

## Remoção de ferro de soluções aquosas utilizando casca de laranja liofilizada

Nilséia Feltrin<sup>1</sup> · Maria Alice P. Cechinel<sup>2</sup>

**Resumo** A drenagem ácida de mina (DAM) é provavelmente o impacto ambiental mais significativo associado ao processo de mineração, por gerar efluentes ácidos ricos em metais. O ferro é um dos metais presentes em maior quantidade nos efluentes da DAM. Frente a este cenário, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos buscando remover ferro de águas contaminadas com DAM, aliando eficiência e viabilidade econômica aos processos. A biossorção tem sido considerada uma alternativa promissora aos métodos tradicionais de tratamento de águas em razão do baixo custo e por ser ambientalmente amigável, especialmente quando utiliza resíduos agroindustriais, que também representam um problema ambiental. Este trabalho teve como objetivo remover ferro de soluções aquosas por processo adsorptivo utilizando casca de laranja liofilizada como adsorvente. Foram realizados ensaios de caracterização físico-química da casca de laranja liofilizada através de técnicas BET, FTIR e MEV, a avaliação das condições ótimas de concentração de biomassa e tempo de contato, bem como os estudos cinéticos envolvidos. O  $pH_{PCZ}$  determinado foi igual a 5,7 e o pH inicial da solução usada nos ensaios foi 2,0, o que sugere uma relação eletrostática desfavorável. Foram realizados ensaios em batelada variando a dosagem de biomassa e observou-se que para a concentração inicial de 1440 mg/L de ferro dissolvido uma razão de 1,5 g de casca de laranja liofilizada por litro de água, foi suficiente para manter a remoção máxima constante em 38%. Ensaios cinéticos mostraram que a adsorção é mais significativa no início do contato e o equilíbrio é atingido em 60 min. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados aos dados experimentais e ambas as cinéticas descreveram satisfatoriamente a adsorção do ferro pela casca de laranja liofilizada. A capacidade máxima de biossorção para o ferro foi de 274 mg/g. A remoção de ferro pela casca de laranja liofilizada em águas de rio contaminada pela DAM foi igual a 34%, resultado observado como significativo e muito promissor considerando a concentração inicial de 45,2 g/L de ferro dissolvido.

**Palavras-chave** Casca de laranja · Liofilização · Biossorção · Drenagem ácida de mina · Ferro.

✉ <sup>1</sup> nil\_feltrin@hotmail.com

✉ <sup>2</sup> maria.cechinel@unesb.net

### 1 Introdução

A extração de carvão mineral representa uma das principais atividades econômicas do Brasil e também a maior fonte de energia não renovável. A região sul do país se destaca por possuir as principais reservas de carvão mineral, localizadas nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul [1]. O processo de mineração do carvão, apesar de importante relevância para a economia, têm gerado severos problemas ambientais que se propagam em todas as etapas envolvidas da extração e beneficiamento do carvão, como alterações na estrutura natural do meio, devido à disposição dos resíduos sólidos estéreis e rejeitos, contaminação tanto de águas superficiais quanto de águas subterrâneas, mudanças atmosféricas locais, devido a geração de poeiras e gases, e degradação dos solos [2]. Para cada tonelada de carvão lavrado, são gerados aproximadamente 1,5 m<sup>3</sup> de efluente ácido com teores elevados de metais, podendo apresentar, conforme apresentado em algumas literaturas, concentrações de ferro variando entre aproximadamente 50 mg/L até 76 g/L [3,4]. O Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA nº 430 de 2011 [5], estabelece os padrões finais para lançamento de efluentes diretamente em corpos hídricos receptores. De acordo com esta resolução, o valor máximo permitido para o ferro dissolvido é de 15,0 mg/L.

A drenagem ácida de mina (DAM) é uma das principais fontes de poluição dos recursos hídricos associada a atividade de mineração do carvão [6]. A DAM é o efluente resultante das reações de oxidação de sulfetos metálicos, caracterizada, principalmente, pelo baixo pH das águas, elevada condutividade e por altas concentrações de metais dissolvidos, como Al, Fe e Mn [7], potencialmente tóxicos a biota e a saúde humana [3]. O ferro, apesar de não ser considerado um metal altamente tóxico, causa alterações na qualidade da água, afetando propriedades como a turbidez, estimulando o crescimento de bactérias e reagindo quimicamente com outros materiais presentes no corpo hídrico receptor [8]. Em humanos, a formação de radicais e peróxidos a partir da reação entre o ferro e o oxigênio, pode ser prejudicial ao metabolismo intracelular [9] e contribuir para problemas graves de saúde como cirrose, diabetes, câncer de fígado, infecções bacterianas e virais [10]. Neste contexto, tratamentos de controle, prevenção ou remediação da DAM são necessários, sendo mais comumente utilizado o método de neutralização do

efluente e a precipitação dos íons metálicos, entretanto com elevada geração de lodo [11].

Diante destes fatos, diversas tecnologias, tais como adsorção [12], fito-extração [13], filtração por membrana [14], materiais nano estruturados [15], estão sendo investigadas e utilizadas a fim de remover íons metálicos de soluções aquosas. Entretanto, estas abordagens exibem algumas desvantagens, como a remoção incompleta de contaminantes, emprego demasiado de reagentes e energia, geração de lodo e de resíduos que necessitam de descarte adequado [16].

A adsorção é uma técnica promissora no tratamento de efluentes, se destacando pela eficiência na remoção de metais presentes em soluções diluídas, por ser relativamente econômica e ambientalmente sustentável [17]. O processo de adsorção é caracterizado pela transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido, sendo controlado pelo tipo e natureza do material sólido utilizado como adsorvente [18]. O desempenho de um adsorvente em particular é atribuído a diversos fatores, como pH, temperatura, concentração de metal na solução, área superficial do adsorvente, além da capacidade de dessorção do material, que implica na possível recuperação do metal em processo [19]. Para que o processo de biossorção seja uma alternativa às tecnologias tradicionais, a biomassa deve compreender, essencialmente, resíduos de origem biológica, como por exemplo, subprodutos agrícolas, fungos e bactérias [20].

De acordo com Kuppusamy e seus colaboradores (2015) [21] são gerados globalmente cerca de 140 bilhões de toneladas de biomassa por ano. No Brasil, estima-se que somente o processamento de sucos e polpa de frutas seja responsável por gerar até 40% dos resíduos agroindustriais do país [22]. Estes resíduos agroindustriais apresentam biomoléculas de elevado valor como enzimas e compostos bioativos [23]. Diante destes fatos, tem crescido, significativamente, o estudo sobre a otimização de biossorventes alternativos e desenvolvimento de métodos para aplicação em escala industrial, de forma a agregar valor econômico a estes resíduos.

O Brasil tem se destacado ao longo dos anos pela elevada produção de citros e pela exportação de suco de laranja. Em 2015, a citricultura brasileira de laranja doce e a produção de suco de laranja foram responsáveis por 34 e 57%, na produção mundial, respectivamente [24]. Por consequência, a indústria de sucos gera enormes montantes de resíduos como restos de polpas, cascas e sementes, destinados para ração animal e lixo orgânico [22,25] A quantidade de resíduos gerados representa 50% do peso da fruta [26], o que acarreta na geração de muito lixo orgânico. Sem um fim adequado, as cascas de

laranja representam um enorme desperdício agrícola, mas que com a devida apreciação e potencialização, podem contribuir para a redução do impacto ambiental [27].

