

**RENATA CAROLINA ZANETTI LOFRANO
GISLENE SANTOS DE DEUS PANZERA
ANA MARIA DE OLIVEIRA
BOUTROS SARROUH
PATRÍCIA DA LUZ MESQUITA**

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE
PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA**

E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO FTÁLICO EM ÁGUA

**RENATA CAROLINA ZANETTI LOFRANO
GISLENE SANTOS DE DEUS PANZERA
ANA MARIA DE OLIVEIRA
BOUTROS SARROUH
PATRÍCIA DA LUZ MESQUITA**

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE
PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA**

E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO FTÁLICO EM ÁGUA

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Estudo da produção de bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja e sua aplicação na remoção de ácido ftálico em água

Diagramação: Natália Sandrini de Azevedo
Correção: Yaiddy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Autores: Renata Carolina Zanetti Lofrano
Gislene Santos de Deus Panzera
Ana Maria de Oliveira
Boutros Sarrouh
Patrícia da Luz Mesquita

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E82 Estudo da produção de bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja e sua aplicação na remoção de ácido ftálico em água / Renata Carolina Zanetti Lofrano, Gislene Santos de Deus Panzera, Ana Maria de Oliveira, et al. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Outros autores
Boutros Sarrouh
Patrícia da Luz Mesquita

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-0505-4
DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.054220109>

1. Biomassa vegetal. I. Lofrano, Renata Carolina Zanetti. II. Panzera, Gislene Santos de Deus. III. Oliveira, Ana Maria de. IV. Título.

CDD 333.9539

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br



Atena
Editora
Ano 2022

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



SUMÁRIO

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
INTRODUÇÃO.....	4
OBJETIVOS.....	6
Objetivo geral	6
Objetivos específicos	6
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
Água: recurso natural.....	7
Os ftalatos	8
Os ftalatos e o Meio Ambiente	10
O ácido ftálico.....	13
A biomassa: bagaço da laranja.....	14
Balanço de massa para a produção do bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja.....	15
Bioadsorventes	19
Bioadsorção	21
Processo de Adsorção	22
Fatores que interferem no processo de adsorção	24
Bioadsorvente produzido com bagaço de laranja in natura.....	25
Isotermas de adsorção	27
Estudo do equilíbrio - obtenção das Isotermas	30
Isoterma de Langmuir.....	30
Isoterma de Freundlich.....	32
Técnicas de Caracterização físico-química dos materiais	33
Análise granulométrica.....	33
Densidade aparente	33
pH	33
Potencial de Carga Zero (PCZ).....	34

Fases Cristalinas - Difração de Raios-X (DRX)	34
Análises Termogravimétricas (TGA)	34
Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
METODOLOGIA.....	37
Materiais, reagentes e equipamentos.	37
Obtenção e pré-tratamento do resíduo	37
Preparação do bioadsorvente.....	38
Tratamento químico	38
Preparação do efluente simulado.....	39
Teste da eficiência de bioadsorção	39
Balanço de massa para a produção do bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja.....	40
Estudo do equilíbrio - obtenção das Isotermas	40
Caracterização físico-química dos materiais.....	40
Análise granulométrica.....	40
Densidade aparente	41
pH	41
Potencial de Carga Zero (PCZ).....	41
Fases Cristalinas - Difração de Raios-X (DRX).....	41
Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
Reaproveitamento dos bioadsorventes testados (RD e RA).....	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
Obtenção e pré-tratamento do resíduo	43
Preparação do bioadsorvente.....	43
Tratamento químico	46
Avaliação da eficiência de bioadsorção para o Ácido Ftálico nos bioadsorventes RD e RA.....	47
Estudos de equilíbrio	52
Balanço de massa da produção do bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja.....	55
Caracterização físico-química dos materiais.....	56
Análise granulométrica.....	56
Densidade aparente	56
pH	57

Potencial de carga zero (PCZ) Levar este tópico para a outra página	57
Fases cristalinas - Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)	59
Análises Termogravimétricas (TGA)	59
Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
Reaproveitamento dos bioadsorventes testados (RD e RA)	62
CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS	68
SOBRE OS AUTORES	77

