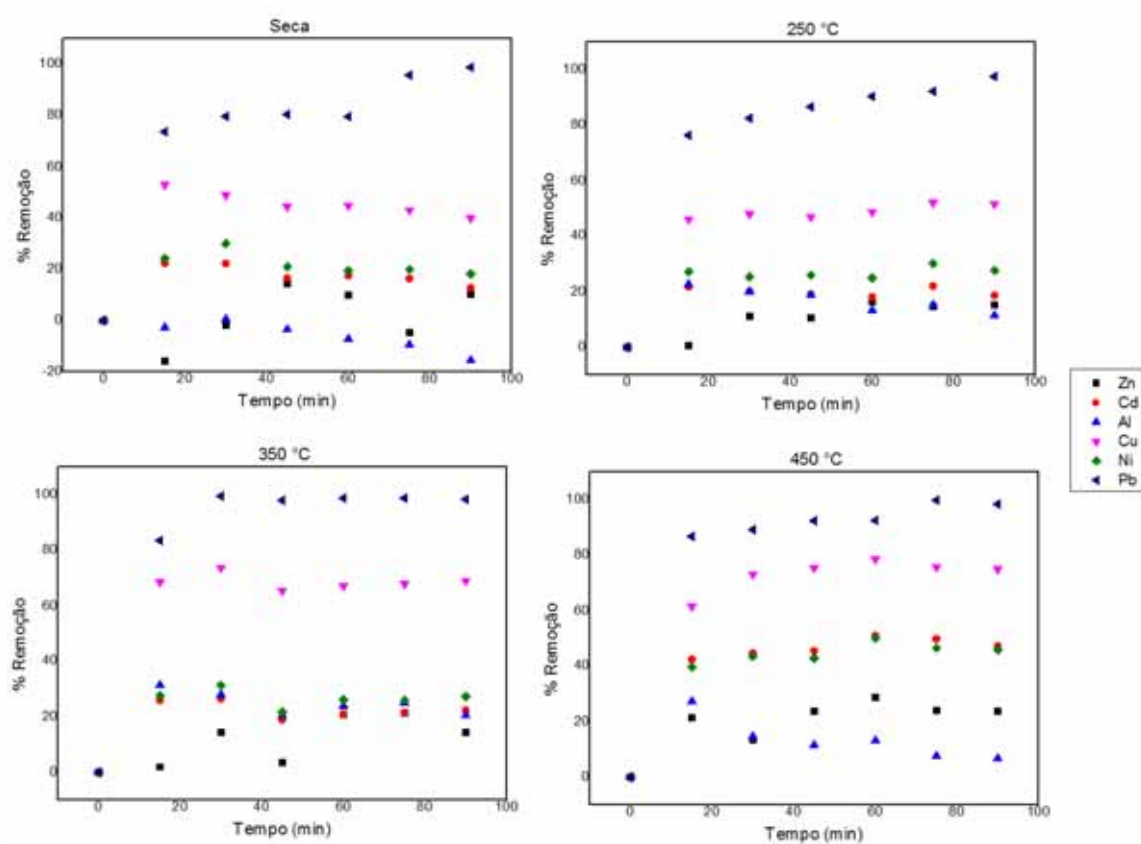


Tabela 25. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 2,0 mg.L⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo

Contaminantes	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
Zinco	Seca	0	-15,83	-1,76	14,51	10,02	-4,42	10,31
	250 °C	0	0,65	11,20	10,77	16,71	14,85	15,37
	350 °C	0	2,05	14,49	3,63	21,00	21,51	14,43
	450 °C	0	21,40	13,70	23,89	28,89	24,21	23,95
Cádmio	Seca	0	22,43	22,27	16,58	17,41	16,31	12,79
	250 °C	0	21,71	20,12	19,07	18,06	22,02	18,71
	350 °C	0	25,99	26,50	18,91	20,90	21,58	22,37
	450 °C	0	42,45	44,69	45,48	51,00	49,87	47,19
Alumínio	Seca	0	-2,66	0,43	-3,49	-7,21	-9,43	-15,48
	250 °C	0	22,62	20,08	18,66	13,36	15,20	11,38
	350 °C	0	31,46	28,05	20,52	23,95	25,07	20,50
	450 °C	0	27,27	14,66	11,51	13,11	7,57	6,73
Cobre	Seca	0	53,03	48,94	44,37	44,86	43,07	40,02
	250 °C	0	46,07	48,04	46,91	48,71	52,05	51,65
	350 °C	0	68,56	73,74	65,41	67,10	67,98	69,00
	450 °C	0	61,59	73,13	75,46	78,54	75,68	75,01
Níquel	Seca	0	24,21	30,09	21,00	19,41	20,00	18,25
	250 °C	0	27,17	25,41	26,00	24,99	30,09	27,72
	350 °C	0	27,70	31,38	21,77	26,10	25,94	27,31
	450 °C	0	39,76	43,61	42,84	50,05	46,54	45,89
Chumbo	Seca	0	73,58	79,71	64,38	79,50	95,80	38,84
	250 °C	0	76,32	82,48	56,612	90,42	92,22	47,61
	350 °C	0	83,51	99,48	98,00	98,77	48,76	58,37
	450 °C	0	16,77	89,12	72,45	72,47	89,74	81,40

Para a concentração de 2 mg.L⁻¹ observou-se diferentes comportamentos de sorção dos materiais utilizados, havendo a similaridade que, a maior taxa de adsorção ocorreu durante os 15 minutos iniciais do experimento.

Observou-se que para todas as amostras a maior taxa de adsorção foi o do contaminante Pb, com 99% de remoção, seguido do Cu, com cerca de 75% de remoção. As menores taxas de adsorção foram do Al do Zn, com taxas máximas de remoção de 20%. Esses metais estão presentes na constituição dos BC e da amostra seca, o que pode ter levado ao aumento de suas concentrações nas soluções devido a dessorção dos mesmos. Os demais contaminantes apresentaram taxas de remoção inferiores a 50%.

Dessa forma, pode-se supor que o Pb possui maior afinidade pelos sítios ativos disponíveis dos materiais adsorventes estudados, preenchendo-os rapidamente,

caracterizando sua maior remoção da solução. Enquanto que o Al, além de possuir uma menor afinidade pelos adsorventes, está presente em grande quantidade como componente estrutural dos mesmos, havendo sua dessorção durante o processo.

