

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MAIKO JONES GOULART**

**ESTUDO DE ADSORVENTE DERIVADO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA  
REMOÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS APLICADO EM ÁGUA  
BRUTA DESTINADA AO ABASTECIMENTO**

**CRICIÚMA**

**2022**

**MAIKO JONES GOULART**

**ESTUDO DE ADSORVENTE DERIVADO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA  
REMOÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS APLICADO EM ÁGUA  
BRUTA DESTINADA AO ABASTECIMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves  
Dal-Bó

**CRICIÚMA**

**2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G694e Goulart, Maiko Jones.

Estudo de adsorvente derivado de resíduos agrícolas para remoção de alumínio, ferro e manganês aplicado em água bruta destinada ao abastecimento / Maiko Jones Goulart. - 2022.

56 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Resíduos de casca de laranja - Reaproveitamento. 4. Metais pesados - Absorção e adsorção. 5. Resíduos agrícolas - Reaproveitamento. 6. Água - Purificação. I. Título.

CDD. 22. ed. 628.16832

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

*“O importante é não parar de questionar.”*

Albert Einstein

**MAIKO JONES GOULART**

**ESTUDO DE ADSORVENTE DERIVADO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS PARA  
REMOÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS APLICADO EM ÁGUA  
BRUTA DESTINADA AO ABASTECIMENTO**

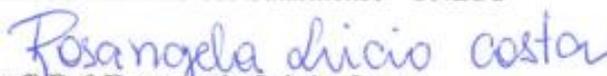
Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense — UNESC.

Criciúma, SC, 30 de Junho de 2022.

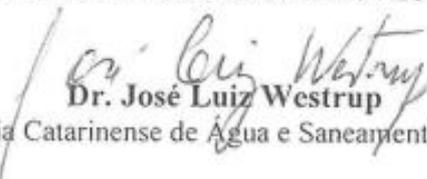
**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof.ª Dr.ª Rosângela Lúcio Costa**  
Centro Universitário UNIFACVEST



**Dr. José Luiz Westrup**  
Companhia Catarinense de Água e Saneamento - CASAN

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida e por estar sempre me guiando.

A minha esposa Aline Vieira, pelo apoio, amor e incentivo para seguir em frente neste projeto. Aos meus pais Jones Goulart e Vilma Goulart por todo ensinamento e base familiar.

O meu orientador, Prof. Dr Michael Peterson, ao meu coorientador, Prof. Dr Alexandre Dal-Bó, pelo aprendizado, confiança e paciência.

À CAPES, à UNESC e aos professores e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UNESC.

À CASAN, por abrir as portas da empresa e me disponibilizar toda estrutura, juntamente com todos os colegas de trabalho.

Aos meus colegas do PPGCEM/ UNESC, pela oportunidade em conhecê-los em poder contar com vocês.

## RESUMO

A água doce é fundamental para existência das espécies, em principal a humanidade. Tendo em vista a porcentagem de água doce existente no planeta, existe a necessidade de estudos e viabilização de novas técnicas, mais eficientes no tratamento para água de distribuição à população. Analisando as regiões carboníferas identificou-se que seus mananciais são ricos em metais dissolvidos, no entanto, a remoção dos mesmos é inviável e por vezes inadequada. Este fato corrobora para o crescimento de diversos estudos por fontes alternativas na remoção destes metais. A adsorção aparece como uma alternativa viável para remoção de metais tóxicos, sem grandes alterações nas plantas de tratamento. Os adsorventes provenientes de resíduos agrícolas apresentam-se com uma alternativa eficaz e barata. Este trabalho teve como objetivo elaborar um estudo sobre o carvão da casca da laranja, ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  e  $NaOH$ . Os metais tóxicos utilizados neste estudo foram o alumínio, ferro e o manganês nas proporções acima do encontrado e permitido por lei. Inicialmente foram testadas as concentrações de 2, 4, 8, 16 e 20  $mg \cdot L^{-1}$  de cada um dos metais para uma quantidade de 1g de carvão ativado quimicamente em  $H_3PO_4$  e  $NaOH$ . As relevâncias do pH sobre a adsorção destes metais foram analisadas assim como a cinética de adsorção. Os resultados demonstraram que para o ferro e manganês o pH de 6,0 favorece a adsorção com carvão ativado com  $NaOH$  devido à presença de íons metálicos que auxiliam a remoção destas substâncias. Já a adsorção do alumínio, teve maior êxito com carvão ativado com  $H_3PO_4$  que totalizou cerca de 100% da remoção deste metal em pH de 3,0. Os cálculos realizados para o alumínio sob as condições anteriores demonstraram que a modelagem de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor ao tipo reação ocorrida com um coeficiente de correlação de 0,998 e a cinética da adsorção forneceu os valores de K (0,58),  $q_{e,exp}$  (1,57)  $q_{e,cal}$  (1,78) com um coeficiente de correlação de 0,931. Desta forma, concluiu-se que o carvão da casca de laranja tratado termoquimicamente ativado com  $H_3PO_4$  possui potencial de adsorção de alumínio em pH 3,0.

**Palavras-chave:** Adsorção, metais, resíduos agrícolas

## ABSTRACT

Fresh water is essential for the existence of species, especially humanity. Given the percentage of fresh water on the planet, there is a need for studies and feasibility of new techniques, more efficient in the treatment of water for distribution to the population. Analyzing the coalfield regions, it was identified that their sources are rich in dissolved metals, however, their removal is impracticable and sometimes inadequate. This fact corroborates the growth of several studies by alternative sources in the removal of these metals. Adsorption appears as a viable alternative for the removal of heavy metals, without major changes in treatment plants. Adsorbents from agricultural residues are an effective and inexpensive alternative. This work aimed to elaborate a study on orange peel carbon, chemically activated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{NaOH}$ . The heavy metals used in this study were aluminum, iron and manganese in proportions above those found and permitted by law. Initially, concentrations of 2, 4, 8, 16 and  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of each of the metals were tested for an amount of 1g of chemically activated carbon in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{NaOH}$ . The relevance of pH on the adsorption of these metals were analyzed as well as the adsorption kinetics. The results showed that for iron and manganese the pH of 6.0 favors adsorption with activated carbon with  $\text{NaOH}$  due to the presence of metal ions that help the removal of these substances. On the other hand, aluminum adsorption was more successful with activated carbon with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , which totaled about 100 % of the removal of this metal at pH 3.0. The calculations performed for aluminum under the above conditions showed that the pseudo-first order modeling that best fits the type of reaction occurred with a correlation coefficient of 0.998 and the adsorption kinetics provided the values of  $K$  (0.58),  $q_{e,\text{exp}}$  (1.57)  $q_{e,\text{cal}}$  (1.78) with a correlation coefficient of 0.931. Thus, it was concluded that the thermochemically treated orange peel charcoal activated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  has aluminum adsorption potential at pH 3.0.

**Keywords:** Adsorption, Metals, Agricultural Residues

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de Tratamento de água .....	20
Figura 2 - Decantadores da ETA de Criciúma .....	22
Figura 3 - Filtros da ETA de Criciúma.....	23
Figura 4 - Composição química da laranja em porcentagem de matéria seca.....	25
Figura 5 – Formas possíveis da isoterma de adsorção.....	29
Figura 6 - Pirólise da casca da laranja .....	33
Figura 7 - Separação do adsorvente.....	34
Figura 8 - Análise Termogravimétrica da Casca da Laranja. ....	36
Figura 9 - FTIR/ATR da casca de laranja.....	37
Figura 10 - Imagem das superfícies da CA com ambos os percursos; (a) Imagem da superfície $CA_{H_3PO_4}$ , (b) Imagem dos poros do $CA_{H_3PO_4}$ ; (c) Imagem da superfície $CA_{NaOH}$ ; (d) Imagem ampliada dos poros $CA_{NaOH}$ .....	38
Figura 11 – EDS dos CA (a) $CA_{H_3PO_4}$ ; (b) $CA_{NaOH}$ . ....	39
Figura 12 - apresenta a capacidade de adsorção do Carvão ativado tratado com $H_3PO_4$ em função do pH para o $Al^{+3}$ .....	42
Figura 13 – Percentual de remoção do $Al^{+3}$ em função do tempo.....	43
Figura 14 –Gráfico de $C_e/q_e$ versus $C_e$ para determinação dos parâmetros cinéticos, (a) linearização do modelo de pseudo-primeira ordem e (b) linearização do modelo de pseudo-segunda ordem das soluções de $Al^{+3}$ adsorvido pelo $CA_{H_3PO_4}$ .....	44
Figura 15 - Isoterma de Adsorção do $Al^{3+}$ , com o carvão de casca de laranja ativado com $H_3PO_4$ . ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das águas residuais de circuitos de flotação. Concentrações de íons mais frequentes em ppm .....	17
Tabela 2 - Padrão organoléptico de potabilidade .....	19
Tabela 3 - Programação da mufla no processo de pirólise.....	33
Tabela 4 – Diluição dos reagentes para uso na ativação química do BC em volume de água. ....	33
Tabela 5 – Ensaio de ativação dos biochars da casca de laranja.....	34
Tabela 6 - Resultados das análises de caracterização da amostra de casca de Laranja.....	37
Tabela 7 - Resultados do adsorvente CA em contato com $Mn^{+2}$ , com pH de 6,0.....	39
Tabela 8 - Resultados do adsorvente CA na remoção de $Al^{+3}$ em pH de 3,0 e 6,0.....	40
Tabela 9- Resultados do adsorvente CA na remoção de $Fe^{2+}$ com um pH 3,0.....	41
Tabela 10 – Parâmetros das regressões lineares empregando vários modelos cinéticos.....	44
Tabela 11 – Ajustes cinéticos para o experimento de pseudo-primeira ordem.....	45
Tabela 12 - Parâmetros referentes ao $CA_{H_3PO_4}$ .....	46

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais doenças relacionadas à ingestão de água contaminada e seus agentes causadores.....	15
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BC	Biochar
C	Concentração da espécie adsorvente;
Ce	Concentração do metal em solução no equilíbrio.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CL	Casca de Laranja
CA	Carvão ativado
CA <sub>NaOH</sub>	Carvão ativado quimicamente com NaOH
CA <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>	Carvão ativado quimicamente com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Fe	Ferro
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	Constante de cinética de pseudo-primeira ordem
k <sub>2</sub>	Constante cinética de Langmuir [ $\text{g}_{\text{zeólita}}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ]
Mn	Manganês
q	Massa de metal adsorvido por massa de zeólita [ $\text{mg}/\text{g}_{\text{zeólita}}$ ]
q <sub>1</sub>	Calor de adsorção da primeira camada;
C <sub>e</sub>	Concentração de equilíbrio [ $\text{mg}/\text{g}_{\text{zeólita}}$ ]
q <sub>e</sub>	Quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente.
q <sub>e,cal</sub>	Quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente calculado
q <sub>e,exp</sub>	Quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente experimental
q <sub>L</sub>	Calor de liquefação do gás adsorvente;
PMC	Prefeitura Municipal de Criciúma
t	Tempo [min]
T	Temperatura
T <sub>Aq</sub>	Temperatura de Aquecimento