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação do ciclo de vida
ANVISA	Agência Nacional de vigilância sanitária
BET	Método de Brunauer, Emmett e Taller
C_e	Concentração na exaustão
CITRUS BR	Associação Nacional de exportadores de sucos Cítricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBP	Dibutilftalato
DEHP	Bis (2-etilhexil) ftalato
DEP	Dietil Ftalato
DIN	Instituto Alemão para Normatização (Deutsches Institut für Normung e.V.)
DMP	Dimetil ftalato
DRX	Difração de raios-X
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICV	Inventário do ciclo de vida
IEA	Instituto de Economia Agrícola
K_f	Constante de equilíbrio de Freundlich
KL	Constante de equilíbrio de Langmuir
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial (ou potência) hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PVC	Policloreto de vinila
Q_e	Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida
$Q_{máx}$	Quantidade máxima de soluto adsorvido
TGA	Análise termogravimétrica

RESUMO

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO FTÁLICO EM ÁGUA

Plastificantes são substâncias orgânicas sintéticas de baixa massa molar, adicionadas ao polímero para aumentar sua flexibilidade e a resistência do produto final. Os ésteres ftálicos ou ftalatos, são amplamente utilizados como plastificantes em indústrias químicas, principalmente como aditivo ao policloreto de vinila (PVC). Estes ésteres têm sido encontrados no meio ambiente, como contaminantes em solos e águas. Visando o tratamento de efluentes que contêm ácido ftálico, esse trabalho descreve a remoção deste contaminante por adsorção utilizando o bagaço de laranja *in natura* como bioadsorvente. Para tal, foram avaliadas diferentes amostras de bagaços de laranjas denominadas: Bagaço Adquirido (RA) e Bagaço Doador (RD), ambos de laranjas da variedade Pêra (*Citrus sinensis*). O material foi caracterizado para determinação de tamanho de partícula (Análise granulométrica), densidade aparente, pH, Potencial de Carga Zero (PCZ), cristalinidade (Difração de Raios-X (DRX) Análise Termogravimétrica (TGA) e morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Diferentes massas dos bioadsorventes RA e RD foram adicionadas a erlenmeyers contendo soluções aquosas de ácido ftálico (razões sólido/líquido de 2 a 30 g L⁻¹) e mantidas em pH e agitação constantes 6,0 (±0,5) e 200 (±1) rpm, respectivamente para avaliação da eficiência na remoção dos contaminantes presentes no efluente. Obteve-se assim uma remoção percentual de 76,7 %, para o bioadsorvente RA e 46,6 % para o bioadsorvente RD quando foram utilizadas 3 g de bioadsorvente. Foram realizados estudos cinéticos nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, que revelaram uma cinética favorecida, com tempo de equilíbrio de apenas 20 min para remoção relevante do contaminante desde o início do contato entre o efluente simulado contendo ftalatos e os biosorventes RA e RD. Para o equilíbrio o modelo de isoterma de Freundlich descreveu melhor o sistema nas condições avaliadas, sugerindo que a adsorção esteja ocorrendo em multicamadas. O pH obtido após todas as etapas de produção para ambos os bioadsorventes RD e RA foram 6,4 (±0,5) e 6,5 (±0,5), respectivamente, indicando um material bem próximo da neutralidade. Para o pH_{PCZ}, o valor obtido para ambos os bioadsorventes foi 8,0 (± 0,2), o que demonstra predominância de cargas elétricas positivas na superfície do material, representando a capacidade de troca de ânions (CTA), condição significativa de adsorção de moléculas aniônicas. Sendo assim, é possível afirmar que esta pesquisa permitiu uma investigação detalhada e aprimorada da produção de um novo bioadsorvente, a partir de fontes naturais e seu emprego *in natura* no tratamento de ftalatos. Através da metodologia utilizada neste estudo, foi possível obter resultados relevantes no tratamento de efluentes contendo ácido ftálico. Desta forma, contribui-se para os avanços científicos e tecnológicos associados a práticas sustentáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Bioadsorção; Biomassa; Bagaço de laranja *in natura*; Ácido ftálico.