5.3.7.2 Concentração $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$

Figura 32. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$

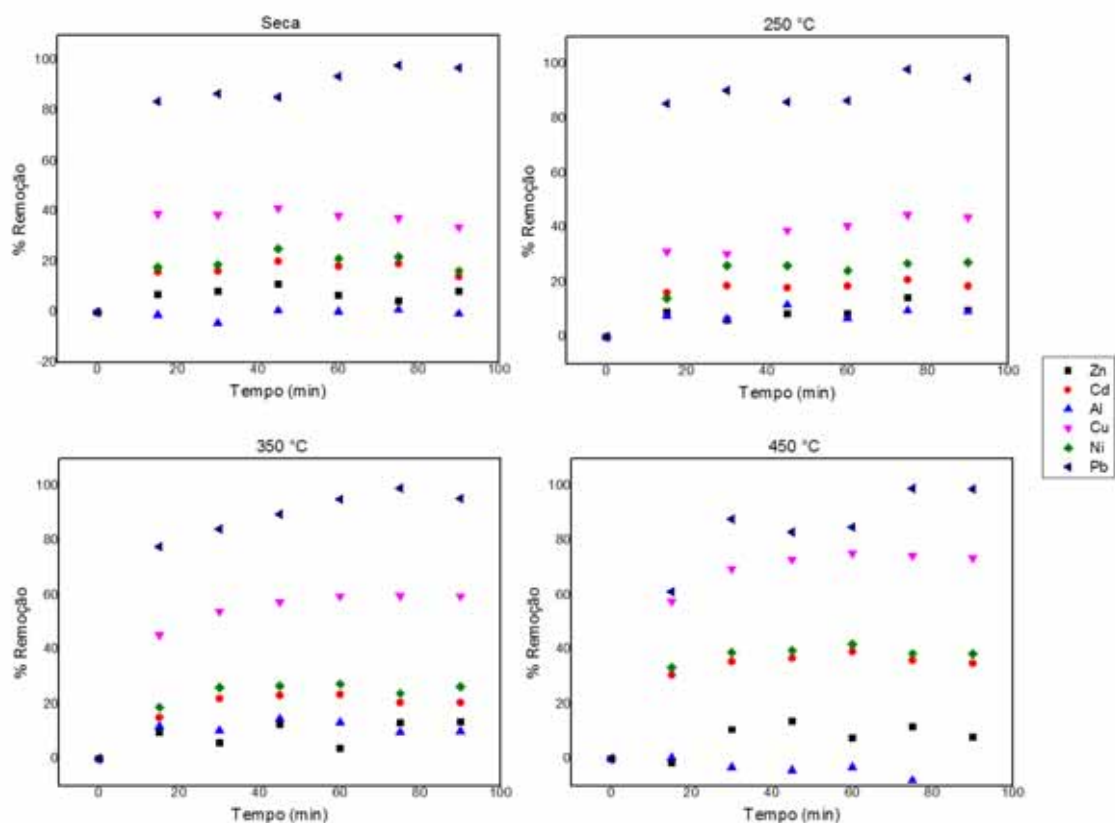


Tabela 26. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo

Contaminantes	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
Zinco	Seca	0	7,27	8,37	11,26	6,84	4,50	8,53
	250 °C	0	9,21	6,41	8,71	8,56	14,34	9,89
	350 °C	0	9,76	5,87	12,87	4,02	13,24	13,64
	450 °C	0	-1,36	10,79	13,92	7,81	11,78	8,03
Cádmio	Seca	0	16,12	16,39	20,28	18,29	19,32	14,13
	250 °C	0	16,32	18,82	18,14	18,72	21,00	18,66
	350 °C	0	15,13	22,146	23,25	23,70	20,64	20,68
	450 °C	0	30,74	35,71	36,90	39,28	36,09	35,02
Alumínio	Seca	0	-1,03	-4,38	0,69	0,30	0,86	-0,65
	250 °C	0	7,64	6,53	11,77	6,75	9,64	9,33
	350 °C	0	11,85	10,36	14,67	13,33	9,76	9,97
	450 °C	0	0,40	-3,08	-4,25	-3,09	-7,99	-14,57
Cobre	Seca	0	39,14	38,82	41,31	38,34	37,49	33,80
	250 °C	0	31,27	30,49	39,13	40,72	44,76	43,85
	350 °C	0	45,39	54,06	57,58	59,66	59,75	59,68
	450 °C	0	57,74	69,71	73,06	75,34	74,56	73,62
Níquel	Seca	0	17,93	18,94	25,14	21,27	22,00	16,51
	250 °C	0	14,04	26,14	26,13	24,26	26,94	27,27
	350 °C	0	18,95	26,09	26,78	27,43	24	26,39
	450 °C	0	33,45	38,91	39,72	41,97	38,59	38,47
Chumbo	Seca	0	83,72	86,81	75,48	93,64	58,02	43,09
	250 °C	0	85,50	90,37	66,10	86,63	98,04	94,86
	350 °C	0	77,77	44,24	89,66	95,18	99,15	95,39
	450 °C	0	61,28	87,88	73,15	84,97	99,12	68,84

Para todas as amostras da concentração de 2,5 mg.L⁻¹ observa-se uma rápida adsorção de todos os contaminantes, havendo adsorção máxima nos 15 primeiros minutos de teste.

Para a amostra seca o Pb foi o metal de maior adsorção, onde nos 15 minutos iniciais houve uma alta taxa de remoção, cerca de 98% , atingindo assim o equilíbrio. O Cu foi o segundo metal com maior taxa de adsorção, com 40%. Os demais contaminantes obtiveram taxas de remoção inferiores a 40%, tendo chegado rapidamente ao equilíbrio. Observa-se também uma sutil dessorção do Al.

Para o BC de 250 °C o Pb também foi o metal de maior taxa de remoção, com valor de aproximadamente 95%, apresentando leves oscilações de adsorção e dessorção ao longo do experimento, característico do estado de equilíbrio. O Cu foi o metal que

apresentou a segunda melhor taxa de remoção, com cerca de 40% de adsorção. Os demais metais apresentaram taxas inferiores a 30% de remoção.

O Pb também apresentou as melhores taxas de remoção para o BC de 350 °C, com cerca de 95% de remoção, e o Cu a segunda melhor taxa, com 50%. Os demais contaminantes não obtiveram taxas maiores do que 30%.

Para o BC de 450 °C observou-se que os contaminantes Pb e Cu obtiveram taxas altas e similares de remoção, em torno de 70%. Os contaminantes Zn, Ni e Cd apresentaram taxas abaixo de 40% e houve a dessorção do Al do material, aumentando sua concentração na solução teste.

Os metais Pb e Cu foram os que apresentaram as maiores taxas de remoção respectivamente, enquanto que o Al e o Zn foram os que obtiveram as menores taxas, com máximas de 13% e 10% respectivamente.

5.3.7.3 Concentração 3 mg.L⁻¹

Figura 33. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 3,0 mg.L⁻¹

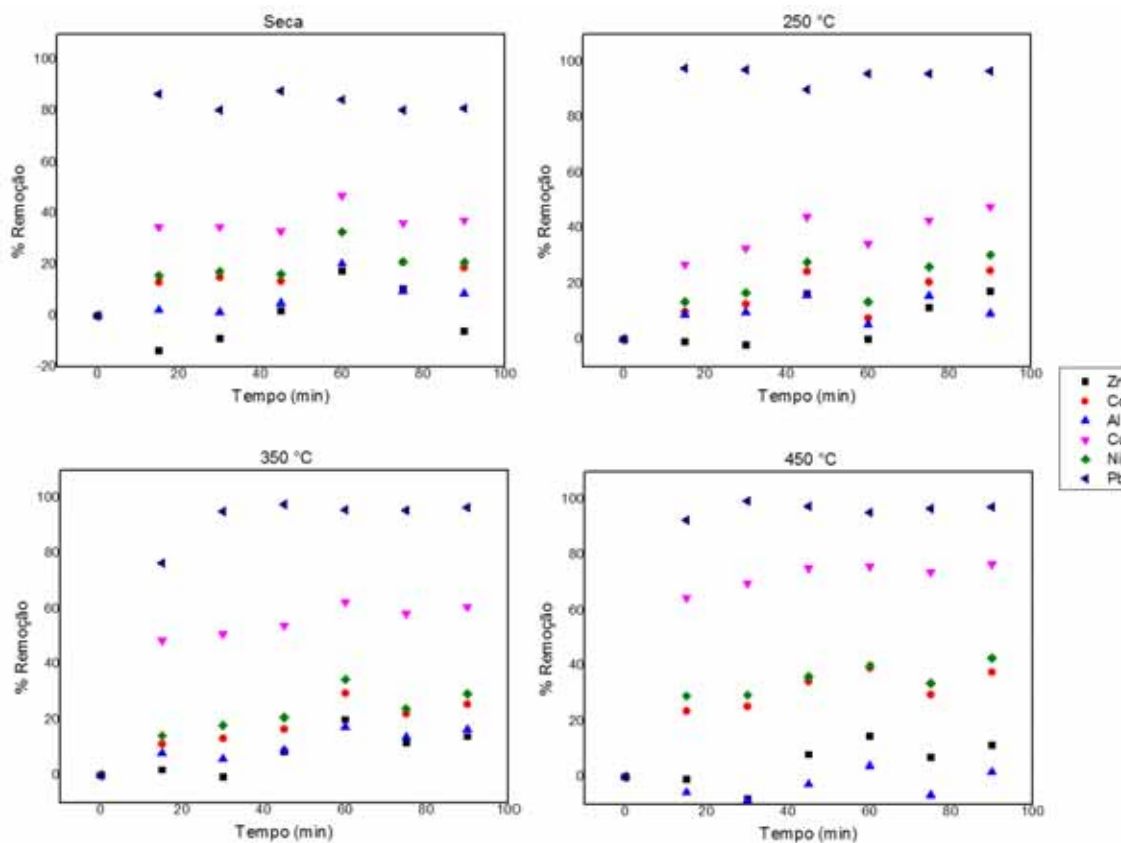


Tabela 27. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 3,0 mg.L⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo

Contaminantes	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
Zinco	Seca	0	-13,56	-8,63	2,08	17,63	10,54	-5,89
	250 °C	0	-0,79	-1,86	16,67	0,20	11,58	17,40
	350 °C	0	2,04	-0,41	8,55	20,21	11,82	14,02
	450 °C	0	-0,74	-7,76	8,24	14,83	7,09	11,50
Cádmio	Seca	0	13,20	15,18	13,46	32,78	20,95	18,91
	250 °C	0	9,98	12,75	24,54	7,71	20,68	24,77
	350 °C	0	11,27	13,37	16,68	29,64	22,27	25,68
	450 °C	0	23,80	25,48	34,45	39,36	29,75	37,83
Alumínio	Seca	0	2,22	1,41	4,99	20,25	9,72	8,64
	250 °C	0	8,92	9,73	15,99	5,30	15,70	9,26
	350 °C	0	7,98	5,89	9,00	17,39	13,74	16,51
	450 °C	0	-5,64	-8,60	-2,67	3,90	-6,51	1,70
Cobre	Seca	0	34,78	34,77	33,16	47,07	36,44	37,35
	250 °C	0	26,99	32,87	44,23	34,45	42,89	47,82
	350 °C	0	48,67	51,09	54,04	62,60	58,33	60,77
	450 °C	0	64,57	69,92	75,32	75,92	73,90	76,69
Níquel	Seca	0	15,85	17,32	16,35	32,71	21,17	20,95
	250 °C	0	13,55	16,76	27,78	13,57	26,22	30,43
	350 °C	0	14,24	18,01	20,90	34,56	23,97	29,39
	450 °C	0	29,23	29,51	36,10	40,18	33,72	42,89
Chumbo	Seca	0	86,62	70,41	67,85	64,44	60,46	71,04
	250 °C	0	97,72	97,24	90,05	95,82	60,86	96,77
	350 °C	0	76,49	95,12	97,70	85,70	55,59	86,53
	450 °C	0	92,65	99,52	77,55	63,34	73,78	81,40

Nesta concentração, para todas as amostras, observa-se uma rápida adsorção de todos os contaminantes, havendo adsorção máxima nos 15 primeiros minutos de teste, tendo sido então atingido o equilíbrio.

O Pb foi o contaminante com maior afinidade pelo material adsorvente, com a maior taxa de remoção, com cerca de 96%, seguido do Cu com 76% de adsorção. Os demais contaminantes obtiveram taxas máximas de 40%. Nessa concentração, o BC de 450 °C foi o que obteve os melhores resultados.

Para as amostras seca e de 450 °C nota-se a dessorção do Al e do Zn, sendo esses os contaminantes com as menores taxas de remoção.