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>15</b>
3.1 ÁGUA.....	15
<b>3.1.1 Características Biológicas .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.2 Características Físicas.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.3 Características Químicas .....</b>	<b>16</b>
3.1.3.1 Características Químicas em águas residuais .....	16
<b>3.1.4 Compostos Orgânicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.5 Portaria N° 888/21 .....</b>	<b>18</b>
3.2 ABASTECIMENTO DE ÁGUA .....	19
<b>3.2.1 Sistema de Abastecimento de Água .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2 Tratamento da Água .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.3 Aeração.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.4 Coagulação .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.5 Floculação.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.6 Sedimentação e Flotação .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.7 Filtração.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.8 Desinfecção .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.9 Fluoretação.....</b>	<b>24</b>
3.3 BIOMASA.....	24
<b>3.3.1 Casca da Laranja.....</b>	<b>25</b>
3.4 ADSORÇÃO .....	26
<b>3.4.1 Cinética de Adsorção.....</b>	<b>26</b>
3.4.1.1 Modelos Cinéticos .....	27
3.4.1.1.1 Modelo de Pseudo – Primeira Ordem.....	27
3.4.1.1.2 Modelo de Pseudo – Segunda Ordem.....	28
<b>3.4.2 Isotermas de Adsorção .....</b>	<b>28</b>
3.4.2.1 Isoterma De Langmuir.....	29

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich .....	30
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS .....	31
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	32
<b>4.1.1 Amostras.....</b>	<b>32</b>
4.2 PROCESSO TERMOQUÍMICO DE PIRÓLISE .....	32
<b>4.2.1 Ativação Química .....</b>	<b>33</b>
4.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	35
<b>4.3.1 Cinética de Adsorção.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.2 Isotermas de Adsorção .....</b>	<b>35</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	36
<b>5.1.1 DTA/DTG da Casca de Laranja.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1.2 FTIR/ATR da Casca de Laranja.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1.3 MEV/EDS do Cavão Ativado .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1.4 Análise de Espectrofotômetro.....</b>	<b>39</b>
5.2 ANÁLISE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	41
<b>5.2.1 pH.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.2 Cinética .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.3 Isotermas .....</b>	<b>45</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos maiores bens que a humanidade possui e somente através dela se faz possível a existência das várias formas de vida presentes no planeta. A sua presença se dá diariamente na vida de todos e o acesso à mesma está atrelado à qualidade de vida, saúde e bem-estar (CASAN, 2020). A disponibilidade total de água no planeta está dividida em 97 % da água de mares e oceanos (água salgada). Onde 3 % refere-se à água doce, haja visto que parte desta porcentagem (2 %) se encontra em estado sólido, significando que menos de 1% de água doce está disponível para o consumo humano. Devido ao panorama de crescimento populacional, de acordo com ONU (2021), ocorreu um aumento de 74 milhões de pessoas em primeiro de janeiro de 2022, cerca de 0,9% em relação ao primeiro dia do ano anterior. E outros fatores, como o aumento de emergências climáticas nos próximos 20 anos (ONU, 2020) fortaleceram os estudos e o aprimoramento da tecnologia para o melhor aproveitamento da água disponível, tornando-a adequada ao consumo humano e obedecendo aos limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde (DI BERNADO, 2002).

Há águas de rios e lagos contaminadas por resíduos líquidos ou sólidos, descartados de forma indevida em seus corpos e/ou próximos das nascentes. Estes resíduos são provenientes de ação industrial. A maioria das substâncias encontradas são Alumínio ( $Al^{+3}$ ), Ferro ( $Fe^{+2}$ ) e Manganês ( $Mn^{+2}$ ). Os quais, ao serem consumidos pelo ser humano, acumulam-se no organismo acarretando diversas doenças desde problemas cerebrais, cabelo, pele e unhas, enfraquecimentos dos ossos, problemas nos rins, entre outros (PAULA, 2006)

Existem diversos métodos para a remoção de contaminantes de soluções aquosa, mas a adsorção é o mais popular para este fim. A adsorção é uma operação que estuda quais sólidos tem mais afinidade em concentrar em sua superfície substâncias existentes em meio líquido e/ou gasoso. As substâncias concentram-se na superfície externa do material utilizado, desta forma quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, maior será a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Porém, uma gama de fatores deve ser levada em consideração para que este método seja viável. Alguns dos fatores relevantes são: o material utilizado que deve ser de baixo custo, alta disponibilidade e apresentar elevada capacidade de adsorção (BRANDÃO, DOMINGOS, 2006). Existem diversos adsorventes no mercado, como sílica gel, zeólita entre outros. Atualmente, o carvão ativado tem sido o mais utilizado neste processo. Os carvões ativados em escala comercial são produzidos partir do eucalipto, que possui alta eficiência, porém tempo de preparo elevado. Além destes fatores, o processo ainda

pode envolver reagentes químicos, além do alto consumo de energia, elevando o custo do material (GUPTA, SUHAS, 2009). No entanto, outras fontes de matéria-prima estão sendo utilizadas como endocarpo do coco-da-baía, casca de laranja, mandioca e outros resíduos para produzir carvão ativado (SCHNEIDER, 2012).

Diante dos fatores citados anteriormente, existe na atualidade uma preocupação em descobrir e criar materiais adsorptivos alternativos, como por exemplos materiais derivados de biomassas, que advém do resíduo da atividade agroindustrial do país. O Brasil tem diversas culturas agrícolas deixando uma grande gama de resíduos que possam ser estudados. (SCHNEIDER, 2012). A região catarinense, principalmente a Bacia do Rio Urussanga, localizada no sul do estado, é um importante aquífero de aproximadamente 680 km<sup>2</sup>, sendo utilizado também como recursos hídricos. A localidade da bacia caracteriza-se pela predominância de rochas sedimentares. Este efluente foi o destino de diversos resíduos industriais, não inspecionados por diversos anos. Desta maneira, as águas do Rio Urussanga possuem a presença de metais tóxicos Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, o que impede o seu tratamento para distribuição (SANT'ANA, 2008).

Dentro deste contexto, a utilização de resíduos agroindustriais com a finalidade de adsorptiva para diminuir a quantidade de metais tóxicos presentes em efluentes como o citado acima pode aumentar as fontes de tratamento elevando os níveis de água própria para a distribuição.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o adsorvente de carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH proveniente da casca de laranja, na adsorção de metais como : alumínio, manganês e ferro, encontrados em água bruta destinada ao abastecimento.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o carvão ativado a partir de resíduos de casca de laranja, por meio de processos termoquímicos;
- Realizar a ativação do carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ;
- Analisar a influência do pH na adsorção do carvão ativado com ativação química na remoção de Alumínio, Ferro e Manganês; e
- Estudar a cinética da melhor condição de remoção de metal pesado.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ÁGUA

A água bruta possui três importantes características que são analisadas para que esteja apta para o tratamento e consumo humano. Estas características são: as biológicas, as físicas, as químicas e os compostos orgânicos presentes. Uma explicação mais detalhada será vista nos próximos tópicos.

##### 3.1.1 Características Biológicas

Exames bacteriológicos e hidrobiológicos são os responsáveis por determinar as características biológicas das águas. Os bacteriológicos (Quadro 1) identificam a presença de bactérias patogênicas, vírus e parasitas. Algumas das bactérias encontradas nas águas e/ ou alimentos contaminados são umas das principais fontes de mortalidade. Sendo responsáveis por casos de enterites, diarreias infantis e doenças epidêmicas (estas quase sempre letais) (D'AGUILA et al., 2000; SOUZA, LIBÂNIO, 2009).

Quadro 1 - Principais doenças relacionadas à ingestão de água contaminada e seus agentes causadores.

<i>Doenças</i>	<i>Agente causador</i>
Cólera	<i>Vibrio cholerae</i>
Disenteria bacilar	<i>Shiggella sp.</i>
Febre tifóide	<i>Salmonella typhi</i>
Hepatite infecciosa	Vírus da Hepatite do tipo A
Febre paratifóide	<i>Salmonella paratyphi</i> A, B e C
Gastroenterite	Outros tipos de <i>Salmonella</i> , <i>Shiggella</i> , <i>Proteus sp</i>
Diarréia infantil	Tipos enteropatogênicos de <i>Escherichia coli</i>
Leptospirose	<i>Leptospirose sp.</i>

Fonte: (D'AGUILA et al., 2000)

Já os hidrobiológicos têm como objetivo identificar e quantificar as espécies de organismos presentes na água. Geralmente, esses organismos são microscópicos, destacando-se: as algas, os protozoários, os rotíferos, os crustáceos, os vermes e as larvas de insetos. A

regularidade de sua realização possibilita a adoção de medidas de controle para prevenir o desenvolvimento de organismos indesejáveis (DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002).

### **3.1.2 Características Físicas**

Do ponto de vista sanitário essas características possuem pouca importância, entretanto, elas podem determinar a tecnologia de tratamento empregada. As principais são: cor, turbidez, sabor e odor, temperatura e condutividade elétrica (DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002; D'AGUILA et al., 2000). Estas características ainda podem ser conhecidas como propriedades organolépticas e condicionam a aceitabilidade da água pelo consumidor (CLETO, 2008)

### **3.1.3 Características Químicas**

Tanto esta quanto as outras são muito importantes que se conheçam as características químicas das águas a serem tratadas, pois a presença de algumas substâncias pode inviabilizar o uso de certas tecnologias, exigindo assim tratamentos específicos. Parâmetros como, cloretos, oxigênio dissolvido ou consumido, nitritos e nitratos permitem avaliar o grau de poluição de uma fonte de água. (D'AGUILA et al., 2000).

O pH diz respeito à concentração de íons  $H^+$  presentes na água. Em águas puras o valor de pH é neutro, ou seja, a concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$  na água é igual, sendo o valor de pH 7. Este é um parâmetro que depende muito do percurso da água, ou seja, depende muito das características geológicas dos solos que a água captada atravessa. Nas diversas fases de tratamento de uma água para consumo humano, os principais fatores que determinam o pH da água são o dióxido de carbono dissolvido e a alcalinidade (CLETO, 2008)

#### **3.1.3.1 Características Químicas em águas residuais**

Na sociedade atual todo bem de consumo gerado acarreta poluentes para o meio ambiente, sejam eles sólidos ou líquidos. Braga et al. (2005) intitularam estes poluentes como sendo resíduos gerados por meio da atividade humana que trazem alterações ambientais de forma negativa, onde a poluição é considerada sendo a quantidade ou concentração de resíduos no ar, água ou solo. A Tabela 1 apresenta as características químicas das águas residuais que são constituídas de reagentes industriais do setor de mineração que podem atingir o meio ambiente (VERAS, 2020).

De acordo com Veras et al. (2020) durante o processo de tratamento do minero, a flotação é mais usada. E estas águas residuais são ricas em Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) que podem estar nas formas de sulfetos de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Características das águas residuais de circuitos de flotação. Concentrações de íons mais frequentes em ppm

<i>Metais</i>	<i>Disponibilidade de íons</i>	<i>Sulfetos Metálicos (ppm)</i>	<i>Não Metálicos (ppm)</i>	<i>Óxidos/ Silicatos (ppm)</i>
Prata	Ag <sup>+1</sup>	0,02 - 0,1	0,04	0,004
Arsênio	As <sup>+3</sup>	0,002 - 3,5	<0,01 - 0,15	-
Berílio	Be <sup>+2</sup>	< 0,002	-	20 - 36
Cádmio	Cd <sup>+2</sup>	0,05 - 17	-	<0,20 - 0,35
Cobalto	Co <sup>+2</sup>	1, 0 - 1,7	-	-
Cromo	Cr <sup>+3</sup>	0,03 - 40	-	<0,20 - 0,35
Mercúrio	Hg <sup>+2</sup>	0,0006 - 28	-	-
Chumbo	Pb <sup>+2</sup>	0,01 - 560	0,02 - 0,01	0,05 - 5,0
Manganês	Mn <sup>+2</sup>	0,007 - 570	0,2 - 49	0,007 - 330
Níquel	Ni <sup>+2</sup>	0,01 - 3	-	0,15 - 1,5
Zinco	Zn <sup>+2</sup>	0,02 - 3000	-	0,02 - 20

Fonte: Adaptado de VERAS (2020)

Além dos componentes descritos na Tabela 1, existem ainda o Alumínio que em sistemas de abastecimento de água pode ter três causas, sendo: presença de alumínio naturalmente dissolvido na água; utilização durante o processo de tratamento de coagulantes baseados em alumínio; e presença do alumínio no sistema de distribuição (TARPANI, 2012). “A ocorrência natural de alumínio em águas é controlada por pH e por partículas minerais muito finamente suspensas. O cátion de Al<sup>3+</sup> predomina a pH inferior a 4. Acima de pH neutro, sob a forma dissolvida predominante de Al(OH)<sup>4-</sup>” (CLESCERI; GREENBERG e EATON, 1998).