A casca de laranja é composta, principalmente, por pectina, hemicelulose, celulose e lignina [28]. Estes componentes possuem vários grupos funcionais polares, como grupos carboxílicos e fenólicos [12] que podem interagir em um processo biossortivo, visto que o fenômeno de biossorção ocorre na superfície do adsorvente [29]. Vários estudos utilizando casca de laranja como biossorvente são encontrados na literatura principalmente para o tratamento de águas residuais. Liang et al. (2010) [30] investigaram o potencial adsorptivo do xantato preparado a partir da casca de laranja para remoção de cinco metais pesados,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ; Abdelhafez (2016) [16] produziu carvão ativado a partir da casca de laranja para remover  $\text{Pb}(\text{II})$  de soluções aquosas; Romero-Cano, Gonzalez-Gutierrez e Baldenegro-Perez (2016) [31] utilizaram secagem a vácuo, seguida de tratamentos químicos de superfície para preparar biossorventes de casca de laranja a fim de promover a adsorção de fenol e  $\text{Cu}(\text{II})$ ; Sha et al. (2009) [32] avaliaram o comportamento de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na casca de laranja modificada com ácido mercaptoacético; Khaled et al. (2009) [33] estudaram a remoção de corantes de efluente têxtil artificial por carvão ativado desenvolvido a partir de casca de laranja.

Como a casca de laranja tem baixo valor comercial e é um recurso largamente disponível, pode ser considerada uma alternativa de baixo custo e muito atraente como biossorvente na remoção, principalmente, de metais pesados como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  de soluções aquosas [34]. Neste contexto, é importante avaliar o potencial sortivo da casca de laranja empregando um processo, ainda pouco discutido na literatura, como a liofilização, visto que materiais liofilizados tem mostrado resultados promissores e uma alternativa aos métodos habituais de secagem [35] e ao tratamento da DAM [36].

A tecnologia de liofilização consiste basicamente em um processo de secagem do material por meio de transferência de calor e de massa conduzido à vácuo. Neste processo, a água ou solvente aquoso passa direto da fase sólida para a fase vapor. Para tal, é necessário que a zona de temperatura de sublimação esteja abaixo do ponto triplo, ou seja, o ponto onde coexistem as fases sólida, líquida e vapor. No caso da água, em um gráfico de pressão versus temperatura, o ponto triplo ocorre a 639,95 Pa e 273,15 K [37]. A principal vantagem, apesar do alto custo do equipamento requerido, é a elevada qualidade do produto obtido devido à baixa degradação

do produto, que conserva os compostos voláteis e a estrutura resistente do material seco [37,38]. Os estudos envolvendo o processo de liofilização estão, em sua maioria, direcionados aos insumos alimentícios, por isso, o estudo desta tecnologia empregada no tratamento de efluentes se mostra uma alternativa inovadora.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal utilizar a casca de laranja liofilizada como biossorbente para a remoção de ferro dissolvido em solução aquosa, poluente presente na drenagem ácida de mina oriunda da mineração. Para tal, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas, visando estudar o efeito da liofilização no potencial biossorbente da casca de laranja e determinar as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção do ferro em soluções aquosas.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Preparação da biomassa

Para a realização dos experimentos foram utilizadas cascas de Laranja Pêra (*Citrus sinensis* (L.) *Osbeck*) coletadas em uma indústria produtora de sucos localizada no município de Criciúma – Santa Catarina. As cascas foram separadas do bagaço, lavadas primeiramente em água da torneira e, em seguida, em água destilada para remoção de impurezas, cortadas em pedaços retangulares e submetidas a congelamento em um ultrafreezer (Liotop UFR30) a  $-91^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. Posteriormente, as cascas congeladas foram transferidas para um liofilizador (Liotop L101) operando a  $-51^{\circ}\text{C}$ , 224 VCA e 198  $\mu\text{Hg}$  por mais 24 horas. As cascas de laranja liofilizadas foram trituradas com auxílio de pistilo e almofariz, visando obter tamanho de partícula homogêneo.

### 2.2 Caracterização da biomassa liofilizada

A biomassa foi analisada quanto à sua composição e estrutura através de ensaios de caracterização. A fim de se obter a área superficial, empregou-se a análise BET (Quantachrome – NOVA 1200e), técnica que compreende a caracterização da biomassa a partir da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$ . A análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de laranja liofilizada antes e após ensaio de adsorção dos íons de ferro. Os espectros de adsorção na região do infravermelho foram obtidos por um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada

de Fourier (FTIR) (Shimadzu IRPrestige-21), na faixa de 4000 a  $450\text{ cm}^{-1}$ .

As micrografias para caracterização da morfologia e estrutura superficial da casca de laranja liofilizada antes e após ensaio de adsorção dos íons de ferro, foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Zeiss – Evo MA 10), com aceleração de 7 e 15 kV e em diferentes amplitudes.

O pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da casca de laranja liofilizada tem por finalidade determinar o intervalo de pH no qual a carga da superfície do material é tida como nula. Para tal, utilizou-se 0,15 g da biomassa liofilizada, adicionadas, em duplicata, em erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de NaCl 0,01M e em diferentes pH variando entre 2 e 12, ajustados por soluções 0,1 M de HCl e NaOH. Os frascos erlenmeyers foram agitados por 24 horas em um agitador orbital (Cientec CT145) a 200 rpm em temperatura ambiente ( $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). Posteriormente, foram separados os sólidos da fase líquida usando uma peneira simples e determinado o pH final de cada solução usando um pHmetro digital de bancada (AZ 86505).

### 2.3 Químicos e reagentes

A solução sintética foi preparada a partir do reagente  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99,0%, Synth), com concentração de aproximadamente 2 g/L de íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , dissolvidos em água destilada a pH aproximadamente igual a 2,0. A solução foi preparada a fim de simular as condições encontradas em águas contaminadas pela drenagem ácida de mina (DAM), conforme apresentado por Souza e Cechinel (2017) [36] em seu trabalho. O pH da solução foi ajustado utilizando-se soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M, preparadas a partir da diluição dos seus respectivos ácido (36,5 – 38,0%, Química Moderna) e base (97,0%, Vetec) concentrados. Para conservação das amostras foram adicionadas gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado (65,0%, Synth).

### 2.4 Efeito da concentração da biomassa liofilizada

Para avaliação da concentração da biomassa liofilizada sobre a remoção de ferro do efluente sintético foram realizados ensaios de equilíbrio em batelada. Os ensaios de equilíbrio foram realizados em frascos erlenmeyers de 125 mL, onde 50 mL da solução sintética de DAM foram colocados em contato com a casca de laranja liofilizada em razões de massa/volume variando de 0,25 a 3,00 g/L, sob agitação constante (150 rpm) em mesa agitadora orbital (Cientec CT 145) à temperatura ambiente ( $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) por 24 horas. Após o período de contato, as amostras foram filtradas em papel filtro

qualitativo faixa preta de filtração lenta 4–7  $\mu\text{m}$  (Unifil) e o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro digital de bancada (AZ 86505). A concentração residual de ferro total nas amostras foi quantificada por Espectroscopia de UV/VIS (Shimadzu UV-1800) com comprimento de onda de 510 nm, segundo orientações do método 3500-Fe B – método 1,10 fenantrolina e de acordo com o *Standard Method* [39]. Para a análise de ferro, foram utilizados os reagentes 1,10 – fenantrolina, ácido ascórbico e solução de ácido acético.