ABSTRACT

STUDY OF THE PRODUCTION OF BIOADSORBENT FROM ORANGE BAGASSE AND ITS APPLICATION IN THE REMOVAL OF PHTHALIC ACID IN WATER

Plasticizers are synthetic organic substances of low molar mass, added to the polymer to increase its flexibility and the strength of the final product. Phthalic esters, or phthalates, are widely used as plasticizers in chemical industries, mainly as an additive to polyvinyl chloride (PVC). These esters have been found in the environment as contaminants in soil and water. Aiming at wastewater that contain phthalic acid treatment, this work describes the removal of this contaminant by adsorption using fresh orange bagasse as a bioadsorbent. For this purpose, different samples of orange bagasse were evaluated, named: Acquired Bagasse (AR) and Donated Bagasse (RD), both from oranges of the Pera variety (*Citrus sinensis*). The material was characterized to determine particle size (Particle size analysis), bulk density, pH, Point of Zero Charge (PZC), crystallinity (X-ray diffraction - XRD) Thermogravimetric Analysis (TGA) and morphology (Scanning Electron Microscopy - SEM). Different masses of bioadsorbents RA and RD were added to erlenmeyers containing aqueous solutions (simulated effluent) of phthalic acid (solid/liquid ratios from 2 to 30 g L⁻¹) and kept at constant pH and agitation 6.0 (±0.5) and 200 (±1) rpm, respectively, to evaluate the efficiency in the removal of contaminants present in the effluent. A percentage removal of 76.7 % was achieved for the RA bioadsorbent and 46.6 % for the RD bioadsorbent when 3 g of bioadsorbent were used. Kinetic studies were performed at temperatures of 25, 35, 45 and 55 °C, which revealed favored kinetics, with equilibrium time of only 20 min for relevant contaminant removal from the beginning of contact between the simulated effluent containing phthalates and the RA and RD biosorbents. For equilibrium, Freundlich isotherm model best described the system under the conditions evaluated, suggesting that the adsorption is occurring in multilayers. The pH for the bioadsorbents RD and RA were 6.4 (±0.5) and 6.5 (±0.5), indicating a material very close to neutrality. For pH_{PZC}, the value observed for both bioadsorbents was 8.0 (± 0.2), which demonstrates dominance of positive electrical charges on the surface of the material, representing the anion exchange capacity (ATC), a significant condition of adsorption of anionic molecules. Thus, it is possible to state that this research allowed a detailed and improved investigation on the production of a new bioadsorbent, from natural sources and its use in natura for phthalates removal from water. Through the methodology used in this study, it was possible to obtain relevant results for wastewater containing phthalic acid. Thus, it contributes to scientific and technological advances associated with sustainable practices.

KEYWORDS: Bioadsorption; Biomass; *In natura* orange pomace; Phthalic acid.

INTRODUÇÃO

Nas décadas passadas, a maioria dos artefatos confeccionados com os chamados materiais convencionais, tais como madeiras, metais, rochas, cerâmica, vidro, entre outros, foram substituídos, com vantagens, pelos plásticos. Por esta razão, o emprego deste alcançou um papel essencial em nosso cotidiano (MODOVNIK *et al.*, 2014; RODOLFO e MEI, 2009). O uso frequente dos plásticos pela sociedade moderna foi possível devido ao emprego de aditivos, que são adicionados aos materiais poliméricos para a melhoria de alguma propriedade desejada do polímero base.

Dentre os aditivos, os plastificantes, moléculas relativamente pequenas de baixa massa molar e volatilidade, são adicionadas aos polímeros, com o propósito de aumentar sua processabilidade e flexibilidade (FERREIRA e MORITA, 2012). Atuam incrustando-se entre as cadeias poliméricas espaçando-as, incrementando o “volume livre” na malha polimérica e modificando significativamente as propriedades físico-químicas e mecânicas do material (BROWN *et al.*, 1996). Sendo assim, um determinado polímero pode, e muitas vezes, deve receber um aditivo, em sua polimerização ou durante o seu processamento (RODOLFO e MEI, 2009).

Ésteres ou di-ésteres ftálicos ou ainda ftalatos estão entre os aditivos mais comumente utilizados pelas indústrias de polímeros para confecção dos mais diferentes produtos. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os plastificantes são substâncias incorporadas aos plásticos ou aos elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Estimativas mostram que, no mercado europeu cerca de 95 % dos plastificantes está voltado para a produção de poli(cloreto de vinila), (PVC), e destes, 85 % são à base de ftalatos.