Uma importante etapa do processo de tratamento, a coagulação, pode ter como característica a utilização de produtos químicos baseados em alumínio, reduzindo os níveis de matéria orgânica, cor, turvação e microrganismos presentes na água. A quantidade de coagulante utilizada depende das características da água a ser tratada, sendo necessário o controle do processo para minimizar as concentrações de alumínio residual ao final do tratamento. Níveis residuais elevados podem causar a precipitação do alumínio no sistema de

distribuição, e ao ocorrerem alterações de escoamento, esse precipitado pode se suspender novamente, aumentando assim seus níveis de concentração na água tratada. Dessa forma, podem-se causar problemas relacionados à cor e turvação da água (APDA, 2012).

As águas residuais oriundas de esgoto podem conter desde excrementos humanos, diversos tipos de produtos de limpeza, resíduos de alimentos, desinfetantes e pesticidas. Este tipo de efluente contém a matéria orgânica (proteínas, açúcares, óleo e gorduras) e inorgânica (que são formados de ânions: cloretos, sulfatos, nitratos e fosfatos, e os cátions: sódio, cálcio, potássio, ferro e magnésio) (GIORDANO, 2015). O ferro não costuma causar problemas aos seres humanos, porém, se oxidado forma precipitados, provocando manchas em sanitários e roupas, favorecendo também o crescimento de uma bactéria chamada *Chrenotrix*. Dependendo de sua concentração, o  $\text{Fe}^{2+}$  juntamente com o  $\text{Mn}^{2+}$  podem conferir um sabor amargo adstringente à água (ALMEIDA, 2019; DI BERNARDO; DI BERNARDOE CENTURIONE FILHO, 2002).

### **3.1.4 Compostos Orgânicos**

Muitos compostos orgânicos podem estar presentes na água como visto anteriormente. Alguns deles, dependendo da concentração podem ser extremamente maléficis aos seres humanos, podendo causar desde pequenas irritações nos olhos e nariz até problemas cancerígenos, alterações no número de cromossomos e danos a órgãos. A legislação estabeleceu limites máximos de compostos orgânicos permitidos na água de consumo humano. Entretanto, a determinação desses compostos é lenta, devido à falta de equipamentos sofisticados e pessoal especializado para executar as medições nas ETAs. Dessa forma, o emprego de carvão ativado em pó (CAP) no tratamento da água é comum em regiões onde se há risco de contaminação por compostos que pode ser prejudicial à saúde (DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002; TARPANI, 2012).

### **3.1.5 Portaria N° 888/21**

A legislação atualmente em vigor no Brasil que, estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, é a Portaria n° 888 do Ministério da Saúde, de 07/05/2021. Na Tabela 2, são demonstrados alguns VMP's explícitos na mesma.

Tabela 2 - Padrão organoléptico de potabilidade

<i>Parâmetro</i>	<i>CAS</i>	<i>Unidade</i>	<i>VMP</i>
Alumínio	7429-90-5		0,2
Amônia (como NH <sub>3</sub> )	7664-41-7	mg/L	1,5
Cloreto	16887-00-6		250
Cor Aparente <sup>(2)</sup>	-	uH	15
1,2 diclorobenzeno	95-50-1		0,01
1,4 diclorobenzeno	106-46-7		0,03
Dureza total	-	mg/L	500
Etilbenzeno	100-41-4		0,2
Ferro	7439-89-6		0,3
Gosto e odor <sup>(3)</sup>	-	Intensidade	6
Manganês	7439-96-5		0,10
Monoclorobenzeno	108-90-7		0,12
Sódio	7440-23-5		200
Sólidos dissolvidos totais	-		1000
Sulfato	14808-79-8	mg/L	250
Sulfeto de hidrogênio	7783-06-4		0,10
Surfactantes (como LAS)	-		0,50
Tolueno	108-88-3		0,17
Turbidez <sup>(4)</sup>		uT	5,00
Zinco	7440-66-6		5,0
Xilenos	1330-20-7	mg/L	0,30

Fonte: BRASIL (2021)

### 3.2 ABASTECIMENTO DE ÁGUA

A captação de água com intuito de torna-la acessível ocorreu séculos depois de haver sido considerada potabilidade (FLORENÇANO e COELHO, 2004) O abastecimento de água é datado em 47 antes de Cristo, quando Cesar apropriou-se de Alexandria que já possuía de aquedutos subterrâneos que conduziam água do Rio Nilo para as cisternas, onde era feita a clarificação por meio da sedimentação (BATALHA, 1999). A primeira Estação de tratamento

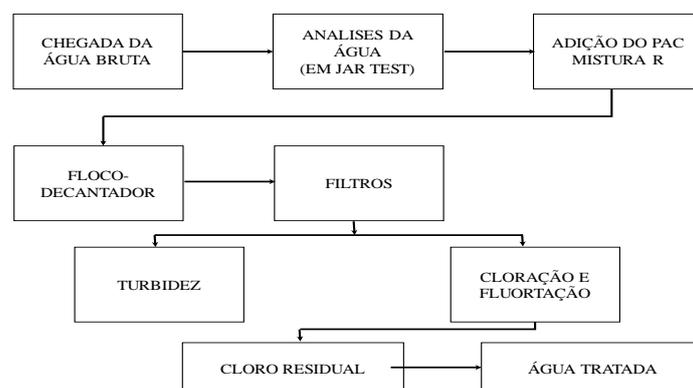
de Água (ETA) foi construída em Londres, em 1829, onde a água do Rio Tamisa era filtrada por meio de areia (AZEVEDO NETTO et al. 1973). No Brasil, o abastecimento de forma sistematizada ocorreu em meados do século XIX, nas capitais do Império (Rio de Janeiro, Recife, Salvador, São Paulo, Porto Alegre e Rio Grande do Sul) (AZEVEDO NETTO et al. 1973). Em 1989, 83,6% dos municípios brasileiros já possuíam sistemas de abastecimentos de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (1989) apud Florençano e Coelho (2004). Ainda de acordo com os autores Florençano e Coelho (2004): “A compreensão de que a relação do saneamento com a saúde pública constitui em muito mais do que a simples retórica de discursos político-administrativos, revela-se um pressuposto fundamental para efetiva orientação das intervenções no setor.” Pois o abastecimento de água potável conduz a redução de doenças direta ou indiretamente ligadas ao serviço, há também um reflexo imediato na redução da demanda por serviços de saúde, o que gera alívio ao orçamento da união (TSUTIYA, 2006).

### 3.2.1 Sistema de Abastecimento de Água

O sistema de abastecimento de água (SAA) é um conjunto de obras e instalações que englobam a captação, adução, tratamento (ETA) e distribuição de água potável para atender uma determinada população. Estes diversos componentes têm como objetivo principal fornecer água com qualidade e em quantidades adequadas, além de pressão suficiente aos seus usuários (TSUTIYA, 2006). Neste trabalho será abordada a parte de tratamento da água.

A estação de tratamento de água (ETA) é um o conjunto de instalações e equipamentos destinados a realizar o tratamento da água bruta. Compõe-se basicamente de casa química, grades, floculadores, decantadores, filtros, correção de pH, desinfecção (cloração) e fluoretação. Na Figura 1 pode-se observar um resumo deste sistema.

Figura 1 - Sistema de Tratamento de água



Fonte: Autor (2020).

### **3.2.2 Tratamento da Água**

Para que seja possível o fornecimento de água com qualidade adequada, é necessário que a mesma seja submetida a tratamentos específicos. O grau de necessidade de tratamento, bem como os processos exigidos, é determinado através de exames e análises com resultados representativos. A representatividade desses se dá cobrindo um período suficiente em relação às estações do ano, do contrário pode-se ter como resultados diagnósticos com erros grosseiros (AZEVEDO NETTO et al. 1973; FLORENÇANO e COELHO, 2004; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

### **3.2.3 Aeração**

A aeração é o processo no qual se coloca em contato uma fase gasosa (normalmente o ar) e água, afim de que ocorra a transferência de substâncias voláteis da água para o ar e substâncias solúveis do ar para a água, permitindo um equilíbrio satisfatório entre os teores das mesmas (BATALHA, 1999; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991). Sua aplicação somente se justifica em casos onde as águas a serem tratadas apresentam carência ou excesso de gases e substâncias voláteis intercambiáveis. É mais frequente o uso desse processo em águas que não estão em contato com o ar, como por exemplo, águas subterrâneas (AZEVEDO NETTO et al. 1973; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

### **3.2.4 Coagulação**

Parte do tratamento onde se adiciona substâncias químicas conhecidas como coagulantes, sendo esses responsáveis pela deposição de impurezas finamente divididas, colóides e outras substâncias que estejam em solução, com um período de detenção razoável (GARCEZ, 1999). A coagulação é o processo no qual há adição de coagulantes na água, fazendo com que se reduzam as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão (BATALHA, 1999; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Uma das principais propriedades de um coagulante é sua capacidade de reagir com álcalis, o que produz substâncias gelatinosas que se precipitam em forma de flocos. Os flocos, por possuírem uma grande superfície, absorvem matérias dissolvidas e substâncias coloidais, envolvem partículas em suspensão e as arrastam para o fundo (GARCEZ, 1999).

### 3.2.5 Floculação

Após a coagulação, é necessária agitação relativamente lenta, com o objetivo de proporcionar encontros entre as partículas menores para formar agregados maiores ou flocos (DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002).

É a etapa responsável por fornecer condições para facilitar o contato e a agregação de partículas que foram previamente desestabilizadas pelo processo de coagulação, fazendo com que se formem flocos com tamanho e massa específica que favoreçam sua remoção por sedimentação, flotação ou filtração direta. A sua eficiência depende, entre outros fatores, do tipo de coagulante utilizado, pH de coagulação, temperatura da água, tempo e gradiente de velocidade de mistura rápida e qualidade da água bruta. (DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002).

### 3.2.6 Sedimentação e Flotação

Esse processo é um dos mais comuns no tratamento de água e consiste na separação de partículas com massa específica superior à da água devido à atuação das forças gravitacionais, fazendo com que as mesmas se depositem numa superfície ou zona de armazenamento. Partículas não removidas nesse processo, seja por possuírem um tamanho muito pequeno, ou por sua massa específica ser muito próxima à da água, deverão ser removidas na filtração. (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Na flotação há uma ascensão de partículas suspensas, ocorrendo uma aderência das mesmas por microbolhas de ar, dessa forma a massa específica dessas partículas fica inferior ao meio onde se encontram (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

Figura 2 - Decantadores da ETA de Criciúma



Fonte: Autor (2020).

### 3.2.7 Filtração

Permite que ocorra a remoção de partículas suspensas e coloidais, além de microrganismos que estejam presentes na água, através da passagem por um meio granular. Numa ETA, costuma ser o processo final de remoção de impurezas, assim é grande sua responsabilidade em produzir água com qualidade satisfatória e que atenda requisitos de potabilidade (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

Conforme Richter e Azevedo Netto (1991) quando a velocidade com que a água atravessa o leito filtrante é baixa, o filtro é denominado filtro lento. Quando é elevada, é denominado filtro rápido. A camada filtrante normalmente é constituída de areia, no entanto pode haver adição de outros materiais ao meio, como o antracito, de acordo com as necessidades de filtração (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Figura 3 - Filtros da ETA de Criciúma



Fonte: Autor (2020).