A eficiência da casca de laranja liofilizada na remoção de ferro refere-se à quantidade de íons que o biossorbente pode atrair e reter em sua superfície e pode ser obtida a partir da Equação 1:

$$q_e = \frac{V}{W} (C_0 - C_e) \quad (1)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de ferro (mg/L),  $C_e$  é a concentração de ferro residual em solução (mg/L),  $V$  é o volume total da solução (L),  $W$  é a massa do biossorbente (g) e  $q_e$  é a concentração de ferro na fase sólida em equilíbrio com  $C_e$  (mg/g).

## 2.5 Estudos cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada em erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução sintética de DAM e uma concentração de 1,5 g/L de casca de laranja liofilizada. As amostras foram submetidas a agitação constante a 150 rpm, em mesa orbital (Cientec CT 145) a temperatura ambiente ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos entre 3 minutos e 24 horas. Após o intervalo de tempo de contato de cada amostra, a fase sólida foi separada da fase líquida usando papel filtro qualitativo faixa preta de filtração lenta 4–7  $\mu\text{m}$  (Unifil) e o pH final de cada solução foi determinado usando pHmetro digital de bancada (AZ 86505). As amostras foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  e analisadas por Espectroscopia de UV/VIS (Shimadzu UV-1800) com comprimento de onda de 510 nm, segundo orientações do método 3500-Fe B – método 1,10 fenantrolina e de acordo com o *Standard Methods* [39].

## 2.6 Coleta e ensaio de biossorção com amostra bruta de água de rio

A amostra de água de rio foi coletada em um único ponto do rio na localidade de Rio Carvão no município de Urussanga – SC, onde há intensa atividade de mineração de carvão. Foi coletado um litro de água em uma das margens do rio, em frasco de vidro âmbar.

A amostra foi coletada diretamente na corrente do rio com a boca do frasco em direção ao fluxo da água e, posteriormente, mantida no laboratório sob resfriamento. Não foi realizado ajuste de pH e a medição do pH da solução foi determinado usando pHmetro digital de bancada (AZ 86505)

Definidas as condições de tempo de contato e dosagem de biossorbente a partir da solução sintética estabelecida nos ensaios anteriores, foram realizados estudos comparativos da quantidade de ferro na água de rio antes e após ensaio de biossorção. Foram adicionadas, em ensaios em triplicata, 0,075 g de casca de laranja liofilizada em erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de água de rio, mantidos sob agitação constante (150 rpm) em mesa agitadora orbital (Cientec CT 145) à temperatura ambiente ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) por 60 min. Posteriormente, as amostras foram filtradas usando papel filtro qualitativo faixa preta de filtração lenta 4–7  $\mu\text{m}$  (Unifil). As amostras foram analisadas por Espectroscopia de UV/VIS (Shimadzu UV-1800) com comprimento de onda de 510 nm, segundo orientações do método 3500-Fe B – método 1,10 fenantrolina e de acordo com o *Standard Methods* [39].

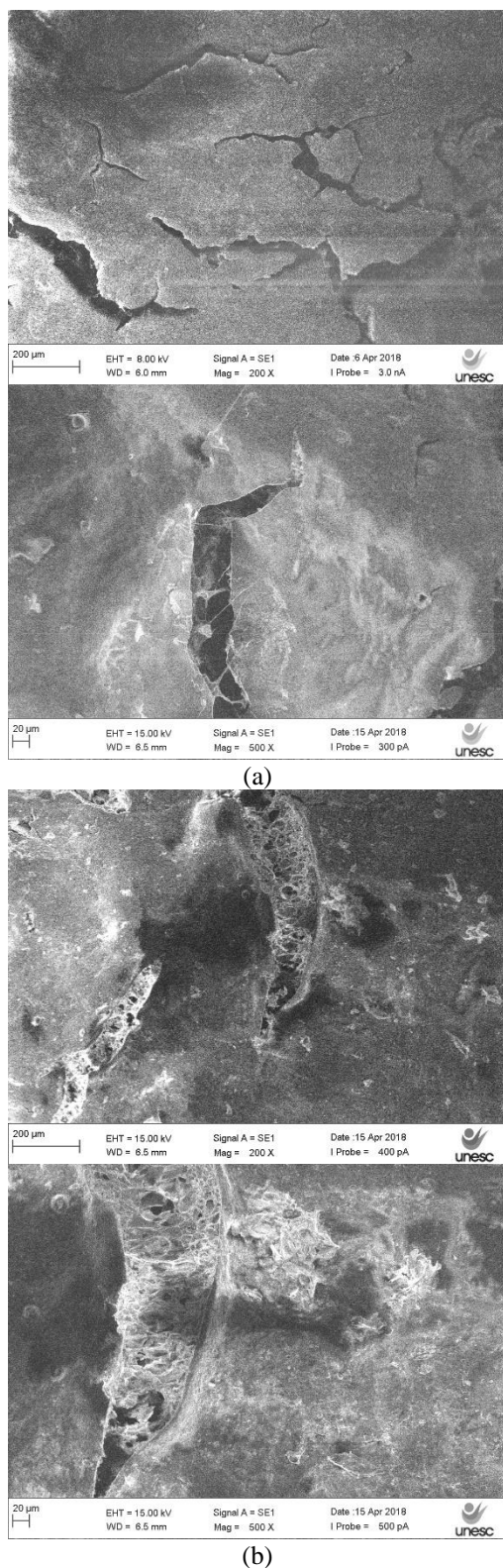
## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Caracterização da biomassa liofilizada

A área superficial da casca de laranja liofilizada, obtida a partir da análise BET, apresentou valor igual a 0,609  $\text{m}^2/\text{g}$ . Souza e Cechinel (2017) [36], assim como Nandeshwar et al (2016) [10] obtiveram valores baixos para a área superficial da casca de laranja in natura, 0,04 e 0,0014  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Deste modo, a amostra liofilizada obteve um aumento significativo da sua área superficial, o que proporciona maior disponibilidade de superfície externa do biossorbente. Vale ressaltar que a superfície do biossorbente tem papel importante independente do mecanismo de biossorção envolvido.