5.3.7.4 Concentração 3,5 mg.L⁻¹

Figura 34. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 3,5 mg.L⁻¹

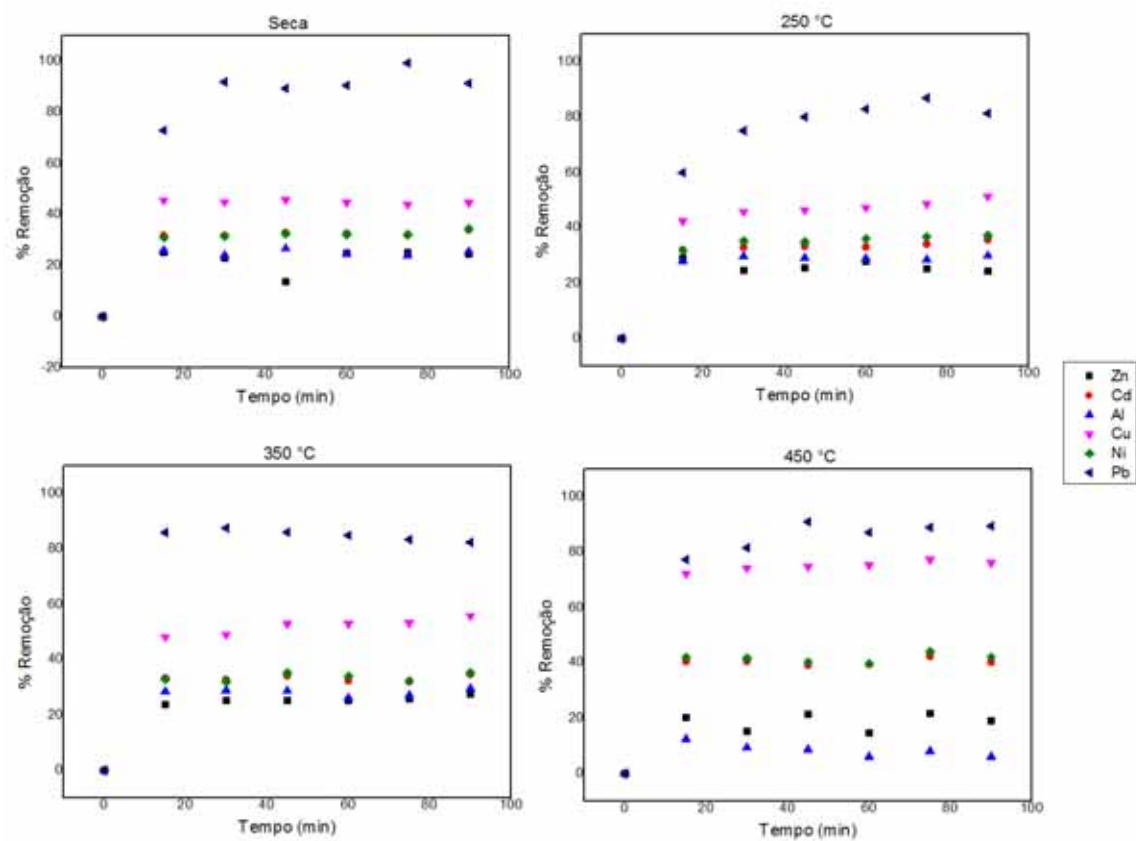


Tabela 28. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 3,5 mg.L⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo

Contaminantes	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
Zinco	Seca	0	25,18	22,97	13,82	25,15	25,19	24,81
	250 °C	0	29,18	24,90	25,54	27,91	25,52	24,59
	350°C	0	23,82	25,34	25,23	25,41	25,79	27,60
	450°C	0	20,45	15,25	21,41	14,81	21,91	19,30
Cádmio	Seca	0	31,78	31,79	32,93	32,58	31,86	34,03
	250 °C	0	32,02	32,96	33,40	33,11	34,06	35,70
	350°C	0	33,41	32,79	34,14	32,42	32,06	34,64
	450°C	0	40,58	40,53	39,19	39,45	42,40	40,20
Alumínio	Seca	0	25,93	24,04	26,68	24,73	23,95	25,45
	250 °C	0	28,01	29,63	29,07	28,94	28,49	29,91
	350°C	0	28,50	28,92	28,69	26,08	27,13	29,51
	450°C	0	12,39	9,36	8,70	6,07	8,12	6,08
Cobre	Seca	0	45,62	44,99	45,80	44,78	43,91	44,74
	250 °C	0	42,44	45,80	46,41	47,27	48,58	51,36
	350°C	0	48,22	49,02	52,97	53,03	53,27	55,80
	450°C	0	72,28	74,36	74,79	75,32	77,38	76,19
Níquel	Seca	0	31,03	31,47	32,56	32,27	32,16	34,39
	250 °C	0	31,84	35,22	34,90	36,00	36,78	37,33
	350°C	0	32,81	31,99	35,32	34,02	32,46	35,17
	450°C	0	42,09	41,74	40,33	39,71	44,00	42,13
Chumbo	Seca	0	72,99	91,97	79,41	84,62	99,34	91,38
	250 °C	0	59,98	45,16	80,03	82,95	66,93	71,35
	350°C	0	85,91	57,54	86,03	84,92	83,36	72,35
	450°C	0	77,33	81,61	91,03	87,19	88,94	89,47

Observou-se uma rápida adsorção dos contaminantes para todas as amostras, havendo a adsorção mais alta nos 15 primeiros minutos de teste. O BC de 250 °C apresentou uma lenta adsorção após decorrido os 15 minutos iniciais, as outras amostras, após decorrido esse período, já apresentavam-se em equilíbrio.

O Pb foi o contaminante de maior taxa de remoção, apresentou a maior afinidade pelos adsorventes, chegando a 90% de adsorção para o BC de 450 °C. O Cu foi o metal que apresentou as segundas melhores taxas de remoção, com máxima de 75% para o BC de 450 °C também. Os demais metais apresentaram taxas inferiores a 35%. O Al e o Zn foram os que obtiveram as menores taxas de adsorção, com remoção máxima de 30% para ambos os metais.

5.3.7.5 Concentração 4 mg.L⁻¹

Figura 35. Porcentagem de remoção dos diferentes metais componentes da solução multi-elementar pela amostra seca de casca de laranja e pelas pirólises na concentração de 4,0 mg.L⁻¹

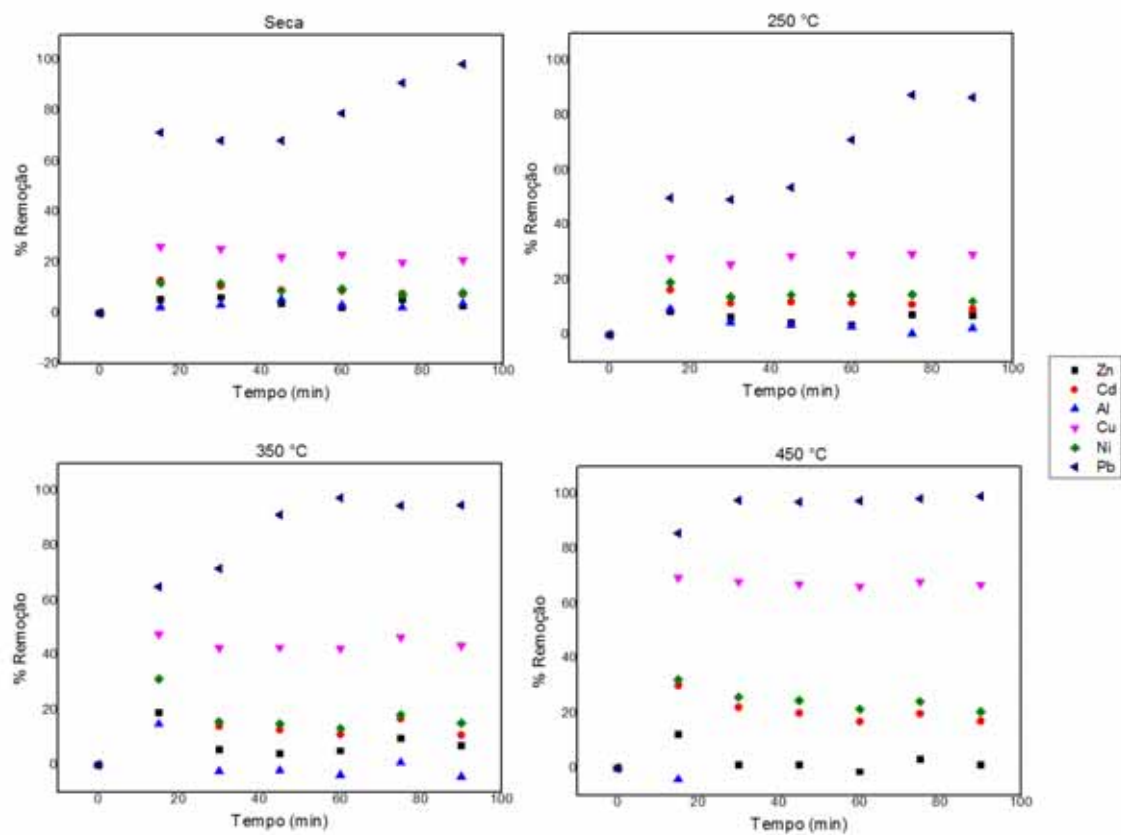


Tabela 29. Porcentagens de remoção dos contaminantes Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb na concentração de 4,0 mg.L⁻¹ da solução multielementar ao longo do tempo