Dados relatados por XU *et al.* (2013) demonstraram que a produção mundial de plastificantes aumentou de 1,8 milhões de toneladas em 1975 para três milhões de toneladas em 2001, sendo que 25 % dessa produção são de di-etilhexil ftalato. FERREIRA e MORITA (2012) relataram que a produção mundial, chegou a quatro milhões de toneladas em 2012, e só os Estados Unidos consomem um milhão de toneladas por ano. Os ftalatos são usados em quantidades tão elevadas que podem constituir até 50 % da massa do produto final. No Brasil, as indústrias de PVC, possuem uma alta demanda interna desses plastificantes, avaliada em torno de 60 mil toneladas ftalato/ano. Entretanto, em decorrência de seu significativo uso, os mesmos têm sido encontrados em diversos meios, devido à transferência desse plastificante para o meio ambiente, que pode ocorrer em seu processo de manufatura, uso, distribuição e disposição final inadequada destes e dos produtos que os contém (GRISA *et al.*, 2011; MUCELIN e BELLINI, 2008). Além disso, os ftalatos

possuem baixa solubilidade em água, o que causa a sua permanência no meio ambiente e conseqüentemente sua contaminação (FERREIRA E MORITA, 2012).

Diante desse contexto, a contaminação das águas e do solo oriunda do descarte inadequado de materiais plásticos, contendo plastificantes ftálicos, tem promovido um considerável impacto ambiental e conseqüentemente, uma preocupação para a humanidade. Estudos toxicológicos demonstram que o contato com ftalatos de baixa massa molecular podem causar irritações nos olhos, nariz e garganta e os ftalatos de alta massa molecular são considerados potencialmente carcinogênicos e teratogênicos, são responsáveis por danos ao fígado, rins e órgãos reprodutivos, bem como disfunções endócrinas (PAGANETTO *et al.*, 2000). Os ftalatos são também tóxicos para muitas espécies, incluindo algas, protozoários, moluscos, crustáceos, peixes e invertebrados, o que interfere drasticamente no meio ambiente (CHEN *et al.*, 2004).

De acordo com GRISA (2011) uma alternativa para mitigar o impacto socioambiental causado pela contaminação do ambiente por ftalatos é a descontaminação de efluentes contendo estes poluentes através de métodos conhecidos e testados. Entre as técnicas de descontaminação conhecidas atualmente destaca-se a adsorção, comumente empregada na remoção de compostos potencialmente poluentes (DE JESUS *et al.*, 2013). Suas vantagens são a possibilidade de altas taxas de remoção em diferentes concentrações, simplicidade de operação e menor custo quando comparado a outros métodos. Como opção para a redução dos custos desta técnica de tratamento, simultaneamente à sua efetividade na remoção dos compostos presentes nos efluentes, materiais naturais e/ou pouco onerosos, produzidos em larga escala e que não possuem destinação final adequada, como por exemplo, resíduos agrícolas ou industriais, têm sido utilizados como adsorventes (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Estudos envolvendo o tratamento de efluentes contaminados por plastificantes demonstram que a adsorção é uma alternativa viável e eficaz e que o monitoramento e quantificação das taxas de adsorção são fundamentais na avaliação dos riscos e conseqüentemente na escolha da destinação destes contaminantes e do efluente. Dessa forma, tornam-se necessários estudos exploratórios em escala laboratorial, uma vez que estes são realizados em períodos menores de tempo e em condições controladas, se comparados aos ensaios aplicados em larga escala (TARLEY; ARRUDA, 2003).