### 3.2.8 Desinfecção

O objetivo da desinfecção é destruir microrganismos patogênicos (bactérias, protozoários, vírus e vermes) presentes na água. Sua aplicação é necessária, pois não é possível garantir a remoção total dos microrganismos pelos processos físico-químicos, processos esses que são usualmente utilizados no tratamento de água (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

Os desinfetantes geralmente são oxidantes, e os principais utilizados no tratamento de água são: permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO, 2002).

### 3.2.9 Fluoretação

De acordo com Macedo (2004) não é considerado um tratamento, e sim uma complementação do tratamento convencional. Níveis que variam entre 1,0 e 1,2 mg/L são considerados ideais para alcançar o máximo de proteção contra cárie (NEWBURN apud MACÊDO, 2004).

## 3.3 BIOMASSA

A biomassa tem sido considerada uma das fontes alternativas de energia e o interesse na produção e utilização de energias sustentáveis vem aumentando significativamente. O Brasil é considerado o segundo maior investidor em energias renováveis do mundo, apresentada os investimentos, desde 2015, em torno de 7 bilhões de dólares (MORAIS, 2015). Muitos resíduos das culturas da produção agrícola podem ser aproveitados para a produção de combustíveis renováveis, produtos químicos e de energia, Além de solucionar o acúmulo de resíduos e a contaminação de solos e rios (NUNES et al., 2013; SCHNEIDER, 2018).

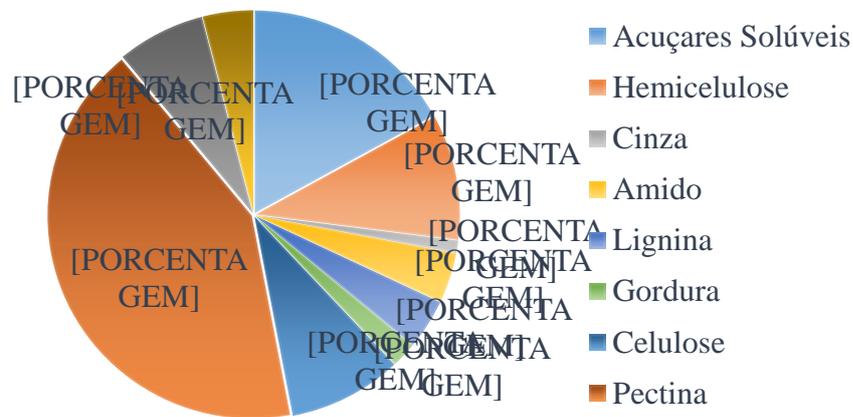
A composição da biomassa possui uma ampla faixa de heterogeneidade e, sua caracterização é um fator crucial para determinar seu comportamento sob processos termoquímicos (FARAVELI, 2010). A composição da biomassa lignocelulósica encontrada nos resíduos agroindustriais possui três componentes principais: a celulose (36-61 %), a hemicelulose (13-39 %) e a lignina (6-29 %) (NUNES et al., 2014)

No entanto, a utilização da biomassa não se limita apenas na produção de combustíveis renováveis. Na área de adsorventes de diversas finalidades pode-se encontrar estudos com diversos tipos de biomassas como cana-de-açúcar (SILVA, GOMES e ALSINA, 2007), baru (NEMET et al., 2021), romã e caqui (SILVEIRA, 2013), pinhão manso (NACKE, 2014) entre muitas outras. Uma das maneiras eficazes da adsorção por biomassa é a produção de carvão ativado em pó (CAP). O CAP pode ser utilizado em estações de tratamento de água (ETA) sem a necessidade de adaptação ou mesmo construção de novas instalações (DONATI et al, 1994; BRASIL, 2004; BRASIL; BRANDÃO, 2005; MÜLLER, RAYA-RODRIGUEZ e CYBIS, 2008). Este trabalho escolheu abordar as características físico-químicas da casca da laranja como material adsorvente como será visto a seguir.

### 3.3.1 Casca da Laranja

A laranja é a matéria-prima usada para a produção de um dos sucos mais consumidos no mundo. Durante a extração deste suco, muitos resíduos são gerados que podem provocar problemas ambientais como a sementes, polpas e cascas que são descartadas (DOMINGUES et al. 2021). De modo geral, a casca da laranja é composta de albedo, sendo a parte interna (mesocarpo) e pelo filamento e a parte externa com a coloração (epicarpo). A laranja apresenta 72,0 a 86,0 % de umidade e polissacarídeos como celulose e hemicelulose, além de açúcares solúveis como hexoses e arabinoses, de acordo com a Figura 4. (DOMINGUES et al. 2021; RIVAS, 2008)

Figura 4 - Composição química da laranja em porcentagem de matéria seca



Fonte: RIVAS (2008)

De acordo com FAO (2020), a produção de laranja no país foi de 17.073.593 toneladas, ocupando a sexta posição das dez melhores *commodities* do país. A América Latina é responsável juntamente com o Caribe por cerca de 20 % da quantidade total de alimentos desperdiçados no mundo desde 2019.

Com base em outros estudos realizados sugerindo o uso do resíduo da laranja, casca da laranja, como adsorvente de íons metálicos, chama atenção devido à sua composição lignocelulósica e, principalmente, à presença da pectina em sua composição, substâncias que apresentam facilidade de complexação de íons metálicos e pode, também, capturá-los por troca iônica, aproveitando os cátions naturalmente presentes na sua superfície (CRUZ, 2016).

Entrando no quesito de biomassa, a casca da laranja apresenta grande aptidão de adsorção, sendo esta acrescida significativamente quando modificada quimicamente

(SANTOS, 2015). Visto isso, a casca da laranja destaca-se para ser utilizada como matéria-prima para a produção de carvão ativado visando processos adsorptivos de metais.

### 3.4 ADSORÇÃO

É um processo que envolve contato direto de uma fase fluida livre, com uma fase rígida e permanente, que tem propriedades de reter seletivamente uma, ou mais de uma das espécies inicialmente contidas no fluido. Faz-se necessário recuperar o soluto, ou purificar e reutilizar o sorvente, e também deve existir um meio de dessorção. Em certos casos o sorvente tem capacidade total limitada e efetua troca de um soluto por outro, como uma troca iônica, e em vários casos de adsorção em fase líquida. (MACÊDO, 2003)

A transferência seletiva das espécies da fase fluida para a superfície do adsorvente ocorre apenas como um fenômeno físico de separação, ou seja, uma transferência de massa. Através do contato entre as duas fases, o soluto desloca-se por difusão da fase fluida até a interface líquido-sólido e isto ocorre devido a força motriz do sistema, que é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Ao chegar a superfície, o soluto difunde-se pelos microporos da fase sólida e então é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto do meio está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato. (DÁVILA, 2016)

A retenção de adsorvatos pode ocorrer pelos mecanismos de: fisissorção ou quimissorção. A fisissorção ou adsorção física é determinada pelas forças intermoleculares de atração, quando estas são maiores entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. É completamente reversível, podendo o adsorvente ser regenerado várias vezes. Neste tipo de processo ocorre redução da energia livre superficial do sistema sendo um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs é menor do que zero. (CLARK, 2010).

#### 3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é a medida de velocidade com as quais as moléculas da fase líquida são adsorvidas pelas moléculas da fase sólida. A cinética é afetada por características como: natureza do adsorvato; peso molecular; solubilidade; natureza do adsorvente; estrutura dos poros; pH da solução; temperatura; e concentração. O conhecimento da cinética é de importância fundamental para projetos de sistemas de adsorção, pois dessa forma, pode-se

determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

A velocidade real da adsorção, em si depende de geralmente uma ou mais etapas da difusão que ocorre lentamente, enquanto as outras acontecem muito rápido, logo, diz-se que a etapa lenta domina o processo. A sequência individual de mecanismos de transportes está apresentada abaixo, mas dependem do meio adsorvente e das condições operacionais:

- difusão no estado sorvido está localizada na camada superficial do poro, é mais conhecida como difusão na fase sólida;
- reação na fronteira de uma fase, geralmente esta fase ocorre muito rapidamente, por questão de simplicidade matemática é utilizado à velocidade aparente de reação;
- difusão nos poros, na fase fluida, no interior das partículas;
- transferência de massa entre a fase escoante e a superfície externa das partículas sorventes; e
- misturação ou ausência de misturação e dependem das particularidades do equipamento.

As taxas deste tipo de mecanismo podem ser alargadas pela dispersão turbilhonar, este fenômeno denomina-se coletivamente de dispersão axial (SILVA, 2020). Outra propriedade essencial é o equilíbrio de adsorção considerado um requisito primordial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção.

Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de líquido contendo adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto implica em dizer que quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Desta forma, o sistema atinge o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (NASCIMENTO et al. 2014).

#### 3.4.1.1 Modelos Cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente.

##### **3.4.1.1.1 Modelo de Pseudo – Primeira Ordem**

Uma análise simples da cinética de adsorção é o modelo pseudo-primeira ordem conforme a Equação 1 (SCHIMMEL, 2008)

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Desta forma,  $k_1$  representa a constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  representam a quantidade adsorvida de corante ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no instante de tempo  $t$ , respectivamente. Para a obtenção da constante, faz-se necessário a construção de um gráfico  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ . O valor da constante da taxa de adsorção  $k_1$  são obtidos através da intercepção do gráfico (SCHIMMEL, 2008).

#### 3.4.1.1.2 Modelo de Pseudo – Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela equação abaixo Equação 2 (SCHIMMEL, 2008):

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Onde  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{min} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ . Faz-se necessário a construção de um gráfico o  $\frac{t}{q_t}$  versus  $t$  para obtenção dos de  $q_e$ , e interceptando-se o gráfico pode-se calcular  $k_2$  (PORPINO, 2009).

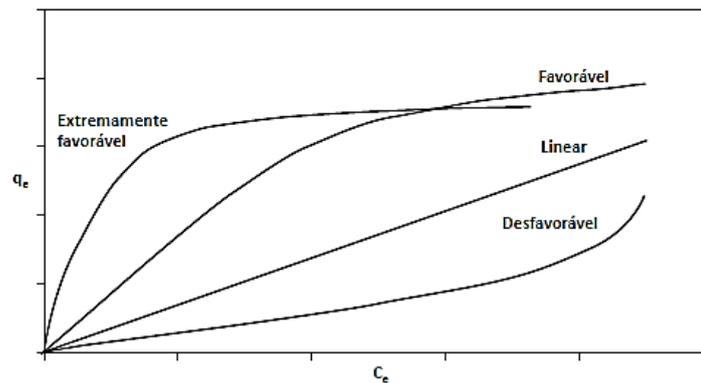
#### 3.4.2 Isotermas de Adsorção

A adsorção caracteriza-se pelo aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface entre uma fase condensada com uma fase gasosa ou líquida. A fase condensada é denominada adsorvente, enquanto o gás ou líquido que pode ser adsorvido é denominado adsorbato. De maneira experimental, as medidas nesses sistemas são feitas em termos de quantidade de substância adsorvida por grama do sólido, com a finalidade de se obter as isotermas de adsorção (ANTUNES, 2012).

As isotermas de adsorção são gráficos (curvas) onde estão representados N, número de moles de substância adsorvida por grama de sólido, versus C, concentração de soluto em equilíbrio, ou P, pressão do gás sobre o sólido (ANTUNES, 2012). Quando dois ou mais sorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato

existentes na fase fluida são de fundamental importância (MELO, 2009). Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 5.