Contaminantes	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
Zinco	Seca	0	5,70	6,41	3,88	2,45	5,64	2,88
	250 °C	0	8,61	6,53	4,54	3,51	7,51	7,25
	350°C	0	19,23	5,62	4,38	5,26	9,94	7,19
	450°C	0	12,45	1,32	1,41	-1,17	3,25	1,44
Cádmio	Seca	0	12,93	10,76	9,08	8,90	7,81	7,52
	250 °C	0	16,33	11,68	12,08	11,74	11,09	9,44
	350°C	0	31,39	14,18	12,83	11,11	16,92	10,91
	450°C	0	30,13	22,25	20,09	17,04	19,90	17,19
Alumínio	Seca	0	2,45	3,32	5,45	3,14	2,18	3,74
	250 °C	0	9,41	4,44	3,52	2,91	0,44	2,38
	350°C	0	14,83	-2,35	-2,06	-3,70	0,81	-4,34
	450°C	0	-4,04	-15,09	-18,88	-23,03	-23,20	-27,07
Cobre	Seca	0	26,36	25,43	22,14	23,19	20,11	20,98
	250 °C	0	28,16	25,65	28,82	29,37	29,50	29,32
	350°C	0	47,74	42,82	43,01	42,44	46,57	43,59
	450°C	0	69,44	68,19	67,27	66,32	68,07	66,92
Níquel	Seca	0	12,02	11,78	8,82	9,52	7,39	8,05
	250 °C	0	19,12	13,74	14,53	14,48	14,70	12,19
	350°C	0	31,33	15,75	14,93	13,36	18,34	15,29
	450°C	0	32,23	25,95	24,66	21,53	24,26	20,59
Chumbo	Seca	0	91,42	68,31	68,24	78,98	91,02	98,52
	250 °C	0	49,98	49,35	53,75	71,18	47,56	66,60
	350°C	0	65,01	61,71	91,26	97,49	81,60	94,88
	450°C	0	85,75	97,76	97,14	77,57	81,42	76,15

Nota-se uma rápida adsorção dos contaminantes, para as diferentes amostras, havendo a adsorção máxima nos 15 primeiros minutos do experimento. O Pb foi o contaminante de maior taxa de remoção, chegando a 100% de adsorção para a amostra seca. O Cu foi o metal que apresentou as segundas melhores taxas de remoção, com máxima de 60%. Os demais metais apresentaram taxas baixas de adsorção, inferiores a 30%. O Al e o Zn obtiveram as menores taxas de adsorção, com remoção máxima de 10% para o Zn e 3% para o Al, tendo sido observado dessorção para este último.

5.3.7.6 Análise comparativa

A casca seca da laranja e os BC apresentaram comportamentos semelhantes de adsorção dos metais estudados nas diferentes concentrações, onde a ordem decrescente de remoção dos contaminantes obtidas experimentalmente se deu por: $Pb > Cu > Ni > Cd > Zn > Al$.

A adsorção de metais é um processo competitivo entre os íons presentes na solução e aqueles retidos na superfície do material adsorvente, onde a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção dos diferentes compostos (MURALI e AYLMOORE, 1983; ECHEVERRÍA et al., 1998). Dessa forma, devido a diversos fatores como, por exemplo, a composição do adsorbato e as condições experimentais, a afinidade de adsorção é variável. A Tabela 30 traz algumas propriedades dos metais estudados que auxiliarão na discussão do processo adsorptivo observado.

Tabela 30. Valores de eletronegatividade (Pauling), da energia de hidratação (kJ/mol) e dos raios hidratados dos metais Zn, Cd, Al, Cu, Ni e Pb (LEE, 2000)

Metais	Eletronegatividade (Pauling)	Raio iônico hidratado (Å)	Energia de Hidratação (kJ/mol)
Al	1,61	4,75	-4660
Zn	1,65	4,30	-2044
Cd	1,69	4,26	-1806
Cu	1,90	4,19	-2100
Ni	1,91	4,04	-2106
Pb	2,33	4,01	-1480

A eletronegatividade é uma grandeza que mensura a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação, sendo relacionada ao raio atômico, quanto menor o tamanho do átomo maior será a força de atração, uma vez que a distância entre o núcleo e a eletrosfera é menor (LEE, 2000). Dessa forma, ela se constitui um importante fator que influencia a preferência de um metal a outro no processo adsorptivo (MCBRIDE e BLASIAK, 1979).

Considerando-se somente a eletronegatividade na ordem de seletividade de remoção dos contaminantes, têm-se: $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al$.

Entretanto, a seletividade dos adsorventes por determinado contaminante pode ser resultado de vários fatores que influenciam o comportamento da troca dos íons, como por exemplo, a energia livre de hidratação e o tamanho do raio iônico hidratado. Metais com

altas energias de hidratação tendem a permanecer na solução, enquanto que os de menores energias de hidratação são mais facilmente adsorvidos (SHERRY, 1969; OUKI e KAVANNAGH, 1997).

Levando em consideração somente a energia livre de hidratação, a ordem de seletividade dos contaminantes se da por: $Pb > Cd > Cu > Ni > Zn > Al$.

Segundo Ortiz (2000) um íon menor tem maior capacidade de preencher poros, falhas e descontinuidades da superfície do material adsorvente do que íons metálicos maiores, dessa forma, de acordo com a Tabela 30, a maior afinidade da casca seca e dos BC deveria ser para os íons que apresentassem menores raios iônicos hidratados, seguindo a seguinte ordem de seletividade: $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al$.

As diferentes ordens de seletividade explicam a preferência da casca seca e dos BC pelo Pb, uma vez que este apresenta maior eletronegatividade, menor energia de hidratação assim como o menor raio iônico hidratado, o que certamente facilita sua adsorção nos poros e fissuras presentes no material como demonstradas pela análise de MEV. Explica-se também a menor preferência desses materiais pelo Zn e pelo Al, que apresentam as eletronegatividades mais baixas, os maiores raios iônicos e as maiores energias de hidratação.

A incoerência observada da maior adsorção do Cu ao invés do Ni pode ser atribuída a alta estabilidade do complexo aquoso que o Ni apresenta (SHERRY, 1969).

De forma geral os resultados obtidos encontram-se dentro do esperado pela literatura. Os desvios observados podem ser atribuídos a combinação dos fatores de energia livre de hidratação e tamanho de raio hidratado.

5.3.8 Etilbenzeno

5.3.8.1 Porcentagem de remoção

A Figura 36 e a Tabela 31 são relativas as porcentagens de adsorção do Etilbenzeno pela amostra seca de casca de laranja e pelos diferentes BC no decorrer de 240 minutos em concentrações variando de 50 a 200 ppm.

Figura 36. Porcentagens de remoção do Etilbenzeno nas diferentes concentrações ao longo do tempo para as diferentes amostras estudadas

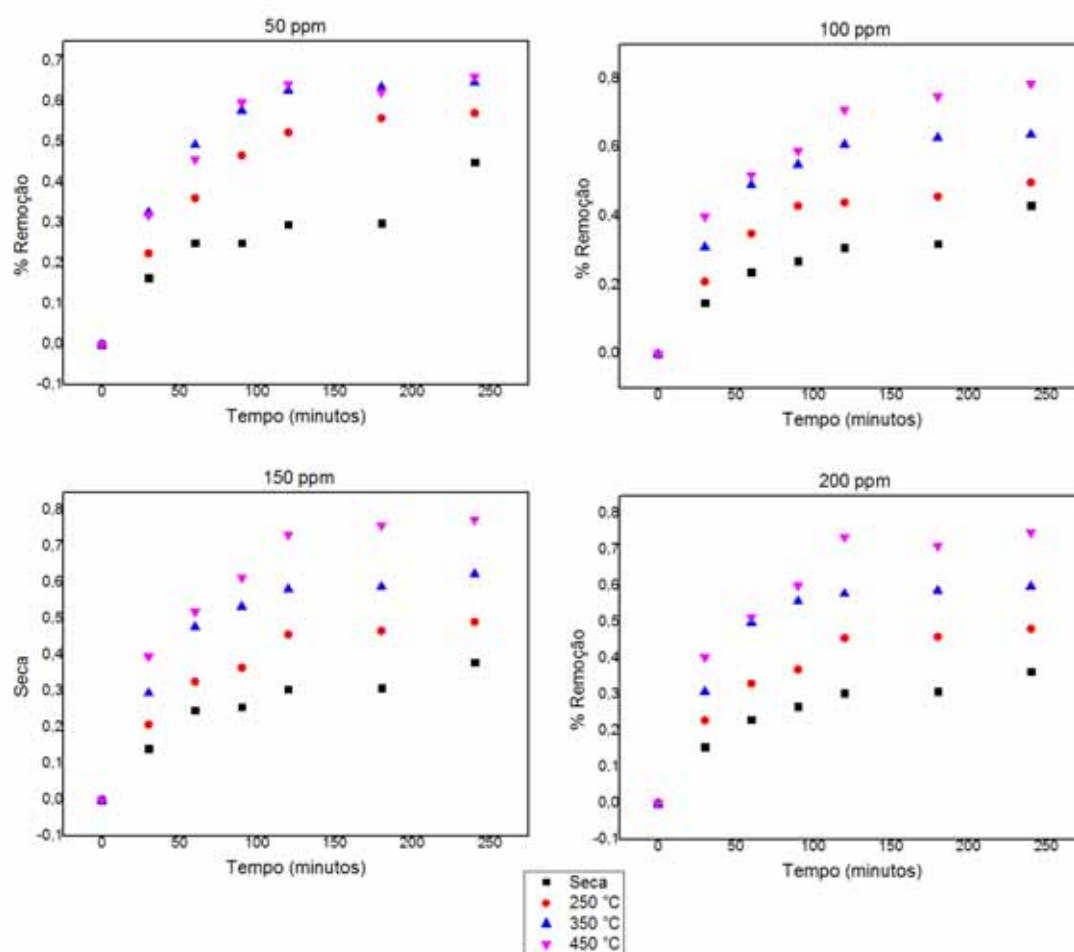


Tabela 31. Porcentagens de remoção do Etilbenzeno pelas amostras seca e pirolisadas nas diferentes concentrações estudadas ao longo do tempo