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Investigar a produção de um bioadsorvente, ambientalmente sustentável e de baixo custo, proveniente da biomassa bagaço de laranja *in natura* e estudar a viabilidade de sua aplicação na remoção de ácido ftálico em água.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o resíduo de bagaço da laranja *in natura* a fim de deixá-lo em condições de umidade e granulometria que sejam compatíveis ao seu uso como bioadsorvente;
- Avaliar o tratamento do efluente simulado contendo ácido ftálico em água com os bioadsorventes preparados;
- Caracterizar os bioadsorventes derivados do bagaço da laranja em relação à granulometria, pH, PCZ densidade aparente, análises termogravimétricas (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e densidade.
- Investigar o reaproveitamento do bioadsorvente, ou seja, seu reuso na adsorção de ácido ftálico em água.;
- Avaliar o balanço energético do processo de adsorção estudado.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ÁGUA: RECURSO NATURAL

A água, elemento vital para os ecossistemas e para as sociedades humanas, é um dos principais recursos afetados pela crescente degradação ambiental, tornando-se, portanto, mais difícil a sua obtenção em quantidade e qualidade adequadas para suprir as demandas das atividades humanas. Em consequência disso é importante discutir métodos de preservação e proteção destes recursos. Tal situação é agravada pela distribuição desigual de recursos hídricos: atualmente, existem 26 países que abrigam 262 milhões de pessoas e que se enquadram na categoria de áreas com escassez de água. Segundo MANCUSO e SANTOS (2003), pelo menos 8% da reserva mundial de água doce estão no Brasil, sendo que 80 % concentram-se na Região Amazônica e somente 20 % encontram-se distribuídos nas regiões onde vivem 95 % da população brasileira. MANCUSO e SANTOS (2003), afirmam que, do total de água consumido atualmente no Brasil, 70 % são aplicados na agricultura e os 30 % remanescentes destinam-se a usos domésticos e industriais, em partes iguais, e é possível que antes do término desta década, o consumo de água na agricultura chegue próximo a 80 %, aumentando os conflitos de uso que hoje ocorrem na grande maioria das bacias hidrográficas brasileiras, principalmente naquelas com desenvolvimento agrícola e urbano significativo.

A água, portanto, vem sendo utilizada de uma forma inadequada, se tornando muitas vezes, ao final de processos, sejam eles, domésticos ou industriais, efluentes, que requerem atenção ao seu tratamento. Diante dessa realidade o consumo de água no país e no mundo requer uma reformulação, e o seu reuso deve ser considerado (PARANYCHIANAKIS *et al.*, 2015, SANCHES, 2008). De fato, diversas empresas passaram a conduzir programas de gestão dos seus recursos hídricos incentivadas por razões econômicas, incluindo o aumento do custo de captação, o tratamento do efluente gerado e o descarte da água (WWAP, 2016; Souza *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2013; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002). Em resumo, o tratamento de efluentes pode ser dividido em etapas, estas são adotadas para se evitar qualquer risco de contaminação do meio ambiente por seus compostos. O processo consiste em tratamento preliminar (remoção de sólidos grosseiros), primário (remoção de sólidos em suspensão), secundário (remoção de material orgânico biodegradável) e terciário (VON SPERLING, 2005). Alguns efluentes possuem em suas composições contaminantes específicos que as etapas de tratamento convencionais (primário e secundário), não são capazes de remover havendo a necessidade do tratamento terciário (ou avançado). O objetivo desta etapa é melhorar as características do efluente de forma a se obter uma água adequada aos padrões de lançamento previstos na legislação ou mesmo seu reuso dentro de um determinado processo industrial (VON SPERLING,

2005). Portanto, a etapa terciária é especialmente importante quando as concentrações de determinados contaminantes ficam mais restritivas, como é o caso do ácido ftálico, que está sendo encontrado cada vez mais e em maiores concentrações nos efluentes analisados, seja ele doméstico ou industrial. Portanto, investigar e desenvolver processos para o tratamento de efluentes, possibilitando o seu reuso ou descarte adequado, representa indiretamente um aproveitamento dos recursos financeiros disponibilizados para as atividades atualmente envolvidas no gerenciamento do uso da água (SILVA, 2010).

OS FTALATOS

Os ftalatos são compostos orgânicos derivados do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico, líquidos, incolores, inodoros, cuja estrutura consiste em um anel aromático ligado a dois grupamentos éster na posição orto (HUANG *et al.*, 2007). Como pode ser visto na figura 01 existem duas cadeias alifáticas e que dependendo da substituição podem gerar mais de 60 tipos de metabolitos de ftalatos diferentes, que conferem flexibilidade ao material onde for utilizado com propriedades distintas. Os ftalatos são caracterizados por sua baixa solubilidade em água e pela tendência a se acumularem em partículas de solo e sedimento. São empregados em vários tipos de polímeros, como o cloreto de polivinila (PVC), acetato de polivinila, poliuretanas e resinas celulósicas. São também empregados na produção de repelentes de insetos, fibras sintéticas e cosméticos (BROWN, 1996).