Figura 5 – Formas possíveis da isoterma de adsorção



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014)

Através das diversas formas de isotermas, pode-se obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear demonstra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável mostra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al. 2014)

#### 3.4.2.1 Isoterma De Langmuir

O modelo mais simplificado para descrever isotermas de adsorção com formação de monocamada é o modelo de Langmuir. No modelo proposto todos os sítios são equivalentes, a superfície do adsorvente é uniforme e a ocupação dos sítios ocorre independentemente da ocupação de sítios vizinhos. (LEITE, 2007)

A extensão da superfície do adsorvente (Equação 3) coberta pela adsorção é expressa pela fração de área coberta,  $\theta$ . Onde  $S$  é o número de sítios de adsorção ocupados e  $N$  é o número de sítios de adsorção disponíveis (ANTUNES, 2012).

$$\theta = \frac{S}{N} \quad (3)$$

A isoterma de Langmuir é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa conforme a Equação 4 (ANTUNES, 2012).

$$w = \frac{KbC}{1 + KC} \quad (4)$$

Abaixo segue a equação linearizada conforme a Equação 4.

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{KbC} + \frac{1}{b} \quad (5)$$

Em que  $w$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente,  $C$  a concentração no fluido,  $b$  e  $K'$  são constantes.  $K'$  é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. “ $b$ ” é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível. (SILVA, 2014)

#### 3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é obtida a partir da Equação 6 (ANTUNES,2012):

$$q_e = k \cdot C e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde:

$q_e$  = quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente.

$C_e$  = concentração do metal em solução no equilíbrio.

Os parâmetros  $k$  e  $n$  são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção de líquidos (MELO, 2009).

### 3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

A espectrometria de absorção molecular é uma das técnicas mais utilizadas na química analítica devido ao fato dos métodos analíticos se basearem nas interações da matéria com a energia radiante. A técnica baseia-se na absorção de luz por parte dos compostos presentes no líquido analisado. As moléculas que apresentam elétrons que podem ser estimulados a um nível de energia mais alto por meio da absorção de energia e este processo pode ser chamado de transição eletrônica. No qual os níveis de energia são absorvidos devido a vibração e rotação das moléculas. Isto faz com que seja observado uma banda de adsorção ao invés de uma linha. O equipamento mede a quantidade de luz (comprimentos de luz visível do ultravioleta próximo e infravermelho próximo) que atravessa as amostras. As faixas de leitura mais importantes são próximo (200 nm-380 nm) ou (380 nm-800 nm) na região do visível.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1.1 Amostras

A obtenção dos resíduos deu-se por meio de doação das propriedades agrícolas, as quais tinham plantações de culturas de laranja na cidade de Nova Veneza. Após recebidas, as cascas de laranja (CL), foram submetidas a lavagem com água corrente e posteriormente com água destilada. Só então foram dispostas na estufa de aquecimento LUCADEMA, Modelo 80/180  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h em temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  até massa constante. Após a secagem, as amostras foram quebradas manualmente até 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).

As amostras da casca de laranja foram submetidas à análise imediata para identificar seu potencial para processos termoquímicos. A análise foi realizada pelo Laboratório LABVALORA da UNESC – Cricúma/SC com as seguintes características: massa de 80 mg; range de temperatura de  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ); gás de arraste utilizado foi o ar sintético (99% puro).

Também foi realizado a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para identificar os compostos existentes na amostra, baseando-se na identificação e interpretação das frequências de vibrações específicas de ligações químicas das substâncias. A análise foi realizada pelo Laboratório LABVALORA da UNESC – Cricúma/SC através de um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu IRPrestige-21), na faixa de espectro entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . As pastilhas foram preparadas na proporção de 3 % de cada amostra para 97 % de KBr.

### 4.2 PROCESSO TERMOQUÍMICO DE PIRÓLISE

Tanto o processo de preparação da biomassa quanto o processo de ativação química contaram com ensaios preliminares para a obtenção dos valores utilizados neste trabalho. A massa de amostra utilizada na pirólise foi de 200 g e ocorreu de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Programação da mufla no processo de pirólise.

<i>Segmento</i>	$T_{Aq}$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ ( <i>min</i> )	<i>Gás de arraste</i>
1	10,5	35	4	-
2	10,5	450	4	-

Fonte: Autor (2022)

No procedimento de pirólise (Tabela 3), uma amostra de 150 g de CL seca foi acondicionada em cadinho de cerâmica e levada ao forno Mufla Microprocessado modelo 0318M25T, 220 V e 6600 W,  $650\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob pressão atmosférica, a temperatura de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 40 min. Ao final, os biocarvões ou biochars (BC) (Figura 6) foram dispostos em um dessecador até temperatura constante. Em seguida, ocorreu a redução da sua gramatura com auxílio de um pistilo.

Figura 6 - Pirólise da casca da laranja



Fonte: Autor (2022).

#### 4.2.1 Ativação Química

A ativação química ocorreu por meio de dois precursores diferente, NaOH (Microperolas) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (90 %), ambos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.. As diluições dos reagentes estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Diluição dos reagentes para uso na ativação química do BC em volume de água.

<i>Reagentes</i> ( <i>Precursores</i> )	<i>Qtde</i> ( <i>g</i> )	<i>Água destilada</i> <i>V (mL)</i>
$\text{H}_3\text{PO}_4$	200	200
NaOH 2N	80	1000

Fonte: Autor (2022)

Com as soluções prontas foi efetuado o processo de ativação química do BC, adicionado em béqueres separados uma quantidade de 100 mL de  $H_3PO_4$ , 1:1 e 200 mL de NaOH 2N de acordo com a Tabela 5. Uma quantidade de 100 g de BC foi adicionada em cada solução, e colocados sob agitação magnética por 24 h. Em seguida ocorreu a separação do material, líquido do sólido, por meio de uma bomba a vácuo com microfiltro de fibra de vidro (Macherey-Nagel), (Figura 7). Ao total foram realizadas 03 triplicatas para cada tipo de precursor (NaOH e  $H_3PO_4$ ), obtendo o BC ativado (CA).

Tabela 5 – Ensaios de ativação dos biochars da casca de laranja.

<i>Ensaios</i>	<i>Biochar (g)</i>	<i>Volumes dos Precursores</i>	
		<i>NaOH 2N (mL)</i>	<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (mL)</i>
1	100	200	-
2	100	-	100

Fonte: Autor (2022)

Figura 7 - Separação do adsorvente



Fonte: Autor (2022).

Nas análises de espectrofotométricas foram verificadas as concentrações de 3 tipos de metais diferentes:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ . O preparo das análises foi conduzido a partir de padrões MRC, preparando uma solução de 100 ppm de cada padrão dos metais. As amostras foram produzidas utilizando, 20 mL de água; 0,1 g CA ativado; 0,5 mL (padrão do metal desejado) completar o volume para 25 mL e verificar o pH ajustado na faixa de 6-7 com NaOH. As amostras foram mantidas em agitação por 24 h, e logo em seguida centrifugadas. O líquido obtido foi analisado em espectrofotometria molecular de acordo com cada técnica de análise

para o parâmetro desejado. Para a amostra Padrão foi isento o CA ativado fazendo padrões com os metais a serem analisados.

### 4.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

#### 4.3.1 Cinética de Adsorção

Com a finalidade de determinar o equilíbrio de adsorção do adsorbato nos adsorventes testado, foi então realizado um estudo cinético. O experimento consistiu em colocar cerca de 0,1 g de  $CA_{H_3PO_4}$  em contato com 25 mL da solução com uma concentração de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do adsorbente ( $Al^{3+}$ ) sob agitação 100 rpm em temperatura ambiente constante. Posteriormente, alíquotas em diferentes intervalos de tempo (2, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 480, 640 e 960 min), filtradas e analisadas para se obter a variação da concentração em função do tempo.

#### 4.3.2 Isotermas de Adsorção

Para o estudo das isotermas de  $Al^{3+}$ , o adsorbato foi preparado nas concentrações de 10, 30, 60, 70, 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e colocado em contato direto com uma massa fixa de adsorbente (concentração 0,5 g) sob agitação de 100 rpm durante um tempo médio de 60 min. Após esta etapa as amostras foram filtradas à vácuo e analisadas as concentrações de  $Al^{3+}$  ainda presente no líquido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

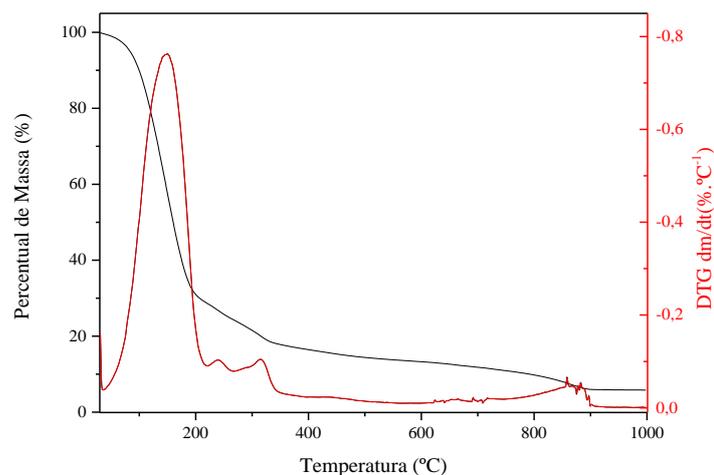
Neste tópico serão tratados os valores obtidos nos procedimentos experimentais executados, bem como a discussão sobre os resultados.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

#### 5.1.1 DTA/DTG da Casca de Laranja

O resultado da análise de termogravimétrica está apresentada na Figura 8 e pode-se observar as curvas DTG e DTA para amostra de casca de laranja bruta na atmosfera de ar sintético.

Figura 8 - Análise Termogravimétrica da Casca da Laranja.



Fonte: Autor (2022)

O material analisado (Tabela 6) apresentou estar isento de umidade, o material volátil foi consumido em uma temperatura de range 100-124,76 °C, sendo certa de 23,33 % da massa. A massa referente ao carbono fixo foi de 12,97%, considerado baixo em relação a outras biomassas residuais sendo a faixa de temperatura entre 124,76-142,21%. Acima de 850 °C é o percentual referente as cinzas, cerca de 3,45 %. O poder calorífico superior calculado tendo em base os dados obtidos, mostra que a casca de laranja possui um poder calorífico de  $12,29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Tabela 6 - Resultados das análises de caracterização da amostra de casca de Laranja

<i>Amostra: Casca de Laranja</i>	
<i>Análise imediata (% b.s.)<sup>1</sup></i>	
Umidade	-
Voláteis	23,33
Carbono Fixo	12,97
Cinzas	3,45
<i>Poder calorífico (MJ·kg<sup>-1</sup>)<sup>1</sup></i>	12,29

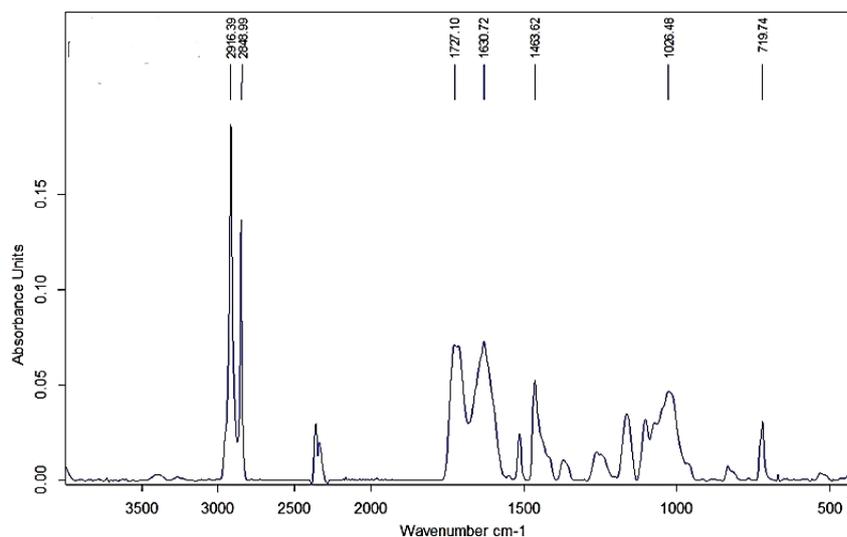
<sup>(1)</sup> base seca.