Concentração ppm	Amostras	Tempo (minutos)						
		0	30	60	90	120	180	240
50	Seca	0	16,47	25,11	25,09	29,73	30,04	45,14
	250 °C	0	22,58	36,20	46,78	52,45	55,98	57,23
	350 °C	0	32,70	49,37	57,89	62,84	63,69	64,84
	450 °C	0	32,06	45,76	59,90	64,40	62,40	66,10
100	Seca	0	14,98	23,83	27,03	31,02	32,01	43,18
	250 °C	0	21,09	35,05	43,08	44,10	45,80	49,93
	350 °C	0	31,06	49,14	55,10	60,93	62,89	63,89
	450 °C	0	40,01	52,06	59,02	71,07	74,90	78,51
150	Seca	0	14,32	24,85	25,73	30,63	31,02	38,07
	250 °C	0	20,89	32,76	36,62	45,78	46,78	49,33
	350 °C	0	29,60	47,86	53,50	58,33	58,98	62,47
	450 °C	0	39,68	52,07	61,49	73,37	75,90	77,51
200	Seca	0	15,68	23,22	26,79	30,51	30,98	36,43
	250 °C	0	23,04	33,16	37,06	45,72	46,08	48,32
	350 °C	0	30,90	50,05	55,89	57,97	58,78	60,03
	450 °C	0	40,43	51,51	60,20	73,59	71,20	74,89

Os resultados obtidos mostram que o BC de 450 °C apresentou os melhores resultados de remoção do Etilbenzeno em todas as concentrações, tendo sua capacidade variada com o aumento da concentração estudada. Nota-se que a diferença das taxas de remoção variou sensivelmente de material para material nas concentrações mais baixas, porém, esta aumentou de forma significativa com o aumento das concentrações.

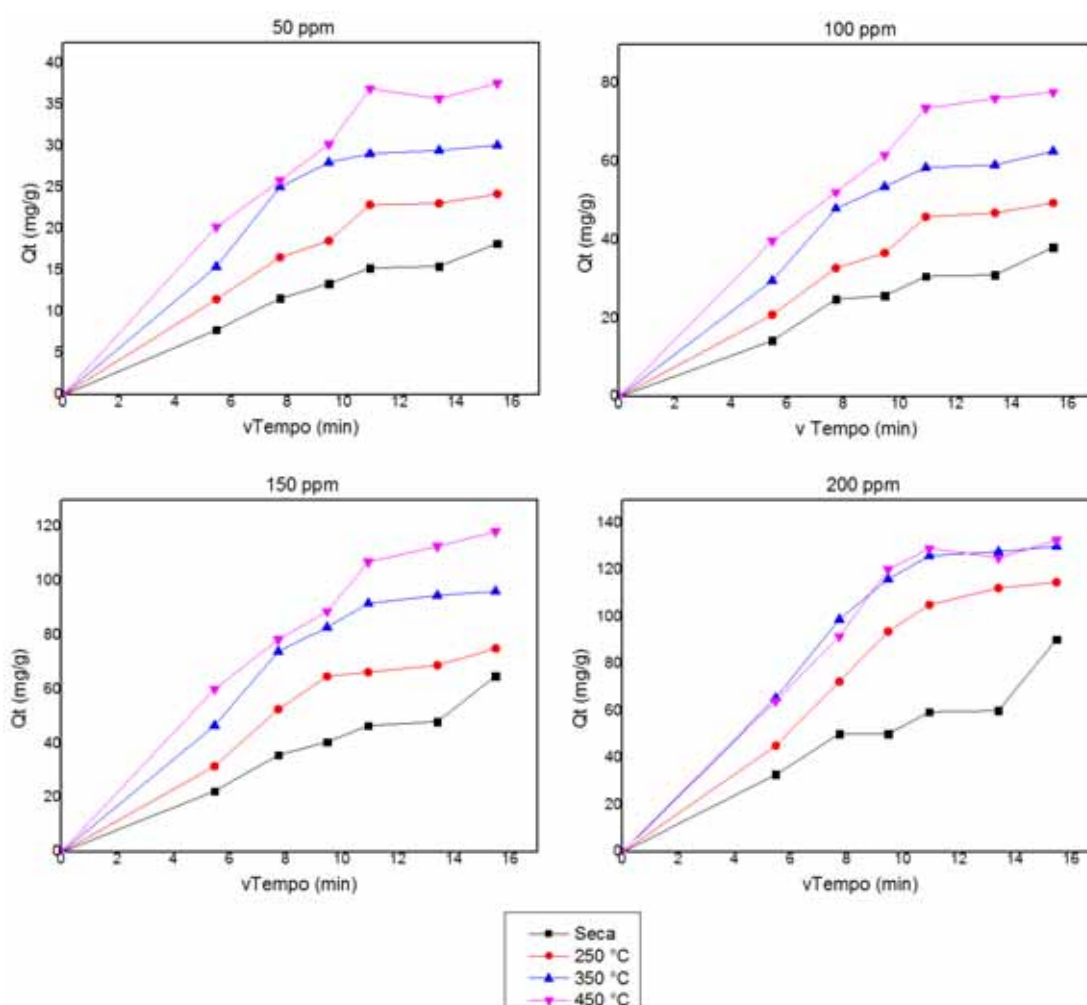
Através das curvas observa-se que provavelmente os experimentos não entraram em equilíbrio no tempo de estudo pré-determinado, pois estas não apresentaram um platô nos resultados de adsorção.

Os tempos de estudo foram determinados tendo como base a literatura para a adsorção do Etilbenzeno em vermiculita expandida hidrofóbica (NOGUEIRA, 2006), carvão ativado comercial (SOUZA, 2009) e torta de moringa oleífera (ALMEIDA, 2012). Dessa forma, para a casca seca de laranja e para os BC provenientes desse material nas concentrações estudadas faz-se necessário um tempo maior de estudo com o intuito de se obter resultados mais precisos.

Com base nos resultados de adsorção do contaminante obtidos, na facilidade de obtenção e preparação dos materiais estudados, na baixa toxicidade desses materiais e na alta periculosidade de contaminações por essa substância, pode-se afirmar que cascas de laranja pirolisadas são eficientes na remoção de etilbenzeno em meio aquoso.

O modelo de difusão intrapartícula (Figura 37) demonstra que a adsorção do Etilbenzeno pelos diferentes materiais tem mais de uma força atuante.

Figura 37. Efeito do tempo de contato na adsorção do Etilbenzeno para a casca seca de laranja e os biocarvões de 250 °C, 350 °C e 450 °C nas diferentes concentrações de acordo com o modelo de difusão intrapartícula



5.3.8.2 Isoterma de adsorção

Para os cálculos das isotermas considerou-se a concentração final obtida como C_e .

Figura 38. Linearização das isotermas de adsorção, de Langmuir e de Freundlich para as amostras seca (A) e pirolisadas a 250 °C (B), 350 °C (C) e 450 °C (D) para o Etilbenzeno