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV para ampliação de 200 e 500 vezes. É possível observar a textura da superfície e a morfologia da biomassa liofilizada antes e após ensaio de adsorção. Observa-se que o material apresenta um arranjo celular contínuo e estrutura compacta, com baixa porosidade (Figura 1a). Este arranjo é característico da zona de flavedo da casca de laranja, formado por glândulas sebáceas e recoberto por cera natural. A porosidade do material encontra-se no albedo, parte branca e esponjosa da casca de laranja, constituído por células parenquimáticas [40]. Após o ensaio adsorção (Figura 1b), a partir da análise visual das imagens obtidas, é possível verificar que a biomassa passa a apresentar

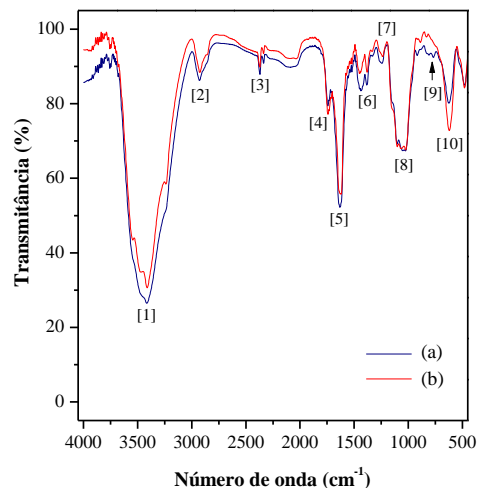
maiores alterações na superfície e uma estrutura mais irregular, que podem ter sido provocadas pela natureza ácida da solução (pH ~ 2,0) e pelo atrito provocado pela agitação orbital.



**Fig 1.** Micrografias da casca de laranja liofilizada obtidas por MEV (a) antes e (b) após ensaio de adsorção.

As principais informações sobre a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de laranja liofilizada são apresentadas no espectro FTIR de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 2.

A Tabela 1 apresenta a frequência dos principais picos de transmitância obtidos e os respectivos grupos funcionais, que podem ser responsáveis pela ligação de íons de ferro na superfície da casca de laranja liofilizada, o que está de acordo com a alta complexidade do material [41].



**Fig 2.** Espectro FTIR da casca de laranja liofilizada (a) antes e (b) após ensaio de adsorção.

O pico em 3415  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento vibracional da ligação O-H de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos presentes na composição da celulose, lignina e hemicelulose, bem como da água adsorvida [32]. O pico em aproximadamente 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações do estiramento C-H presente em cadeias alifáticas das moléculas de lignina e pectina. O pico observado em torno de 2370  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído aos agrupamentos cetonas, o que sugere a possibilidade de envolvimento de oxigênios ou nitrogênios na adsorção de metais [42]. O pico em 1740  $\text{cm}^{-1}$  é característico de cetonas, éteres, aldeídos, e o pico em 1630  $\text{cm}^{-1}$  é encontrado, principalmente, nas moléculas que compõem a lignina. O pico observado na região de 1050  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído há álcoois e ácidos carboxílicos [36], o que confirma a presença de polissacarídeos no material. Finalmente, o pico em torno de 890  $\text{cm}^{-1}$  confirma a existência de grupos sulfatados [43].

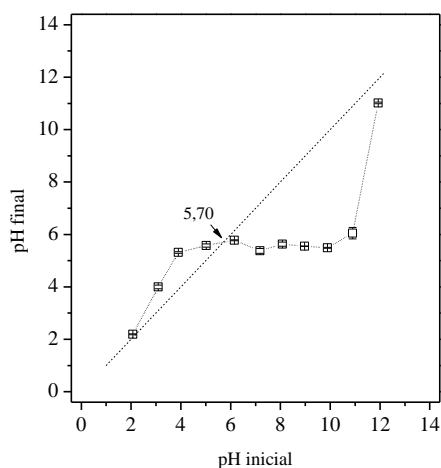
Observa-se que os espectros da casca de laranja liofilizada bruta (Figura 2a) e após o ensaio de adsorção (Figura 2b) são bastante semelhantes. Porém, uma diferença observada entre as amostras está na intensidade da transmitância, que podem ser resultado de mudanças na estrutura e na composição de moléculas [44].

**Tabela 1** – Frequências de estiramento observadas nos espectros de FTIR da casca de laranja liofilizada.

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação	Referência
1	3415	Alongamento das ligações O-H e N-H	[46]
2	2930	Alongamento das ligações C-H (-CH <sub>2</sub> e -CH <sub>3</sub> )	[47]
3	2370	Alongamento das ligações N-H e C=O	[42]
4	1740	Alongamento vibracional do grupo carbonila (C=O)	[48]
5	1630	Alongamento vibracional do grupo carbonila em anéis aromáticos	[48]
6	1435	Estiramento simétrico e assimétrico C-O em íons carboxilatos	[36]
7	1240	Vibrações da ligação C-O	[49]
8	1050	Alongamento da ligação C-OH	[36]
9	890	S=O	[43]
10	620	Deformação fora do plano da ligação C-H da conformação de anéis aromáticos	[50]

Grupos funcionais presentes, principalmente na lignina e na celulose, possuem a habilidade de adsorver íons metálicos por troca iônica ou complexação [45]. É possível observar alterações nos sinais dos grupos metila (pico em 2930 cm<sup>-1</sup>) e grupos carboxílico e carboxilatos (picos em 1740 e 1630 cm<sup>-1</sup>), o que sugere que estes grupos estão diretamente envolvidos na ligação durante o processo de biossorção do ferro [8].

O pH de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) indica o valor de pH no qual a superfície do sólido apresenta carga elétrica nula [51]. A curva obtida na determinação do pH<sub>PCZ</sub> pode ser observada na Figura 3, onde são mostrados os valores obtidos experimentalmente e uma reta comparativa de pH<sub>inicial</sub> e pH<sub>final</sub>.



**Fig 3.** Curva de pH do PCZ das amostras de casca de laranja liofilizada: T = 21 ± 1 °C, t = 24 h.

A adsorção de cátions, como é o caso dos íons metálicos, é favorecida a um pH < pH<sub>PCZ</sub>, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um pH > pH<sub>PCZ</sub> [52]. As curvas obtidas mostram que o pH<sub>PCZ</sub> experimental para a casca de laranja liofilizada foi igual a 5,7, com desvios experimentais muito pequenos. Assim, em soluções com o pH abaixo do pH<sub>PCZ</sub>, a casca de laranja liofilizada apresentará predominância de carga superficial positiva e em pH acima do pH<sub>PCZ</sub>, a carga superficial líquida será negativa. O resultado obtido está

em concordância com outros estudos, que obtiveram pH<sub>PCZ</sub> igual a 4,5 para a casca de laranja tratada quimicamente [53] e 6,73 para casca de laranja in natura [54].

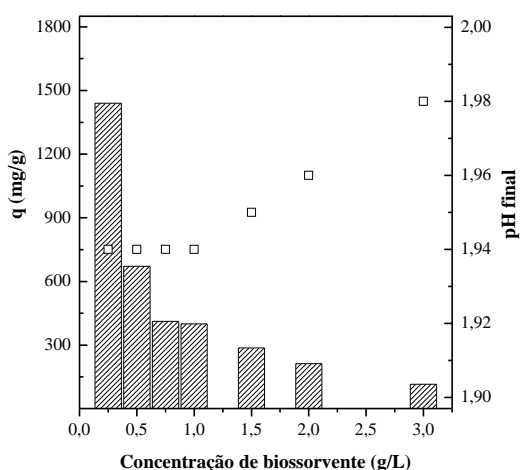
Do ponto de vista de troca eletrostática, o valor adotado para o pH inicial da solução sintética de DAM não favorece o processo adsorativo, pois somente com pH mais elevados haveria a neutralização da superfície da casca de laranja liofilizada. Contudo, o processo adsorativo não se dá por um único mecanismo, envolve vários processos de captura das espécies metálicas, podendo ou não depender da origem e processamento da biomassa [45]. Para que a adsorção química ocorra é necessário a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. Neste caso, é possível inferir que a ligação biossorvato-biossorvente pode ter sido favorecida por outros tipos de mecanismos adsorativos, como quelação, complexação, coordenação, fisiosorção ou, ainda, microprecipitação [55].