Fonte: Autor (2022)

### 5.1.2 FTIR/ATR da Casca de Laranja

A análise de FTIR na casca da laranja mostrada na Figura 9 identificou que na faixa de 3000-2850 cm<sup>-1</sup> ocorre ligações de estiramento do grupo C-H, ligações de C-O de ácidos carboxílicos não iônicos em 1727,10 cm<sup>-1</sup> e vibrações assimétrica de C-O de grupos carboxilato iônico em 630,72 cm<sup>-1</sup> e vibrações simétricas em grupos de onda variáveis de cerca de 1463,62 cm<sup>-1</sup>.

Figura 9 - FTIR/ATR da casca de laranja



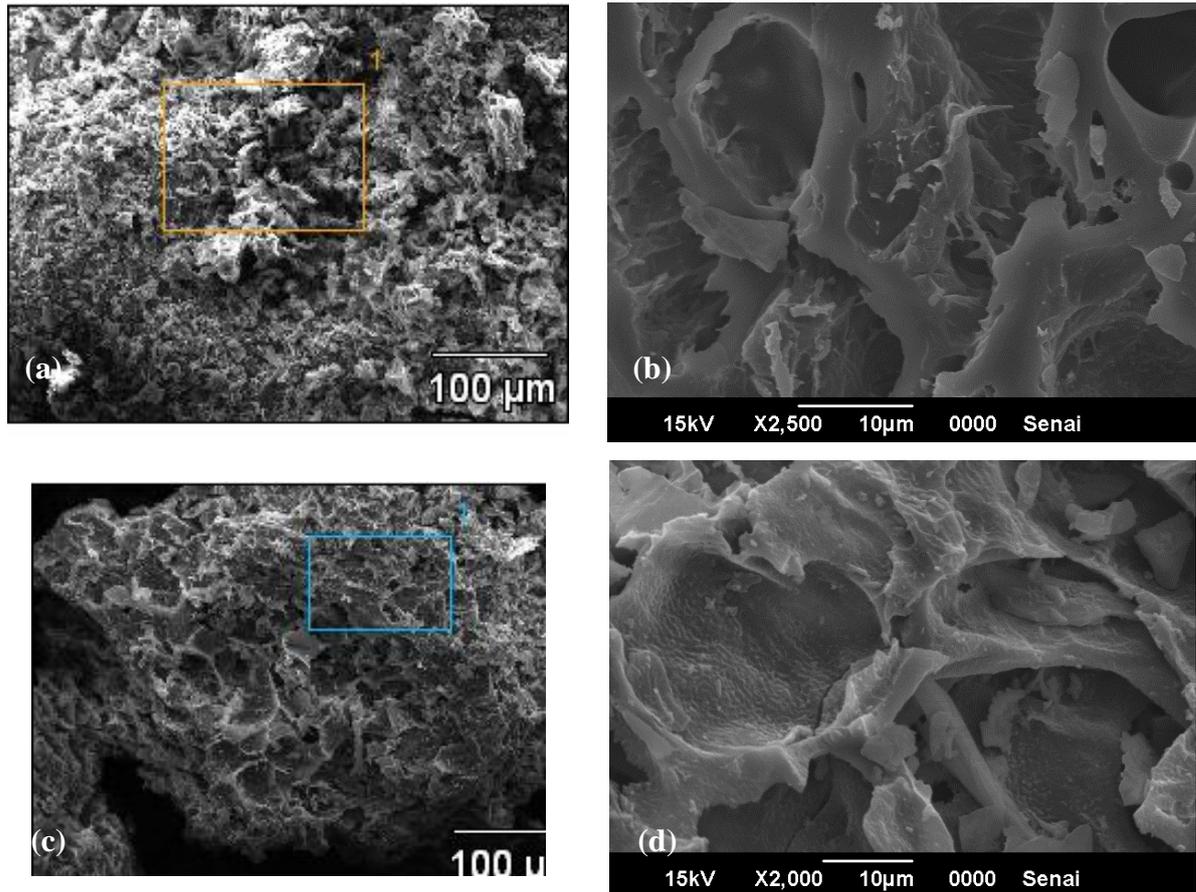
Fonte: Autor (2022)

A amostra também apresenta traços de sulfato (S=O) na banda de 1026,48 cm<sup>-1</sup> e também a presença de cloreto em 719,74 cm<sup>-1</sup>. Os dados encontrados são corroborados pelas análises feitas por Souza et al. (2017) e Lasheen, Ammar e Ibrahim (2012).

### 5.1.3 MEV/EDS do Carvão Ativado

Após a ativação do BC, as amostras  $CA_{H_3PO_4}$  e  $CA_{NaOH}$  foram submetidas as análises de MEV/EDS para verificação dos poros na região da superfície. Os resultados são apresentados na Figura 10.

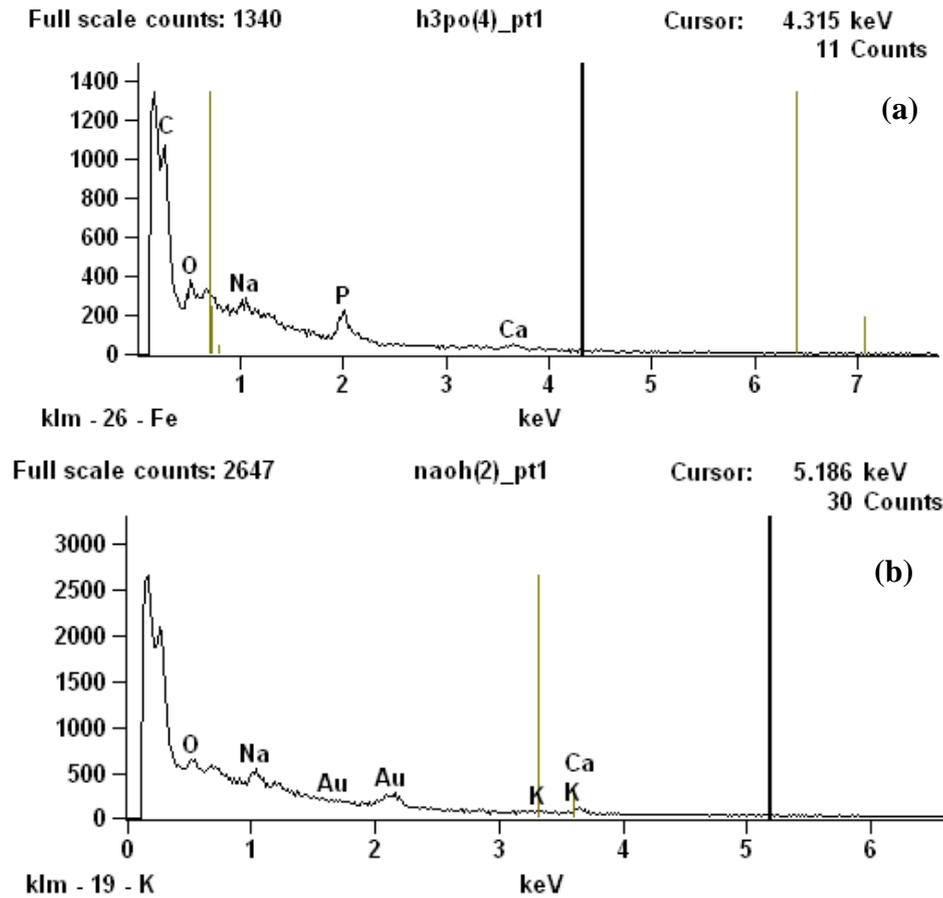
Figura 10 - Imagem das superfícies da CA com ambos os precursores; (a) Imagem da superfície  $CA_{H_3PO_4}$ , (b) Imagem dos poros do  $CA_{H_3PO_4}$ ; (c) Imagem da superfície  $CA_{NaOH}$ ; (d) Imagem ampliada dos poros  $CA_{NaOH}$ .



Fonte: Autor (2022)

Como pode ser observado a Figura 10 demonstra as morfologias dos carvões estudados e do material precursor a 100  $\mu\text{m}$ . Mudanças significativas são observadas na morfologia dos carvões “a” e “b” em relação ao material precursor onde a morfologia da superfície sem porosidade dá lugar a macroporos criados pelo precursor do processo de ativação do carvão.

A análise de EDS para ambas amostras na Figura 11, identifica as concentrações remanescentes do precursor  $H_3PO_4$ , na forma de P. E o  $NaOH$  com um leve aumento do Carbono.

Figura 11 – EDS dos CA (a)  $CA_{H_3PO_4}$  ; (b)  $CA_{NaOH}$ .

Fonte: Autor (2022)

#### 5.1.4 Análise de Espectrofotômetro

Os resultados das concentrações encontradas nas amostras após o experimento estão descritos na Tabela 7 em relação ao  $Mn^{+2}$ . Na análise foi utilizada uma amostra padrão contendo o teor de  $Mn^{+2}$ , do qual os  $CA_{H_3PO_4}$  e  $CA_{NaOH}$  foram submetidas ao processo de remoção. Os resultados demonstraram que o  $CA_{NaOH}$  teve maior eficiência na redução da concentração de  $Mn^{+2}$  de cerca de 70 % em relação do  $CA_{H_3PO_4}$ .

Tabela 7 - Resultados do adsorvente CA em contato com  $Mn^{+2}$ , com pH de 6,0.

<i>Ensaio</i>	<i>Concentração(mg/L)</i>
$Mn^{+2}$ Padrão <sup>(1)</sup>	1,860±0,251
$CA_{H_3PO_4}$	1,206±0,022
$CA_{NaOH}$	0,588±0,082

<sup>(1)</sup> amostra considerada branco, sem adsorvente (CA) com concentração de  $Mn^{+2}$ .

Fonte: Autor (2022).

Como CA é um material microporoso (área superficial  $>500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pode acomodar em sua estrutura outros elementos como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio que são responsáveis pela formação de grupos funcionais, o que pode conferir ao CA um elevado poder absorvente. Esta característica pode ser atenuada pela a escolha do processo de ativação química é realizado. Desta forma, o NaOH promove um processo de oxidação no qual que favorece a absorção do  $\text{Mn}^{+2}$  por parte do CA (GUILARDUCI et al., 2006; CLETO, 2008; MISHRA, MISHRA, KHAN, 2010). O  $\text{CA}_{\text{NaOH}}$  faz com que a atividade dos íons determinadores de potencial (PCZ), que são aqueles que constituem a carga superficial, seja maior que o  $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ , isto faz com que as moléculas de  $\text{Mn}^{+2}$  sejam mais facilmente atraídas pelo  $\text{CA}_{\text{NaOH}}$  (MISHRA, MISHRA, KHAN, 2010). É importante salientar que o PCZ apresenta uma relação com pH, quanto mais próximo de 7,0, maior será o PCZ, indicando um caráter anfótero, ou seja, o  $\text{CA}_{\text{NaOH}}$  apresenta grupos funcionais ácidos e bases próximos. Deste modo este tipo de carvão pode absorver tanto cátions quanto ânions (BRANDÃO, QUEIROZ, SILVA, 2020; PERILLI et al., 2013).

Nas Tabelas 8 no qual o adsorvente está em contato com o  $\text{Al}^{+3}$  em diferentes faixas de pH. As amostras submetidas a um pH de 6,0 sofreram precipitação do metal, desta forma um novo experimento foi feito utilizando um pH ácido (3,0) para comprovar os resultados anteriormente com pH mais alto. Ambas as análises tiveram resultado satisfatório quando o adsorvente ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , reduzindo a concentração do metal em 100 %.

Tabela 8 - Resultados do adsorvente CA na remoção de  $\text{Al}^{+3}$  em pH de 3,0 e 6,0.