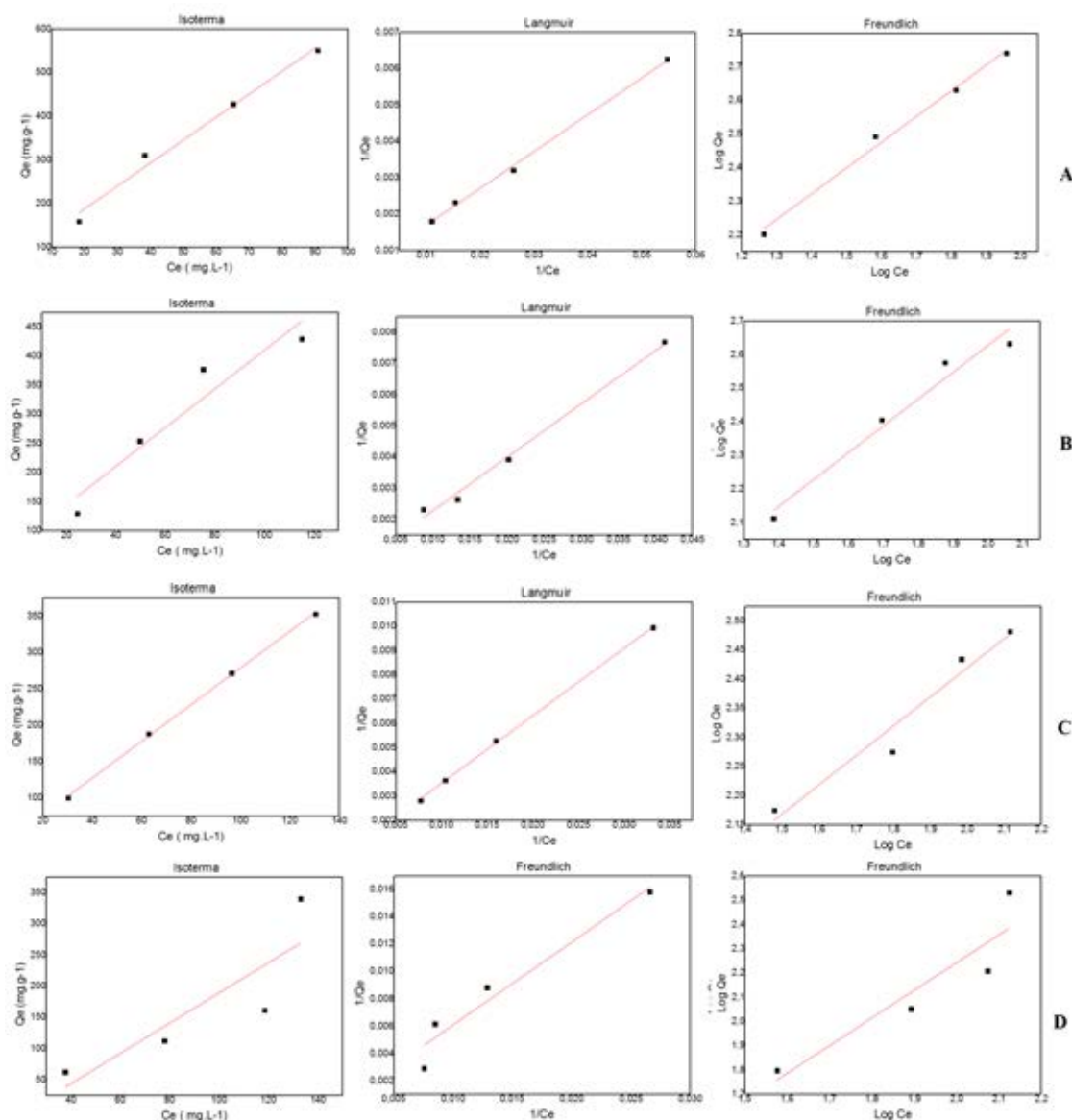


Tabela 32. Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para Etilbenzeno adsorvido por casca seca de laranja e pelos biocarvões

Amostra	LANGMUIR				FREUNDLICH		
	K_a	q_m	R_L	R^2	K_F	n_F	R^2
Pó seco	146,27	1,64	0,144	0,99	2,147	7,98	0,98
250 °C	291,28	3,59	0,170	0,98	2,222	9,69	0,95
350 °C	358,63	5,84	0,129	0,99	1,653	7,07	0,93
450 °C	14024,2	9,87	0,230	0,91	3,129	26,84	0,77

Todos os adsorventes apresentaram fator de separação R_L entre o intervalo de 0 e 1, isso indica que em todos os casos o processo de adsorção é favorável.

De acordo com os resultados de q_m o BC de 450 °C apresenta a maior capacidade máxima de adsorção.

De acordo com os valores observados de K_a e K_f , o BC de 450 °C foi o adsorvente que apresentou os maiores valores, indicando uma maior interação entre o material adsorvente e a solução contendo o contaminante.

Verificou-se que para todas as soluções o valor de n_f encontrado foi maior do que 1, indicando que o processo adsorptivo é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir foi a que obteve os melhores ajustes considerando os valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação R^2 e valores dentro do intervalo entre 0 e 1 para o fator de separação R_L .

5.3.8.3 Balanço energético

O efeito da temperatura na adsorção do Etilbenzeno também foi estudado. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados e encontram-se na Tabela 33.

Tabela 33. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Etilbenzeno pelas diferentes amostras nas temperaturas estudadas

Concentração (ppm)	Amostra	Temperatura (K)	K _d (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
50	Seca	283,15	0,629	-1052,62	-26,93	-2,61
		293,15	0,573	-1380,08		
		303,15	0,553	-1591,24		
	250 °C	283,15	0,984	-34,35	-32,76	-10,03
		293,15	0,932	-166,63		
		303,15	0,849	-452,53		
	350 °C	283,15	1,584	-1045,79	-24,53	-13,12
		293,15	1,501	-1008,17		
		303,15	1,411	-926,68		
	450 °C	283,15	3,282	-2699,27	-34,85	-0,24
		293,15	2,984	-2708,73		
		303,15	2,787	-2749,38		
100	Seca	283,15	0,670	-907,01	-25,15	-2,84
		293,15	0,614	-1206,13		
		303,15	0,599	-1396,13		
	250 °C	283,15	1,023	-52,87	-31,43	-10,08
		293,15	0,975	-66,43		
		303,15	0,883	-332,61		
	350 °C	283,15	1,747	-1267,66	-22,12	-13,55
		293,15	1,664	-1263,07		
		303,15	1,575	-1219,64		
	450 °C	283,15	3,746	-2999,49	-30,20	-0,25
		293,15	3,442	-3067,13		
		303,15	3,243	-3163,69		
150	Seca	283,15	0,815	-461,93	-20,44	-3,76
		293,15	0,759	-680,46		
		303,15	0,734	-809,17		
	250 °C	283,15	1,047	-104,74	-30,67	-10,11
		293,15	0,992	-6,94		
		303,15	0,901	-261,64		
	350 °C	283,15	1,852	-1399,90	-20,80	-13,85
		293,15	1,769	-1414,39		
		303,15	1,673	-1392,73		
	450 °C	283,15	3,953	-3121,57	-28,51	-0,25
		293,15	3,652	-3211,65		
		303,15	3,457	-3329,69		
200	Seca	283,15	0,878	-293,34	-18,91	-4,19
		293,15	0,822	-483,40		
		303,15	0,808	-590,05		
	250 °C	283,15	1,388	-744,71	-22,71	-11,02
		293,15	1,330	-721,93		
		303,15	1,247	-595,39		
	350 °C	283,15	1,927	-1489,84	-19,96	-14,06
		293,15	1,844	-1517,07		
		303,15	1,751	-1509,85		
	450 °C	283,15	1,979	-1551,12	-26,71	-0,16
		293,15	1,948	-1655,24		
		303,15	1,741	-1503,27		

Os resultados observados do estudo termodinâmico da adsorção do Etilbenzeno assemelham-se aos descritos para o metal Zn.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o potencial uso de de cascas de laranja, seca ou após tratamento térmico, como material adsorvente de contaminantes inorgânicos e do orgânico etilbenzeno. As características morfológicas das amostras e a área superficial mostraram que os materiais apresentam extensa capacidade de adsorção, sendo essa capacidade aumentada com o aumento da temperatura de pirólise. Os estudos das isotermas de adsorção caracterizaram como forte a interação entre os contaminantes e os adsorventes, sendo o Pb o metal com a maior afinidade pelos materiais estudados. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que os processos adsorptivos são exotérmicos, factíveis e termodinamicamente favoráveis.

O modo de utilização e aplicação dessa biomassa como material adsorvente deve ser considerada conforme o uso proposto, sua aplicação deverá variar conforme o empreendimento e as características do meio a ser tratado. É indicado para o tratamento de águas contaminadas por Pb, Cu, Ni e para o Etilbenzeno, principalmente se utilizado no tratamento terciário. Para Cd, Zn e Al, é recomendado a utilização de outros adsorventes já testados.

Pode-se concluir que a pirólise provou ser um processo de conversão termoquímica eficiente para o reaproveitamento de resíduos da agroindústria, convertendo-os em produtos de maior valor agregado, caracterizando uma base promissora para sua potencial utilização em diversos setores de alta tecnologia.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EI-LATIF, M. M.; IBRAHIM, A. M.; EI-KADY, M. F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. *Journal of American Science*, v. 6, p. 267-283, 2010.
- ABDELWAHAB, O.; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Biosorption of Direct Yellow 12 from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. *Chemical Ecology*, v. 22, p.253-266, 2006.
- AHMAD, R.; KUMAR, H. S. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, 2010.
- AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS, E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1–3, p. 136-143, 2010.
- AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; ANWAR, S.; AHMAD, J.; AHMAD, R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 86, p. 147–149, 2003.
- ALMEIDA, I. L. S.; FILHO, N. R. A.; ALVES, M. I. R.; CARVALHO, B. G.; COELHO, N. M. M. Removal of BTEX from aqueous solution using *Moringa oleifera* seed cake. *Environmental Technology*, v. 33, n. 33, p. 1299-1305, 2012.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, p. 371, 2005.
- ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico de adsorção de Zn em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, Aracajú, v. 5, n. 12, p. 1-6, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EXPORTADORES DE CITRUS – ABECITRUS. Subprodutos da Laranja. Disponível em <http://www.abecitrus.com.br/> Acesso em: 28/11/2013.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, p. 965, 2006.
- BANDYOPADHYAY, A.; BISWAS, M. N. Removal of hexavalent chromium by synergism modified adsorption. *Indian Journal Environmental Protection*, v. 18, p. 662-671, 1998.
- BATALHA, B. H. L.; PARLATORE, A. C. Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais. São Paulo, CETESB, 1993.
- BAYRAMOGLU, G.; ARICA, M. Y. Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylatebased magnetic beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics study, *Chemical Engineering Journal*, v. 139, p. 20–28, 2008.

- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, v.136, p. 1-13, 2008.
- BONIOLO, M. R. Bioadsorção de Urânio nas cascas de banana. Dissertação (mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- BRANCO, S. M. *Ecossistêmica: uma abordagem integrada dos problemas do meio ambiente*. São Paulo, Edgar Blücher, 1989.
- BRANDÃO, L. H.; DOMINGOS, F. Fatores Ambientais para a Floração de Cianobactérias Tóxicas. *Saúde & Ambiente em Revista*, Duque de Caxias, v.1, n.2, p.40-50, 2006.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.
- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 29, p. 1050-1059, 1981.
- BRITO, F. D. *Toxicologia Humana e Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, p. 678, 1988.
- BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Principles and practice. v. 1. Amsterdam: Elsevier Science; 1998.
- BROWN, P.; GILL, S.; ALLEN, S. J. Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Water Environmental Research*, v. 73, p. 351–362, 2011.
- BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. Physical adsorption: forces and phenomena. *Oxford University Press*, Oxford, 1997.
- BUDAVARI, S.; O'NEIL, M. *The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. Rahway (N.J.) : Merck, 11,1989.
- BOUDRAHEM, F.; SOUALAH, A.; AISSANI-BENISSAD, F. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 1946–1955, 2011.
- CAMARGO, A. L. B. *Desenvolvimento sustentável: dimensões e desafios*. Campinas, SP: Papirus, 2003.
- CAPRA, F. *A teia da vida. Uma nova compreensão científica dos sistemas vivos*. Tradução de Newton Roberval Eichenberg. São Paulo: Cultrix, 1996.
- CAVALCANTI, C. *Meio ambiente, desenvolvimento sustentável e políticas públicas*. 4. ed. São Paulo: Cortez; Recife: Fundação Joaquim Nabuco, 2002.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Alumínio*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/aluminio.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Cádmio e seus compostos*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Chumbo e seus compostos*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Cobre*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Etilbenzeno*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/etilbenzeno.pdf> . Acesso em: 01/11/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Níquel e seus compostos*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Ficha de informação toxicológica – Zinco*. São Paulo. CETESB/GTS.2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/zinco.pdf> . Acesso em: 18/02/2014.

CETESB. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*. 2ª ed. São Paulo. CETESB/GTS.1999. Disponível em: [www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas contaminadas/manual.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas%20contaminadas/manual.asp). Acesso em: 28/12/2013.

CHAN, S.; GERSON, B.; SUBRAMANIAM, S. The role of copper, molybdenum, selenium and zinc in nutrition and health. *Clinics in Laboratory Medicine*, v. 18, n. 4, p. 678-685, 1998.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p.38-70, 2005.

COLACIOPPO, S. *Higiene e Toxicologia Ocupacional – Metais Pesados*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.

CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. *A questão ambiental: diferentes abordagens*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2003.

DEGNAN-JR, T. F.; SMITH, C. M.; VENKAT, C. R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes. *Applied Catalysis*, v. 221, p. 283, 2001.

DEPCI, T.; KUL, A. R.; ÖNAL, Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 200–202, p. 224-236, 2012.

DIAS, G. F. *Educação Ambiental: princípios e práticas*. São Paulo: Gaia, 9ed, 2004.

DONADIO, L.C. *Laranja Pêra*. Jaboticabal: Funep, (Boletim Citrícola 11), p.61, 1999.

DUARTE, R.S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v.15, n.1, p.46-58, 2000.

ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, v.101, p. 275-284, 1998.

EL-SIKAILY, A.; KHALED, A; EL NEMR, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. *Chemical Ecology*, v. 22, p.149-157, 2006.

EMBRAPA. *Embrapa apresenta oito novas cultivares de frutas*. Jurema Iara Campos (MTb 1300/DF). 27/11/2012.

FARINELLA, N. V. ; MATOS, G. D. ; ARRUDA, M. A. Z. . Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1940-1946, 2007.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-620, 2009.

FERRO, G. M.A.; ULTRILLA, U. J.; ROPDRIQUEZ, J. G.; TOLEGO, B. I. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon*, v. 26, P. 363–373, 1988.

FIGUEIREDO, S. A.; LOURIERO, J. M.; BOAVENTURA, A. R. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. *Water Research*, v. 39, p.4142-4152, 2005.

FOLADORI, G. *Limites do desenvolvimento sustentável*. Tradução de Marise Manoel. Campinas: Editora da Unicamp. São Paulo: Imprensa Oficial, 2001.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 1-11, 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57, p. 385–470, 1906.

FRIMMEL, F. H.; ASSENMACHER, M.; KUMKE, M. U.; SPECHT, C.; ABBT-BRAUN, G.; GRÄBE, G. Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers: Part II: adsorption behavior of industrial wastewater. *Chemical Engineering Process*, vol.41, p.731, 2002.

GEADA, O. M. R. N. D. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. 2006. 137p. *Dissertação de Mestrado* em Engenharia Ambiental – Instituto Superior da Engenharia do Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

GIORDANO, G. Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos. 1999. 137 p. *Dissertação de Mestrado* em Ciências Ambientais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1999.

GIORDANO, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. Departamento de Engenharia Sanitária e Meio Ambiente UERJ, Rio de Janeiro, 2004.

GNANASAMBANDAM, R.; PROTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 68, p.327-332, 2000.

GOMES, R. P. *Fruticultura brasileira*. 13.ed. São Paulo: Nobel. p. 1-5, 179-184. 2007.

GORING, C. A. I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine. *Soil Science*, Baltimore, v. 93, n. 3, p. 211-218, 1962.

GUERRA, L. M.; AIROLDI, C. Anchores thiol smectite Clay-kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *Journal of solid state chemistry*, v.10, p. 6-9, 2008.

GUIBAVD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere*, v. 52, p. 1701-1710, 2003.

GULNAZIYA, I.; MOHAMED, K.; AROUA, N. M. S. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions, *Desalination*, v. 262, p. 94-98, 2010.

GUNTHER, W. M. R. Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso. São Paulo, 1998. 129 f. *Tese (Doutorado em Saúde Pública)* - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

GUPTA, V. K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GUPTA, V.K.; JAIN, C.K.; IMRAN, A.; SHARMA, M.; SAINI, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Water Research*, v. 16, p. 4035–4044, 2003.

HANNACHI, A.; WOOLLINGS, T.; FRAEDRICH, K. The North Atlantic jet stream: A look at preferred positions, paths and transitions. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, in press, 2012.

HEIN, M.S. Copper deficiency anemia and nephrosis in zinc-toxicity: a case report. *South Dakota Journal of Medicine*, v. 56, n. 4, p. 143-147, 2003.

HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, c 2, p. 883-900, 2004.

HEUMANN, W.L. *Industrial air pollution control systems*. McGraw- Hill, p. 620, 1997.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 76, n 4, p. 822, 1998.

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut coprameal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, v. 30, p. 117–123, 2006.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LU, L.V. Quanxing Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211–212, p.317-331, 2012.

HUANG, Y. F.; KUAN W. H.; CHIUEH, P. T. Pyrolysis of Biomass by Thermal Analysis–Mass Spectrometry (TA–MS) [J]. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3527-3534, 2011.

IMHOFF, K.R. *Manual de tratamento de águas residuárias*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, p. 301, 1986.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola*, 2010.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA - Previsões e Estimativas das Safras Agrícolas do Estado de São Paulo, Ano Agrícola 2012/13, 2º Levantamento e Levantamento Final, Ano Agrícola 2011/12, Novembro de 2012. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12563>

ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions, *Desalination*, n. 262, p. 94–98, 2010.

JAMAN, H.; CHAKRABORTY, D.; SAHA, P. A Study of the thermodynamics and kinetics of copper adsorption using chemically modified rice husk. *Clean*, v. 37, p. 704–711, 2009.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 201, p. 191-199, 2002.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M.. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study. *Dyes and Pigments*, v. 51, p. 25-40, 2001.

KATOH, Y.; SATO, T.; YAMAMOTO, Y. Determination of multielement concentration in normal humans organs from Japanese. *Biological Trace Element Research*, v. 50, n. 1-3, p. 57-70, 2002.

KAYA, A.; ÖREN, A. H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 183-189, 2005.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste–waste lube oil compounds. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 5313–5317, 2010.

KIRK, R. E.; OTHMER, R. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Ed. Wiley Interscience: New York, 15, 1984.

KLAASSEN, C. D. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6^a ed, McGraw-Hill; p. 812-837; 2001;

KLAASSEN, C. D. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons; 5^a ed; McGraw-Hill; p. 91-109, p.691-696, p.699-712, 1996.

KRISHNAN, P.; MEYERS, T. P.; SCOTT, R. L.; KENNEDY, L.; HEUER, M. Energy exchange and evapotranspiration over two temperate semiarid grasslands in North America. *Agricultural and Forest Meteorology*. Amsterdam, v. 153, p. 31-44, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LAROUS, S.; MENIAI, A.H.; LEHOCINE, M.B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination*, v. 185, p. 483–490, 2005.

LEE, J. H.; BANG, K. W. Characterization of urban stormwater runoff. *Water Resource*, v. 34, n 6, p. 1773-1780, 1999.

LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5^a Edição. 527. Editora Edgar Blücher, 2000.

LI, F. T.; YANG, H.; ZHAO, Y.; XU, R. Novel modification pectin for heavy metal adsorption. *Chinese Chemical Letters*, v. 18, p. 325-328, 2007.

LI, X.; T.B. LIM, R. XU, B. TAN, J.P. OBBARD. Joint action and lethal levels of toluene, ethylbenzene, and xylene on midge (*Chironomus plumosus*) larvae. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 2, p. 957-966, 2013.