### 3.2 Efeito da concentração da biomassa liofilizada

Entre os fatores que afetam a concentração inicial dos íons de ferro destacam-se a temperatura, o pH e a concentração da biomassa em solução [19]. Neste trabalho, optou-se por estudar a capacidade de biossorção dos íons de ferro pela casca de laranja liofilizada mantendo as condições dos parâmetros pH, temperatura e concentrações dos íons de ferro obtidos na caracterização das amostras de solução sintética de DAM. Deste modo, apenas o efeito da concentração da biomassa foi avaliado a fim de se verificar a remoção dos íons de ferro.

A Figura 4 apresenta a influência da concentração da biomassa na redução dos íons de ferro em solução. É possível observar que os maiores valores de remoção de ferro para as condições do ensaio foram obtidos até uma razão de 1,5 g/L de casca de laranja liofilizada. Percebe-se que para concentrações baixas de biossorvente obteve-se uma elevada capacidade de adsorção de íons de ferro na superfície da biomassa. Isto

pode ser justificado pela menor disponibilidade de grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente e pela baixa concentração da biomassa, que facilita a interação entre os íons de ferro e a superfície do sólido [56]. Também é possível observar que o aumento da quantidade de biossorvente não aumentou significativamente a remoção de íons de ferro da solução, mantendo a eficiência de remoção máxima constante em 38% para concentrações de casca de laranja liofilizada iguais ou maiores que 1,5 g/L. É importante ressaltar que o  $pH_{PCZ}$  da casca de laranja liofilizada se mostrou desfavorável para as condições de pH inicial da solução, que é de aproximadamente 2,0, e que a solução apresenta elevada concentração de ferro. A Tabela 2 apresenta um comparativo de alguns estudos já realizados referentes à capacidade sortiva de diferentes biossorventes para os íons de ferro.



**Fig 4.** Influência da concentração de biomassa na remoção de íons de ferro de soluções aquosas e no pH da solução:  $C_{i,Fe} = 1440$  mg/L,  $pH_{inicial} = 1,93 \pm 0,01$ ,  $T = 21 \pm 1^\circ C$ ,  $t = 24$  h. Barras – capacidade de biossorção;  $\square$  –  $pH_{final}$ .

Em todas as literaturas pesquisadas, é possível observar a influência dos tratamentos aplicados à biomassa para o mecanismo de adsorção, o efeito do pH do meio, a concentração inicial de ferro dissolvido e a dosagem de biossorvente. A aplicação da liofilização para modificação da casca de laranja também foi apresentada por Souza e Cechinel (2017) [36] para remoção de ferro, manganês, alumínio e zinco, com resultados satisfatórios.

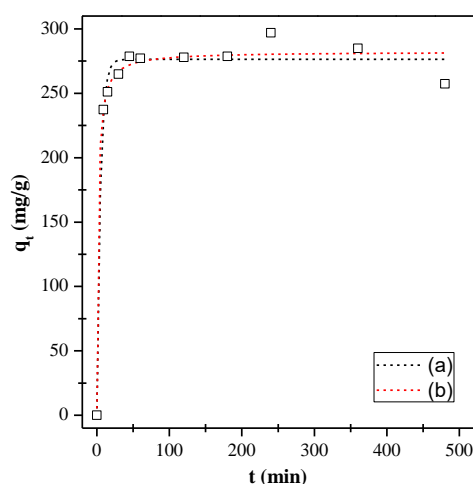
A Figura 4 também apresenta o comportamento do pH na remoção dos íons de ferro pela casca de laranja liofilizada. O pH é um parâmetro muito importante no processo de biossorção, pois altera as características da superfície da biomassa e, conseqüentemente, a capacidade de remoção do poluente [57]. Observa-se

que houve um aumento no valor do pH final da solução, de 1,93 para 1,98, e que o aumento da quantidade de biomassa disponível afeta diretamente o pH da solução. Esse aumento do pH está associado à remoção de íons  $H^+$  da solução, que passou de 7,08 mmol/L com concentração de biomassa de 0,25 g/L para 1,44 mmol/L com concentração de 3,0 g/L. Este comportamento pode ser justificado por um aumento das interações eletrostáticas, decorrido da alta concentração de biomassa, o que dificulta a biossorção do ferro.

Estudos realizados por Abdelhafez e Li (2016) [16], que utilizaram casca de laranja e bagaço de cana para remoção de Pb (II) em soluções aquosas, assim como Zhang, Zeng e Cheng (2016) [58] que buscaram remover metais pesados usando quitosana, afirmam que a repulsão eletrostática entre a superfície do sólido e o íon metálico, em pH próximo de 2,0, é atribuído ao excesso de íons  $H^+$  na solução. Estudo feito por Feng et al. (2011) [59] mostrou que a pH 2,0 a biossorção é mínima e atribuíram ao fato de que a alta concentração e alta mobilidade de íons  $H^+$ , os íons de hidrogênio são preferencialmente adsorvidos que os íons de metal.

### 3.3 Estudos cinéticos

A fim de investigar o mecanismo cinético de biossorção, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem [60,61] foram aplicados para ajustar os dados experimentais. Na Figura 5 é apresentado o perfil cinético para o processo de biossorção dos íons de ferro pela casca de laranja liofilizada.



**Fig 5.** Cinética de biossorção dos íons de ferro em (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem:  $C_{biomassa} = 1,5$  g/L;  $T = 21 \pm 1^\circ C$ ,  $pH_{inicial} = 1,93 \pm 0,01$ .

**Tabela 2** – Comparativo da remoção de ferro (%) de diferentes sorventes com suas respectivas condições experimentais de concentração inicial de ferro ( $C_i$ ), pH, dosagem do biossorvente ( $C_{\text{biomassa}}$ ) em (A) solução aquosa sintética e (B) em águas contaminadas.

Biossorvente	q (mg/g)	$C_{\text{inicial}}$ (mg/L)	$C_{\text{biomassa}}$ (g/L)	pH	Remoção (%)	Referencia
<sup>A</sup> Casca de laranja liofilizada	274	1440	1,5	1,93	38,0	Este estudo
<sup>A</sup> Casca de laranja liofilizada	545	1424	1,0	2,0	50,0	[36]
<sup>A</sup> Bagaço de malte	1,2	2,7	2,0	5,9	88,0	[20]
<sup>A</sup> Casca do corpo de camarão	14,58	514,58	10	2,88	97,0	[4]
<sup>A</sup> Casca da cabeça de camarão	39,2				92,0	
<sup>A</sup> Casca de coco verde	0,59	2,0	1,0	6,0	84,0	[62]
<sup>A</sup> Casca de coco tratada	0,62				83,0	
<sup>B</sup> Casca de laranja liofilizada	10,3	45,2	1,5	2,52	34,0	Este estudo
<sup>B</sup> Casca de laranja in natura seca	N.D.	N.D.	20,0	N.D.	51,0	[10]
<sup>B</sup> Escamas da pinha da <i>Araucaria angustifolia</i>	0,13	5,38	3,0	4,0	62,0	[63]
<sup>B</sup> Concha do marisco <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	2,68	2,17	2,5	2,0	57,32	[64]
<sup>B</sup> Bagaço de malte	1,15	2,7	2,0	5,9	86,5	[20]

N.D. Não determinado.