<i>Ensaio</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>
<i>pH – 6,0</i>	
$\text{Al}^{+3}$ Padrão <sup>(1)</sup>	1,740±0,152
$\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	0,010±0,001
$\text{CA}_{\text{NaOH}}$	0,148±0,022
<i>pH – 3,0</i>	
$\text{Al}^{+3}$ Padrão <sup>(1)</sup>	1,740±0,340
$\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	0,039±0,007
$\text{CA}_{\text{NaOH}}$	1,480±0,296

<sup>(1)</sup> amostra considerada branco, sem adsorvente (CA) com concentração de  $\text{Al}^{+3}$ .

Fonte: Autor (2022).

Apesar do  $\text{Al}^{+3}$ , o mesmo se encontra em forma de suspensões coloidais e como os ions de alumínio estão carregados positivamente. Novamente, observou que em pH proximos

de 7,0 favorecem a remoção por parte do  $CA_{NaOH}$ , uma vez que, em pH elevado os sítios ácidos do adsorvente estão desprotonados, favorecendo a interação do metal com os sítios ativos da superfície do adsorvente. No entanto,  $CA_{H_3PO_4}$  provavelmente deve ter apresentado o PCZ mais baixo devido a inserção de grupos carboxílicos na superfície pela ativação com ácido fosfórico (BRANDÃO, QUEIROZ, SILVA, 2020). Isto indica que a superfície com PCZ menores apresenta atração eletrostática de íons positivo. Magalhães et al. (2021) ainda verificaram que o processo de ativação com o  $H_3PO_4$  em temperaturas baixas faz com que haja um aumento da área superficial, isto faz com que a remoção aumente cerca de 75 %. Já a ativação com NaOH ocorre um aumento da área superficial está diretamente proporcional ao aumento da temperatura do processo. Os resultados da remoção do  $Fe^{+2}$  de ambos adsorventes está apresentada na Tabela 9. A remoção do ferro foi menos eficiente que os demais metais estudados.

Tabela 9- Resultados do adsorvente CA na remoção de  $Fe^{2+}$  com um pH 3,0.

<i>Ensaio</i>	<i>Concentração (2,0 mg/L)</i>
$Fe^{+2}$ Padrão <sup>(1)</sup>	1,930±0,289
$CA_{H_3PO_4}$	1,590±0,238
$CA_{NaOH}$	1,920±0,288

<sup>(1)</sup> amostra considerada branco, sem adsorvente (CA) com concentração de  $Fe^{+2}$ .

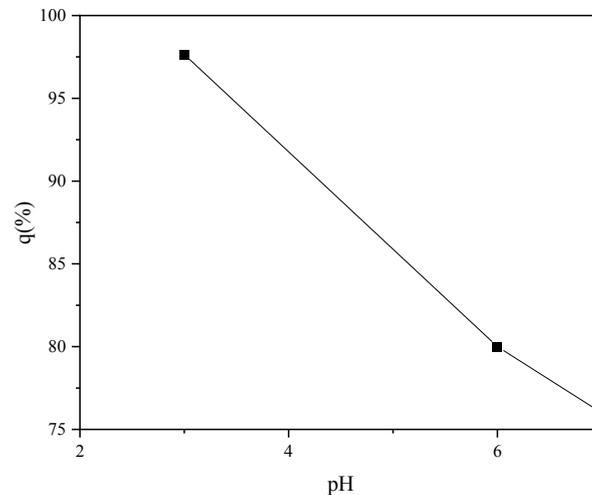
Fonte: Autor (2022).

## 5.2 ANALISE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

### 5.2.1 pH

A literatura demonstra a importância do pH nas reações de adsorção, a influência do pH no processo de adsorção foi testada com experimentos em diferentes valores de pH, utilizando uma concentração constante de adsorvente e do metal. O  $CA_{H_3PO_4}$ , que foi o adsorvente escolhido para a realização da cinética da adsorção. A Figura 12 apresenta a capacidade de adsorção do Carvão ativado tratado com  $H_3PO_4$  em função do pH para o  $Al^{+3}$ .

Figura 12 - Apresenta a capacidade de adsorção do Carvão ativado tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em função do pH para o  $\text{Al}^{+3}$



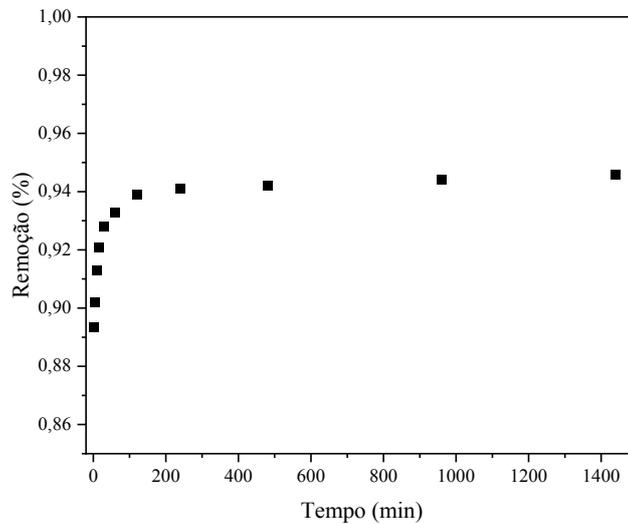
Fonte: Autor (2022)

Os resultados obtidos mostram que a quantidade adsorvida foi dependente do pH da solução, sendo que a mesma aumenta com a diminuição do pH. Este resultado já era esperado, pois como já havia comentado anteriormente, o PCZ mais baixo é ocasionado pela inserção de grupos carboxílicos na superfície pela ativação com ácido fosfórico (BRANDÃO, QUEIROZ, SILVA, 2020). O que indica que a superfície com PCZ menores apresenta atração eletrostática de íons positivo. Desta forma, verificou-se que o pH ótimo de adsorção de Alumínio ocorreu em pH 3,0. Os baixos valores de adsorção em pH ácido devem-se à competição entre o próton ( $\text{H}^+$ ) e os íons metálicos pelos sítios de adsorção do adsorvente.

### 5.2.2 Cinética

De posse do valor aquedado de pH foi realizado experimentos para determinar as isotermas referente a remoção do alumínio. Diferentes soluções com as concentrações de 2, 4, 8, 16 e 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 100 mg de adsorvente foram utilizadas. Como pode-se observar na Figura 13 que a concentração menor de adsorvente é mais eficaz na remoção de quantidades do  $\text{AL}^{+3}$ .

Figura 13 – Percentual de remoção do  $Al^{+3}$  em função do tempo.

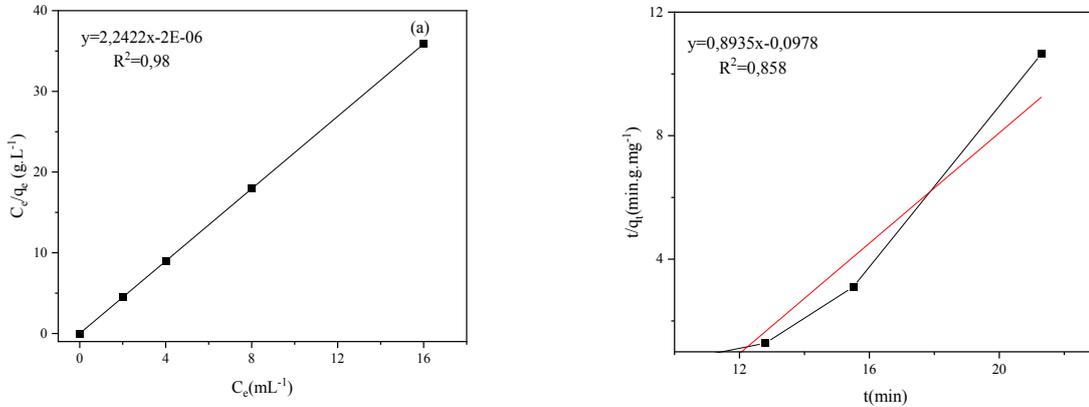


Fonte: Autor (2022)

A remoção do metal utilizando  $CA_{H_3PO_4}$  foi de 89 % nos primeiros dois minutos da reação, mostrando sua eficiência. O comportamento cinético demonstrado pelo adsorvente  $CA_{H_3PO_4}$  é observado por meio do gráfico da quantidade adsorvida de  $Al^{+3}$   $q$  (t em função do tempo de contato), conforme Figura 10. Um rápido crescimento da quantidade adsorvida de alumínio pelo  $CA_{H_3PO_4}$  foi observado nos primeiros minutos da reação, o qual pode ser atribuído a um excesso de sítios de adsorção disponíveis na superfície que foram capazes de ligarem-se aos íons de alumínio. A estabilidade foi alcançada após 120 min, onde ocorreu uma maior estabilidade da quantidade adsorvida do metal pelo adsorvente.

Com objetivo de entender o mecanismo responsável pelo processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem foram testados neste trabalho. Para uma avaliação quantitativa requer que o coeficiente de correlação de cada modelo seja comparado. Assim os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos e as curvas lineares obtidas estão apresentadas na Tabela 10. Para determinação dos dados cinéticos do  $CA_{H_3PO_4}$  foi feita a correlação linear para se obter os parâmetros (Figura 14).

Figura 14 –Gráfico de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  para determinação dos parâmetros cinéticos, (a) linearização do modelo de pseudo-primeira ordem e (b) linearização do modelo de pseudo-segunda ordem das soluções de  $Al^{+3}$  adsorvido pelo  $CA_{H3PO4}$



Fonte: Autor (2022)

A partir dos valores dos coeficientes linear e angular obtido da equação de pseudo-primeira ordem apresentada na Tabela 10, foram calculados os parâmetros cinéticos de constante de velocidade (k), a quantidade adsorvida no equilíbrio (q) e a velocidade de e adsorção inicial (qe).

Tabela 10 – Parâmetros das regressões lineares empregando vários modelos cinéticos.

<i>Modelo Cinético</i>	<i>Equação da Reta</i>
Pseudo primeira-ordem	$y = 2,2422x - 2 \cdot 10^{-6}$ ( $R^2 = 0,98$ )
Pseudo segunda-ordem	$y = 0,8935 - 0,0978$ ( $R^2 = 0,858$ )

Fonte: Autor (2022)

Os dados cinéticos de adsorção foram bem ajustados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, o qual forneceu coeficiente de correlação ( $R = 0,98$ ). O resultado indica que o modelo é adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Isto demonstra a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente são dependentes da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio.

Tabela 11 – Ajustes cinéticos para o experimento de pseudo-primeira ordem.