LIMA, I.V.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA), v. 2, p. 128, 2001

- LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. Adsorption of Hg^{2+} and Cd^{2+} by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 335-339, 2010.
- LOUREIRO, C. F. B. (org.) *Cidadania e Meio Ambiente*. Salvador: Centro de recursos Ambientais, 2003.
- LUK, E.; JENSEN, L. T.; CULOTTA, V. C. The many high ways for intracellular trafficking of metals. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 8, p. 803-809, 2003.
- McBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil". *Soil Science Society of American Journal*, v. 65 n. 3, p. 866-870, 1979.
- MCKAY, G.; PORTER, J. F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 69, p. 309-320, 1997.
- MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F. Importância do zinco na nutrição humana. *Revista de Nutrição*, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004.
- MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, É. C.; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 657-665, 2013.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H.; BOLER, D. E.; JOHNS, M. M.; TOLES, C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with nitric acid. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 263-268, 1999.
- MASEL, R. I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley, New York, 1996.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, v. 83, p. 37, 2002.
- MEHROTRA, A.; GOPAL, K.; SETH, P. K. Annual Report VIO Hyderabad State. *Indian Council of Agriculture Research*, ICAR, New Delhi. 1999.
- MELLERT, W.; DECKARDT, K.; KAUFMANN W.; RAVENZWAAY, B. Ethylbenzene: 4-and 13-week rat oral toxicity. *Archives of Toxicology*, v. 81, n. 5, p. 361-370, 2007.
- METCALF; EDDY. *Wastewater engineering treatment, disposal and reuse*. 4th ed. Boston: McGraw-Hill, 1819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering), 2003.
- MILARÉ, E. *Direito do ambiente: doutrina-jurisprudência-glossário*. 3. ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2004.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova*, v.32, n. 8, p. 1-9, 2009.

MURALI, V.; AYLMOORE, L. A. G. Competitive adsorption during solute transport in soils. 2. Simulations of competitive adsorption. *Soil Science*, v. 135, pp.203-213, 1983.

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

NAMASIVAYAM, C.; SUMITHRA, S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal Environmental Management*, v. 74, p.207-215, 2005.

NEVES, M. F. ; TROMBIN, V. G. ; MILAN, P. ; LOPES, F. F. ; PEREIRA, F. C. ; KALAKI, R. B. *O Retrato da Citricultura Brasileira*. 1. ed., v.1, Ribeirão Preto, 2010.

NOGUEIRA, D. A. Otimização das condições de adsorção de BTEX em água, pela vermiculita expandida hidrofóbica, usando headspace – CG/EM. 2006, 128. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)* – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p.167-174, 2007.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments . *Thermochimica acta*, v.380, p. 67-78, 2001.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+} , Pb^{+} , Ni^{+} e Cr^{+} , em solução. 2000. *Tese (Doutorado)* – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochemical Engineering Journal*, v. 15, n. 1, p. 59-68, 2003.

OUKI, S. K., KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management Reserch*, v. 15, p. 383-394, 1997.

ÖZCAN, A. S.; ERDEM, B; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A.*, v. 266, p. 73–81, 2005.

PARK, S.; NAM, S.; LEE, M. Ethylbenzene-induced differential protein profiles in rat liver. *Biochip Journal*, v. 4, n. 4, p. 272-278, 2010.

- PASSAGLI, M. *Toxicologia Forense*. 3. Ed. São Paulo: Millennium, p.318, 2011.
- Política Estadual Paulista de Recursos Hídricos. Lei nº 7.663, de 30 de dezembro de 1991.
- PETERLENE, W.S.; WINKLER-HECHENLEITNER, A.A.; PINEDA, E.A.G. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 95–100, 1999.
- Política Nacional dos Recursos Hídricos. Lei n.º 9.433, de 8 de janeiro de 1997.
- PRESTES, E. C.; ANJOS, V.E.; SODRE, F.F.; GRASSI, M.T. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.17, n. 1, p. 53-60, 2006.
- RAMALHO, R. S. *Tratamiento de aguas residuales*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1991, 705 p.
- RAMOS, R. L.; JACOME, L. A. B.; BARRON, L. M.; RUBIO, L. F.; CORONADO, R. M. G. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 90, p. 27-38, 2002.
- RIVERA-JIMENEZ, S. M.; LEHNER, M. M.; CABRERA-LAFAURIE, W. A. ; MALDONADO, A. J. Removal of naproxen, salicylic acid, clofibric acid, and carbamazepine by water phase adsorption onto inorganic-organic-intercalated bentonites modified with transition metal cations. *Environmental Engineering Science*, v. 28, n. 3, p.171-182, 2011.
- ROBBERTSON, K. A.; WAGHE, A. B.; SABATINI, D. A.; BUTLER, E. C. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere*, v. 63, p. 934, 2006.
- ROCHA, A.A; PEREIRA, D.N.; PÁDUA, B.H. Produtos de pesca e contaminantes químicos na águas da Represa Billings, São Paulo (Brasil). *Revista de Saúde Pública*, v.19, n.5, p.401-410, 1985.
- RODRIGUES, A. C. Resíduos de *Equipamentos Elétricos e Eletrônicos*. São Paulo. Disponível em: Acesso em: 10/07/2014
- ROHRICHT, M.; KRISAM, J.; WEISE, U.; KRAUS, U. R.; DURING, R. A. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *Clean, Soil, Air and Water*, v. 37, p. 638, 2009.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.
- SAAE. Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba. *Monitoramento de água tratada – mensal*. Dados de 2013.
- SAEIBAN, M.; KLASNJA, M.; SKRBIAE, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination*, v. 229, p. 170–180, 2008.

- SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 216, n. 1/4, p. 351-359, 2011.
- SAWYER C. N.; MCCARTY P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science* – 5a edition - International Editions; Mc Graw - Hill Higher Education, Boston (USA), 2004.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental organic chemistry*. New York: John Wiley & Sons, p. 681, 1993.
- SEN, T. K.; GOMEZ, D. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, v. 267, c 2–3, p. 286-294, 2011.
- SERRES, M. *O contrato natural*. Tradução de Beatriz Sidoux. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1991.
- SHEN, J.; DUVNJAK. Z. Adsorption kinetic of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3446–3454, 2005.
- SHERRY, H. W. The ion exchange properties of zeolites. In: *Ion exchange*, cap 2, MANISKY, J. A. (Ed). New York: Marcel Dekker, 1969.
- SILVA, C. C. G., “Otimização de uma unidade de air stripping para remover BTEX de águas residuárias”. Campinas, p.26, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.
- SILVA, R. L. B. BARRA, C. M. MONTEIRO, T. C. do N. BRILHANTE, O. M. *Estudo da Contaminação de Poços Rasos por Combustíveis Orgânicos e Possíveis Consequências para a Saúde Pública no Município de Itaguaí*”, Caderno Saúde Pública, v. 18, Rio de Janeiro, 2002.
- SILVA, F. N.; TEIXEIRA, D. D.; PAIVA, O.; ZIOTO, P.; MARCHIORO, S.; SAICK, K. W.; ULIANA, M. P.; LAIGNIER, E. P.; LOOS, R. Riscos relacionados à intoxicação por alumínio. *Infarma*, v.24, n. 1-3, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, c 3, pg. 71 - 143, 1991.
- SRINIVASAN, P.T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K.S. Aluminium in drinking water: An overview, *Water SA*, v. 25, p. 47–55, 1999.
- SORJA, C.; SIRSHENDU, D.; SUNANDO, D.; JAYANTA, K.B. Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. *Chemosphere*, v. 58, p.1079-1086, 2005.
- SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA, M. R. L.; SENA, R. S. F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *Acta Amazonica*, v.39, n.3, pp. 661-668, 2009.

STRAUSS, W. *Industrial gas clean*, 2ª ed., Oxford, Pergamon Press, p. 621, 1975.

SU, F.; LU, C.; HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 353, n. 1, p. 83-91, 2010.

SUMMERS, R. S.; KIM, S. M.; SHIMABUKU, K.; CHAE, S.; CORWIN, C. J. Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter. *Water Research*, v. 47, p. 3507-3513, 2013.

SUN, Q.; YANG, L. The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle. *Water Research*, v. 37, p. 1535-1544, 2003.

SZE, M. F. F.; MCKAY, G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Research*, v. 46, p. 700-720, 2012.

TAVARES, V. B.; SIVIERI, K.; CERON, C. R. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. *Química Nova*, v. 21, n. 6, 1998.

VALLEE, B. L.; Biochemical Effects of Mercury, Cadmium, and Lead. *Annual Review of Biochemistry*, v. 41, 1972;

VELI, S.; ALYUZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, v.149, p. 226-233, 2007.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarpo of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye removal. *Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 1, p.21-29, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Minerals Engineering*, v.18, p. 545-547, 2005.

VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. 5 ed. Mestre Jou, 1981.

ZHANG, M.; WANG, Y.; WANG, Q.; YANG, J.; YANG, D.; LIU, J.; LI, J. Involvement of Mitochondria-Mediated Apoptosis in Ethylbenzene-Induced Renal Toxicity in Rat. *Toxicological Sciences*, v. 115, n. 1, p. 295-303, 2010.

WAN, M. W.; KAN, C. C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*. v. 80, p. 891-899, 2010.

WANG, X. S.; LI, Z. Z.; SUN, C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 3, p. 1176-1184, 2008.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Environmental Health Criteria: Copper*. Geneva, 1998.

YAN, L.; FITZGERALD, M.; KHOV, C.; SCHAFERMEYER, A.; KUPFERLE, M. J.; GEORGE, A. Sorial, Elucidating the role of phenolic compounds in the effectiveness of DOM adsorption on novel tailored activated carbono. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, n. 15, p. 100-105, 2013.

YAN, S.; ZHOU, Q. Toxic effects of *Hydrilla verticillata* exposed to toluene, ethylbenzene and xylene and safety assessment for protecting aquatic macrophytes. *Chemosphere*, v. 85, n. 6, p. 1088-1094, 2011.

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, p. 137-143, 2010.