**Tabela 3** - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos íons de ferro pela casca de laranja liofilizada:  $C_{\text{biomassa}} = 1,5 \text{ g/L}$ ;  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,93 \pm 0,01$

Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem			
$q_{\text{exp}}$ (mg/g)	$q_1$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$S_R^2$	$q_2$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$	$S_R^2$
274	$276 \pm 4$	$0,201 \pm 0,03$	0,981	1171	$282 \pm 4$	$0,0021 \pm 0,0006$	0,985	937

Observa-se pelo comportamento cinético que o processo de biossorção dos íons de ferro é mais significativa no início do contato, com uma redução máxima da concentração de ferro de 38% nos primeiros 30 min, e após um período de 60 min, a concentração de ferro permaneceu quase constante.

Assim, é possível concluir que a cinética de adsorção é rápida e ocorre principalmente na superfície do biossorvente, pois a medida que a adsorção vai ficando mais lenta significa que o processo adsorptivo passa a ocorrer na superfície interna do sólido [45], sendo dificultada pela baixa porosidade característica da casca de laranja. A remoção rápida de adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo são uma indicação de que a casca de laranja liofilizada é eficiente e também possibilita que o tratamento do efluente seja mais econômico [65].

Em seus estudos, Khaled e seus colaboradores (2009) [33] investigaram o tempo de contato para remoção do corante DY-12 por casca de laranja modificada termicamente e verificaram que a maior remoção de corante ocorreu nos primeiros 10 min. Lugo-lugo et al (2009) [40] alcançaram em 10 min 99%

da capacidade sorvente para casca de laranja modificada quimicamente. Liang et al (2009) [32] também atingiram o equilíbrio para o processo de adsorção da casca de laranja modificada com dissulfeto de carbono em meio alcalino em 20 min.

Os parâmetros de adsorção e os coeficientes de correlação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram obtidos por meio de ajuste não linear e estão listados na Tabela 3. Os coeficientes de correlação obtidos são superiores a 0,98 em ambos modelos cinéticos testados.

Verificou-se que tanto o modelo pseudo-primeira ordem quanto o modelo pseudo-segunda ordem possibilitaram um bom ajuste para os dados experimentais. Além disso, os valores de  $q_1$  e  $q_2$  calculados, 276 e 282 mg/g, respectivamente, foram concordantes com o valor de  $q_e$  experimental, 274 mg/g.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no biossorvente [45]. Já o modelo de pseudo-segunda ordem indica que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do



adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [51]. Além disso este modelo considera que a cinética de adsorção é controlada pela difusão externa, o que indica que a resistência a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente [67].

Os resultados apresentados por Pandiarajan et al. (2018) [68] e Temesgen, Gabbiye e Sahu (2018) [69], obtidos em ensaios usando carvões ativados de casca de laranja, bem como os resultados obtidos por Shehzad et al. (2018) [70] para compósitos calcinados de casca de laranja, por Feng, Guo e Liang (2009) [71] para a casca de laranja modificada, e por Lasheen, Ammar e Ibrahim (2012) [72] seguiram modelos de pseudo-segunda ordem.

Como esperado, a casca de laranja liofilizada apresentou resultados bastante satisfatórios para remoção de ferro. Observou-se que o processo de liofilização agrega valor a biomassa, pois promove a secagem do material pelo processo de sublimação, mantém as propriedades físico-químicas e a estrutura porosa [73]. Contudo, o alto custo de investimento com equipamentos e o elevado gasto energético ainda são dificuldades operacionais que devem ser levadas em consideração para avaliação de viabilidade de aplicação do biossorvente [38]

#### 3.4 Ensaio de biossorção com amostra bruta de água de rio

O ensaio com amostra bruta de água foi realizado com o objetivo de verificar o desempenho da casca de laranja liofilizada na remoção de ferro quando submetida a parâmetros físico-químicos reais de água contaminada pela DAM. Normalmente, águas subterrâneas apresentam valores mais altos de pH quando comparadas a águas de cursos hídricos, pois não são tão suscetíveis a poluição causada por agentes externos e ação humana [62,74].

Com os resultados experimentais obtidos, verifica-se que a água de rio apresentou pH 2,5, o que indica alta concentração de sulfato e elevada acidez [75] resultante principalmente da atividade de mineração localizada nos arredores. A remoção de ferro pela casca de laranja liofilizada foi de 34%, valor muito semelhante ao resultado obtido para a remoção de ferro da solução sintética, de 38%. Este resultado é bastante significativo e promissor, considerando a ampla complexidade de composição inicial, características próprias da água a ser tratada como teor de espécies metálicas, presença de matéria orgânica, material suspenso e a dinâmica das reações químicas no substrato [3,4].

Para efeito de comparação, a Tabela 2 mostra alguns estudos já realizados referente ao uso de

biossorventes na remoção de ferro em soluções aquosas sintéticas e em águas contaminadas reais. Finalmente, observa-se que a biossorção de ferro é eficiente, mas há a necessidade de estudos mais aprofundados com relação aos mecanismos que diferem os resultados quantitativamente e qualitativamente a fim de otimizar o processo de biossorção.

#### 4. Conclusão

O uso de adsorventes naturais surge como alternativa mais econômica e eficaz aos tratamentos tradicionais de efluentes, devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, por serem viáveis economicamente e de natureza biodegradável. A casca de laranja liofilizada utilizada na biossorção apresentou resultado bastante satisfatório e promissor na remoção dos íons de ferro, visto que as condições físico-químicas da solução, como a elevada concentração inicial de ferro e o pH baixo, não propiciassem as melhores condições para adsorção do metal. Neste sentido, maiores estudos se fazem necessário visando a otimização do processo. Os resultados permitiram verificar que a remoção de ferro foi melhor para uma concentração de biossorvente de 1,5 g/L. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser aplicados aos dados experimentais e ambos os modelos apresentaram bons coeficientes de correlação linear. O estudo cinético permitiu verificar que a velocidade de adsorção no início do processo é alta. De modo geral, conclui-se que a casca de laranja liofilizada apresenta potencial promissor na remoção de ferro em soluções aquosas.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESCO, ao Iparque, ao IDT e ao Laboratório de Reatores e Processos Industriais pela infraestrutura e apoio para realização desta pesquisa.