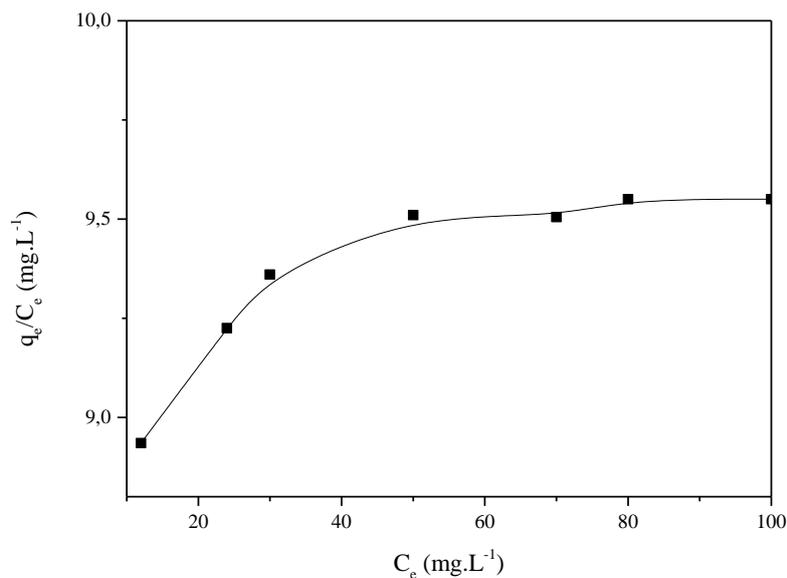
<i>Dados Cinéticos</i>					
<i>k</i>	<i>q<sub>e,exp</sub></i>	<i>q<sub>e,cal</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></i>	<i>Erro padrão</i>
0,58076	1,527	1,776	0,9228	0,9133	0,00457

Fonte: Autor (2022)

Observando a Tabela 11, foi verificado que os ajustes de pseudo-primeira ordem, demonstraram-se satisfatórios em suas previsões, o valor  $q_e$  experimental ( $1,527 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ficou próximo ao  $q_e$  calculado ( $1,776 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 5.2.3 Isotermas

A Figura 15 representa a relação entre a quantidade de adsorvida de alumínio no equilíbrio, sobre a superfície do carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , e a concentração de equilíbrio na fase aquosa. Deste modo foi observado que os íons metálicos na superfície do adsorvente aumentam com a concentração de equilíbrio em solução. O mesmo foi observado por Salvador (2009) quando utilizou a casca do coco verde ativada com  $\text{NaOH}$  para a remoção de cobre (II).

Figura 15 - Isoterma de Adsorção do  $\text{Al}^{3+}$ , com o carvão de casca de laranja ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Fonte: Autor (2022)

Os valores de  $q$  obtidos pelo modelo de refletem a capacidade de cargas íons metálicos e alguns estudos corroboram indicando que os materiais lignocelulósicos apresentam valores próximos de parâmetros de Langmuir para a adsorção. A Tabela 12 demonstra que os resultados da modelo da isoterma de Langmuir representando um comportamento característico de adsorção em monocamada (SALVADOR, 2009).

Tabela 12 - Parâmetros referentes ao  $CA_{H_3PO_4}$ .

	<i>Parâmetros</i>		
	$Q_{max} (mg.L^{-1})$	$K_{max} (L.g^{-1})$	$R^2$
Langmuir	8,96	0,23	0,96
Freundlich	0,38	1,85	0,88

## 6 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado foi possível descrever as seguintes conclusões:

O carvão ativado proveniente da casca da laranja mostrou-se eficaz para absorção do Alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ). A eficiência do processo de remoção para concentrações de 2 mg foi de 98% quase remoção total do metal.

O pH é considerado uma variável importante mostrou que com os resultados que a escolha desta propriedade aumenta a eficiência na remoção do adsorvato. Assim como o ativador químico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) também sobre influências na sua remoção juntamente com o pH (3,0).

O equilíbrio da reação aconteceu com cerca de 10 min e a equação de pseudo-primeira ordem promoveu melhor ajustes as correlações cinéticas. O modelo matemático evidenciou que a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente são dependentes da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio.

Das isotermas estudadas, observou-se que as curvas obtidas para a adsorção do  $\text{Al}^{3+}$  ajustaram-se melhor ao modelo proposto por Langmuir, mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada. Sendo a capacidade máxima de adsorção dos íons Alumínio foi  $8,96 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os resultados preliminares apresentados neste trabalho demonstram que a casca de laranja é uma biomassa em potencial como material biossorvente, sendo uma boa opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades.

## REFERÊNCIAS

ABO-EL-ENEIN, S.A.; EISSA, M.A.; DIAFULLAH, A.A.; RIZK, M.A.; MOHAMED, F.M.. **Removal of some heavy metals ions from wastewater by copolymer of iron and aluminum impregnated with active silica derived from rice husk ash.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, 2009, p. 574-579.

ALMEIDA, A. B. B.. **Concentração de ferro e manganês em águas de abastecimento no município de Crato, Ceará: caracterização e proposta de tratamento.** Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Juazeiro do Norte, p. 1-11. abr. 2019.

ANTUNES, L.. **Estudo da cinética de adsorção de metais tóxicos no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4a.** 2012. 100 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.

APDA. **FT-QI-01-Alumínio.** 2012. Disponível em:  
<http://www.apda.pt/pt/noticia/1415/fichas-tecnicas-sobre-parametros-da-qualidade-da-agua/>.  
 Acesso em: 23 dez. 2020.

AZEVEDO NETTO, J. M.; MARTINS, J.A.; PUPPI, I.C.; BORSARI NETTO, F.; FRANCO, P.N.C. **Planejamento de sistemas de abastecimento de água.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná e Organização PanAmericana de Saúde, 1973. v. 1. 205p.

BATALHA, B.H.L. **Tratamento de água e os riscos à saúde.** Revista de Gerenciamento Ambiental, São Paulo, n. 6, p. 32-38, março/abril, 1999.

BERNARDO, Luiz Di; BERNARDO, Ângela Di; CENTURIONE FILHO, Paulo Luiz. **Ensaio de Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento em água.** São Carlos: Rima, 2002.

BRAGA, Benedito et al. **Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável.** 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 318p. 2005

BRANDÃO, L. H.; DOMINGOS, P.. **Fatores ambientais para a floração de cianobactérias tóxicas.** Saúde & Ambiente em Revista, Duque de Caxias, v. 1, n. 2, p. 40-50, jul. 2006.

BRANDÃO, A. C. T.; QUEIROZ, V.; SILVA, R. G. C.. Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH à partir da casca de pequi (Caryocar brasiliense). *Brasilian Journal*, Curitiba, v. 6, p. 60945-60962, 2020.

BRASIL, C.P. **Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, Brasília, DF, 2004.

BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. **Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil**. In: 23°

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA Nº 2.914 DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: D.O.U. – Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 14 de dezembro de 2011.

CIMM. Centro de Informação Metal Mecânica. Material Didático. Efluentes Industriais. Disponível em: . Acesso em: julho de 2019.

CLARK, H. L. M.. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 989 p.

CLETO, C. I. T. P.. **O alumínio na água de consumo humano**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Industrial, Departamento Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005

CRUZ, W. R. S.. **Remoção de íons de bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2016.

D'AGUILA, P. S.; ROQUE, O. C. C.; MIRANDA, C. A. S.; FERREIRA, A. P.. **Avaliação da qualidade de água para abastecimento público do Município de Nova Iguaçu.** Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, p. 791-798, 2000.

DÁVILA, I.V. J.. **Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DONATI, C. et al. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

FLORENÇANO, J. C. S.; COELHO, F. A.. **O abastecimento de água e seus reflexos na saúde da população**. *Construindo: FUMEC*, Belo Horizonte, v. 6, n. 1, p. 1-9, 10 nov. 2004.

GARCES, L. N.. **Elementos de Engenharia Hidráulica e sanitária**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1999. 355 p.

GIORDANO, G.. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro: UERJ, 2015.

GUILARDUCI, V.V.S., MESQUITA, J.P., MARTELLI, P.B. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. *Química Nova*, v.29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

GUPTA, V.K.; SUHA. S.. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 90, n. 8, p. 2313-2342, jun. 2009. Elsevier BV.

IBGE **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro: Indicadores Ibge, 2019.

**Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 172, n. 2-3, p. 574-579, dez. 2009. Elsevier BV.

LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H.. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 710-720, fev. 2009.

LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. **Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies**. *Solid State Sciences*, 14, p.202-210, 2012.

LEITE, E. S.. **Simulação de Redes Porosas Metal Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural**. 2007

MACÊDO, M. I. N. **Remoção de enxofre na gasolina através de processos de adsorção utilizando zeólita niy**. 2003. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

MAGALHÃES, W. L. E.; MATOS, M.; SOARES, A. K.; HANSEL, F. A.. **Carvão ativado de eucalipto para remoção de glifosato de água**. Embrapa, Colombo, p. 1-12, 2021. Semestral.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais tóxicos de soluções aquosas**. 2009. 78p Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

MISHRA, S.B., MISHRA, A.K., KHAN, M.A. **Decolourization of pulp and paper mill effluents using heat-treated coal: a comparison with activated charcoal**. Environ. Chem. Lett., v.8, p. 231- 235, 2010.

MORAIS, L. C.. **Estudo sobre o panorama da energia elétrica no Brasil e tendências futuras**. 2015. 136 f. Dissertação (mestrado) - curso de engenharia elétrica, faculdade de engenharia de Bauru/unesp, Bauru, 2015

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F.. **Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público**. Eng Sanit Ambient, [s. l], v. 4, n. 1, p. 29-38, 2008.

NACKE, H.. **Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso**. 2014. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Departamento de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

NEMET, Y. K. S.; RAMBO, M. K. D.; NEMET, F. E.; GREGÓRIO, S. R.. **Obtenção de biocarvões ativadas a partir de resíduos de biomassa de baru (*dipteryx alata vog*) e sua aplicação como adsorventes**. Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 130-136, 17 mar. 2021. Universidade Federal do Tocantins.

NUNES, R.; GUARDA, E. A.; SERRA, J. C. V.; MARTINS, A. A.. **Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 14, n. 22, p. 113-238, 07 out. 2013. Semestral.

PERILLI, T.A.G.; SICUPIRA, D.C.; MANSUR, M.B.; LADEIRA, A.C.Q.. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês**. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Goiânia, v. 24, p. 1-8, 2013. Anual

PNUMA 2016. **Global Trends in Renewable Energy Investment 2015**.



PORPINO, Karina Karla Pacheco. **Biossorção de ferro (ii) por casca de caranguejo ucidus cordatus**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A.. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991. 332 p.

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

SALVADOR, G.. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. 2009. 40 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SANT'ANA, W. de O.. **Qualidade dos Recursos hídricos Subterrâneos na Bacia do Rio Urussanga, SC**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas. Programa de Pós-Graduação em Geografia. Florianópolis, 2008. 187 f

SANTANA, W. O.. **Análise estatística multivariada de águas subterrâneas na bacia do rio urussanga** Revista Tecnologia e Ambiente, v. 23, 2017, Criciúma, Santa Catarina/SC.

SANTOS, C. M.. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

SCHIMMEL, D.. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHNEIDER, J. K.. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente**. 2018. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química, Porto Alegre, 2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A; C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, A. J.; LEISMANN, E. A. V.. **Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater**. Journal Of Chemistry, [S.L.], v. 2016, p. 1-15, 2016. Hindawi Limited.

SILVA, L. G.. **Produção e Caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana de açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas.** 2014. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S.. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, [s. l], v. 2, p. 27-32, 23 abr. 2007.

SILVA, V. Q.. **Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa.** 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

SILVEIRA, M. B.. **Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente de corantes sintéticos em meio aquoso.** 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2013.

SOUSA, A. L. N. de; RIBEIRO, A. C. B.; SANTO, D. G.; RICARDO, N. M. P. S.; RIBEIRO, M. E. N. P.; CAVALCANTI, E. S. B.; CUNHA, A. P.; RICARD, N. M. P. S.. Modificação química da pectina do melão caipira (*Cucumis melo Var. Acidulus*). Química Nova, [s. l], v. 40, n. 5, p. 554-560, 2017.

SOUZA, M. E. T. A.; LIBÂNIO, M.. **Proposta de índice de Qualidade para Água Bruta afluyente a estações convencionais de tratamento.** Eng Sanit Ambient, Belo Horizonte, v. 14, n. 4, p. 471-478, 04 nov. 2009.

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S.B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S.. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 97, n. 5, p. 734-739, mar. 2006. Elsevier BV.

TARPANI, R. R. Z.. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

VERAS, A. C. M.. **Análise da contaminação por metais tóxicos na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio doce.** 2020. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharias, Planejamento Energético, Instituto Aberto Luiz Coimbra de Ufrj, Rio de Janeiro, 2020.

ZHANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Z.; SHAN, D.; LU, Y.. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. **Biomed Research International**, [S.L.], v. 2014, p. 1-10, 2014. Hindawi Limited.