#### 6. Referências

- [1] S.M. Brandelero, D.J. Miquelluti, M.L. Campos, P. Dors, S.M. Brandelero, D.J. Miquelluti, M.L. Campos, P. Dors, Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil, Eng. Sanit. E Ambient. 22 (2016) 203–212. doi:10.1590/s1413-41522016159344.
- [2] J.P.S. Silva, Impactos ambientais causados por mineração, Rev. Espaço Da Sofhia. v.8 (2007) 1–13.
- [3] S.B. Volpato, C.T.B. de Menezes, J.V.F. da Silva, Recuperação ambiental de ecossistemas

- aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina, Eng. Sanit. E Ambient. 22 (2017) 313–316. doi:10.1590/s1413-41522016126487.
- [4] D. Núñez-Gómez, M.E. Nagel-Hassemer, F.R. Lapolli, M.Á. Lobo-Recio, Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral, Polímeros. 26 (2016) 1–7. doi:10.1590/0104-1428.1757.
- [5] Brazil, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, Diário Of. Da União,. (2011) 01–08. doi:10.1073/pnas.0703993104.
- [6] A. PAPROCKI, SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL - PUCRS, 2009.
- [7] V.P. Campaner, W. Luiz-Silva, Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil, Quim. Nova. 32 (2009) 146–152. doi:10.1590/S0100-40422009000100028.
- [8] V. Lugo-Lugo, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, I. Linares-Hernández, Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel, J. Environ. Manage. 112 (2012) 120–127. doi:10.1016/j.jenvman.2012.07.009.
- [9] M. Fontecave, J.L. Pierre, Iron: Metabolism, toxicity and therapy, Biochimie. 75 (1993) 767–773. doi:10.1016/0300-9084(93)90126-D.
- [10] S.N. Nandeshwar, A.S. Mahakalakar, R.R. Gupta, G.Z. Kyzas, Green activated carbons from different waste materials for the removal of iron from real wastewater samples of Nag River, India, J. Mol. Liq. 216 (2016) 688–692. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.065.
- [11] A.B. da Luz, J.A. Sampaio, S.C.A. França, Tratamento de minérios, 5ª Edição, Rio de Janeiro, 2010.
- [12] N.C. Feng, X.Y. Guo, Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 22 (2012) 1224–1231. doi:10.1016/S1003-6326(11)61309-5.
- [13] A.R. Abdul Syukor, S. Sulaiman, M. Nurul Islam Siddique, A.W. Zularisam, M.I.M. Said, Integration of phyto-green for heavy metal removal from wastewater, J. Clean. Prod. 112 (2016) 3124–3131. doi:10.1016/j.jclepro.2015.10.103.
- [14] R. Mukherjee, P. Bhunia, S. De, Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane, Chem. Eng. J. 292 (2016) 284–297. doi:10.1016/j.cej.2016.02.015.
- [15] M.E. Mahmoud, N.A. Fekry, M.M.A. El-Latif, Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals, Chem. Eng. J. 304 (2016) 679–691. doi:10.1016/j.cej.2016.06.110.
- [16] A.A. Abdelhafez, J. Li, Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 61 (2016) 367–375. doi:10.1016/j.jtice.2016.01.005.
- [17] J. Jiao, J. Zhao, Y. Pei, Adsorption of Co(II) from aqueous solutions by water treatment residuals, J. Environ. Sci. (China). 52 (2017) 232–239. doi:10.1016/j.jes.2016.04.012.
- [18] M.A. Alaei Shahmirzadi, S.S. Hosseini, J. Luo, I. Ortiz, Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal, J. Environ. Manage. 215 (2018) 324–344. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.040.
- [19] M.A.P. Cechinel, S.M.A.G. de Souza, A.A. de Souza, Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, J. Clean. Prod. 65 (2013) 342–349. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84883074657%7B&%7DpartnerID=40%7B&%7Dmd5=e326b9d45767d270f3baaa1acfd9a7>.
- [20] I.B. Fontana, M. Peterson, M.A.P. Cechinel, Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 660–670. doi:10.1016/j.jece.2018.01.005.
- [21] S. Kuppasamy, P. Thavamani, M. Megharaj, R. Naidu, Bioremediation potential of natural polyphenol rich green wastes: A review of current research and recommendations for future directions, Environ. Technol. Innov. 4 (2015) 17–28. doi:10.1016/j.eti.2015.04.001.
- [22] W.B.D.N. Filho, C.R. Franco, Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil, Rev. Virtual Quim. 7 (2015) 1968–1987.

- doi:10.5935/1984-6835.20150116.
- [23] C.H.O. Delgado, DESENVOLVIMENTO DE BIOCATALISADORES A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM BIORREMEDIAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO,” 2017.
- [24] A.P. Gonçalves, K.S. Santos, C.D.C. Silva, Identificação de isolados de Citrus tristeza virus (CTV) protetivos para Citrus sinensis (L.) Osbeck, 44 (2017) 17–22.
- [25] S.C.E. de Farias, B.M.V. da Gama, O.L.M.T. de M., A.L.T. De, A.M.L. De, J.A.M. de Oliveira, A.A.K. de S., USO DA LARANJA LIMA E SEUS RESÍDUOS NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PRODUTOS, 10 (2016) 69–96.
- [26] I.J. Fernandes, A.G. Kieling, T. Louise, A. De Campos, F.A. Brehm, C. Alberto, M. Moraes, Produção E Avaliação De Microcápsulas De Alginato Contendo Óleo Essencial De Casca De Laranja, *Eclética Química*. 39 (2014) 164–174.
- [27] W.D. de M. Souza, J.J.F. Alves, T.M.B.F. Oliveira, D. da S. Oliveira, Potencial da casca da laranja como biossorvente alternativo para remoção de metais pesados em águas residuais, in: 2015.
- [28] N.C. Feng, X.Y. Guo, S. Liang, Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 20 (2010) s146–s152. doi:10.1016/S1003-6326(10)60030-1.
- [29] N. V. Boas, J. Casarin, J. Caetano, A.C. Gonçalves Junior, C.R.T. Tarley, D.C. Dragunski, Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados, *Rev. Bras. Eng. Agrícola E Ambient.* 16 (2012) 1359–1366. doi:10.1590/S1415-43662012001200014.
- [30] S. Liang, X.Y. Guo, N.C. Feng, Q.H. Tian, Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 20 (2010) s187–s191. doi:10.1016/S1003-6326(10)60037-4.
- [31] L.A. Romero-Cano, L. V. Gonzalez-Gutierrez, L.A. Baldenegro-Perez, Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and phenol removal, *Ind. Crops Prod.* 84 (2016) 344–349. doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.027.
- [32] L. Sha, G. Xueyi, F. Ningchuan, T. Qinghua, Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 73 (2009) 10–14. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.04.021.
- [33] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon, *Desalination*. 238 (2009) 210–232. doi:10.1016/j.desal.2008.02.014.
- [34] W.D. de M. Souza, T.M.B.F. Oliveira, D. da S. Oliveira, J.J.F. Alves, Aplicação da casca de laranja para remoção de metais pesados: uma revisão, *Química Ciência, Tecnol. E Soc.* 4 (2015) 69–87.
- [35] A.C.O. SILVA, Estudo De Adsorção Do Corante Reativo Laranja 16 Com Quitosana E Seus Derivados, 2017.
- [36] A. Souza, M.A.P. Cechinel, Avaliação do potencial sortivo da casca de laranja quimicamente e termicamente modificada na remoção de metais em solução aquosa, 2017.
- [37] E.T. KOROISHI, Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco de laranja, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2005.
- [38] U.F. De Santa, SECAGEM DE IOGURTE NATURAL POR CAST- TAPE SOB VÁCUO, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- [39] APHA/AWWA/WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *Stand. Methods.* (2012) 541. doi:ISBN 9780875532356.
- [40] V. Lugo-Lugo, S. Hernández-López, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1255–1264. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.087.
- [41] C.M. Santos, L.C. de Moraes, Thermodynamic parameters of dehydrated orange peel, *Quim. Nova*. 38 (2015) 488–492. doi:10.5935/0100-4042.20150026.
- [42] N. V. Farinella, G.D. Matos, M.A.Z. Arruda, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1940–1946. doi:10.1016/j.biortech.2006.07.043.
- [43] M.A.P. Cechinel, D.A. Mayer, T.A. Pozdniakova, L.P. Mazur, R.A.R. Boaventura, A. Augusto, U. De Souza, S.M.A. Guelli, U. De Souza, V.J.P. Vilar, Removal of metal ions

- from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers, 286 (2016) 1–15.
- [44] K. Zanella, Extração da Pectina da Casca da Laranja-Pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com Solução Diluída de Ácido Cítrico, 2013.
- [45] G. Ferreira Coelho, A. Celso Gonçalves Jr, R. Felipe Braga de Sousa, D. Schwantes, A. Junior Miola, C. Vinicius Ramires Domingues, Uso De Técnicas De Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais Na Remoção De Contaminantes Em Águas, *J. Agron. Sci.* (2014) 291–317.
- [46] Y. Wu, L. Jiang, Y.J. Wen, J.X. Zhou, S. Feng, Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 510–521. doi:10.1007/s11356-011-0577-2.
- [47] A.I. Ferraz, C. Amorim, T. Tavares, J.A. Teixeira, Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1591–1602. doi:10.1007/s13762-014-0539-6.
- [48] I. Bicu, F. Mustata, Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10013–10019. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.041.
- [49] J.V.T. Souza, C.L. Massocatto, K.M. Diniz, C.R.T. Tarley, J. Caetano, D.C. Dragunski, Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados, *Semin. Ciências Exatas E Tecnológicas.* 33 (2012) 3–16. doi:10.5433/1679-0375.2012v33n1p3.
- [50] W.R. dos S. Cruz, Remoção de íons de bário em meio aquoso utilizando casca de laranja como adsorvente, 2016.
- [51] A.C. Honorato, J.M. Machado, G. Celante, W.G.P. Borges, D.C. Dragunski, J. Caetano, Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais, *Rev. Bras. Eng. Agrícola E Ambient.* 19 (2015) 705–710. doi:http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710 Biossorção.
- [52] M.A.P. Cechinel, APLICAÇÃO DE PROCESSO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- [53] X. Li, Y. Tang, Z. Xuan, Y. Liu, F. Luo, Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 69–75. doi:10.1016/j.seppur.2006.10.025.
- [54] F.B.A. de Freitas, M.Y. de F. Câmara, D.F.F. Martins, Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas., *Blucher Chem. Proc.* 3 (2015) 8.
- [55] F.T.V. Rubio, Biossorção de compostos fenólicos de bagaços de uva em *Saccharomyces cerevisiae*: mecanismos do processo e bioacessibilidade, (2017) 89.
- [56] M. Fadel, N.M. Hassanein, M.M. Elshafei, A.H. Mostafa, M.A. Ahmed, H.M. Khater, Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, *HBRC J.* 13 (2017) 106–113. doi:10.1016/j.hbrcj.2014.12.006.
- [57] M. Gonçalves, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH, *Quim. Nova.* 31 (2008) 518–522. doi:10.1590/S0100-40422008000300010.
- [58] L. Zhang, Y. Zeng, Z. Cheng, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 175–191. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.013.
- [59] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 49–54. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.114.
- [60] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption geloster Stoffe, 1898. doi:10.1016/j.cej.2017.03.101.
- [61] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Water Res.* 40 (2006) 291–302. doi:10.1016/j.watres.2005.11.008.
- [62] M.N. Carvalho, Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais, (2005) 95.
- [63] F.A. dos Santos, M.J.R. Pires, M. Cantelli, Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*, *Rem. Rev. Esc. Minas.* 64 (2011) 499–504. doi:10.1590/S0370-44672011000500016.
- [64] K.K.P.P. Rimar, Avaliação da capacidade da concha do marico *Anomalocardia brasiliana* em adsorver ferro em amostras de águas

- subterrâneas, Universidade Federal da Paraíba, 2013. doi:10.1590/S0102-86502002000800001.
- [65] T.C.R. Bertolini, D.A. Fungaro, Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão., 3rd Int. Work. Adv. Clean. Prod. (2011) 10.
- [66] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian, Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 425–429. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.078.
- [67] K.B. Fontana, E.S. Chaves, J.D.S. Sanchez, E.R.L.R. Watanabe, J.M.T.A. Pietrobelli, G.G. Lenzi, Biosorption of Pb(II) by urucum shells (*Bixa orellana*) in aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Quim. Nova.* 39 (2016) 1078–1084. doi:10.5935/0100-4042.20160113.
- [68] A. Pandiarajan, R. Kamaraj, S. Vasudevan, S. Vasudevan, OPAC ( Orange Peel Activated Carbon ) derived from waste orange peel for the adsorption of Chlorophenoxyacetic Acid herbicides from water : Adsorption isotherm , kinetic modelling and thermodynamic studies CSIR-Central Electrochemical Research Institute , *Bioresour. Technol.* (2018). doi:10.1016/j.biortech.2018.04.005.
- [69] F. Temesgen, N. Gabbiye, O. Sahu, Biosorption of Reactive Red Dye (RRD) on Activated Surface of Banana and Orange Peels: Economical Alternative for Textile Effluent, *Surfaces and Interfaces.* (2018). doi:10.1016/j.surfin.2018.04.007.
- [70] K. Shehzad, C. Xie, J. He, X. Cai, W. Xu, J. Liu, Facile synthesis of novel calcined magnetic orange peel composites for efficient removal of arsenite through simultaneous oxidation and adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 155–164. doi:10.1016/j.jcis.2017.09.110.
- [71] N. chuan FENG, X. yi GUO, S. LIANG, Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu(II) by chemically modified orange peel, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 19 (2009) 1365–1370. doi:10.1016/S1003-6326(08)60451-3.
- [72] M.R. Lasheen, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sci.* 14 (2012) 202–210. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029.
- [73] M.J.S. da Silva, A.P.T. Rocha, D. da C. Santos, A. dos S. Araújo, M.N. Oliveira, Caracterização físico-química de blend de abacaxi com acerola obtido pelo método de liofilização Physical-chemical characterization of pineapple blend with acerola obtained by the lyophilization method, (2016) 110–113.
- [74] A.R. de Carvalho, Processo De Complexação Do Ferro Em Águas Subterrâneas – Uma Proposta De Mudança Da Portaria 36 Do Ministério Da Saúde, in: *Águas Subterrâneas*, 2004: pp. 1–18.
- [75] L. De Simone, B. Lucc, P. Sérgio, M. Soares, C. Mct, Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração, in: n.d.