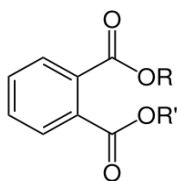


Figura 01. Estrutura química dos ftalatos.

Sua estrutura varia dependendo do número de cadeias laterais ligadas a um grupo fenil. As três formas isoméricas (orto, meta e para) do ácido 1,2-benzeno-dicarboxílico correspondem a uma grande categoria de plastificantes. As configurações meta e para são conhecidas como isoftalato e tereftalato respectivamente, enquanto que a orto é conhecida pelo nome genérico de ftalato. O isômero orto dos ácidos ftálicos e ésteres ftálicos representam a maior parte de todos os ftalatos produzidos globalmente, especialmente destinados como plastificantes na fabricação do policloreto de vinila. O isômero meta e seus ésteres são utilizados principalmente, como monômeros para a síntese de vários

poliésteres na indústria.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), cerca de 16 % das aplicações dos plásticos e seus aditivos estão voltados para o setor alimentício. Enquanto a construção civil e as embalagens diversas respondem por uma parcela considerável, os setores de saúde e vestuário correspondem juntos a apenas 2% deste mercado como demonstra a figura 02.

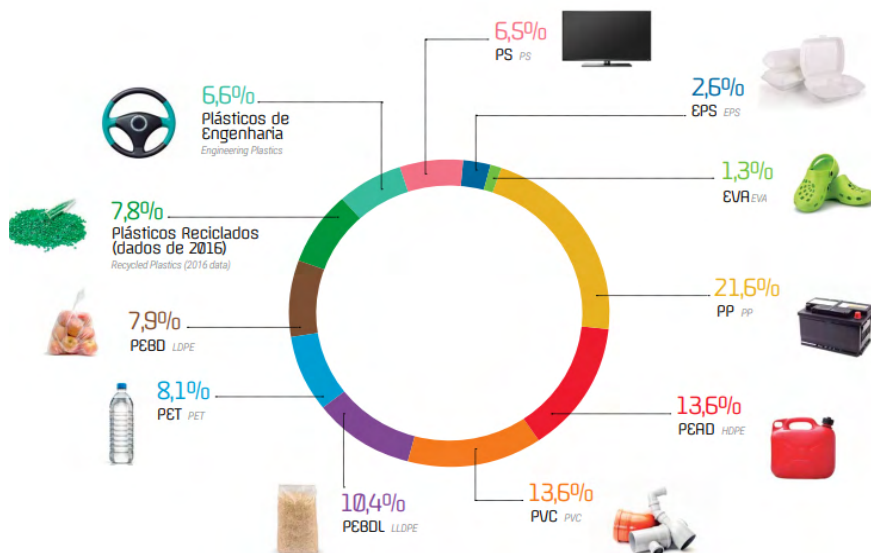


Figura 02: Segmentação do mercado de transformados de plásticos por aplicações.

Fonte: <http://www.abiplast.org.br/>

Estimativas mostram que cerca de 80% dos plastificantes estão voltados para a aplicação no policloreto de vinila (PVC), que é um dos polímeros mais consumidos mundialmente. O PVC é classificado como plástico rígido e possui elevada capacidade de aceitar grandes quantidades de aditivo, o que é fundamental para aplicações nas quais a flexibilidade é requerida (GRISA *et al.*, 2011). Os ftalatos são os plastificantes mais adicionados ao PVC, destacando-se o ftalato de dioctila também conhecido como di-etilhexil ftalato, que é o mais consumido dentre os ftalatos e é considerado como plastificante padrão (WANG *et al.*, 2014). Os ésteres ftálicos, os plastificantes mais utilizados para a produção do PVC, são denominados também com dialquil ou alquilaril éster do ácido 1,2-benzenodicarboxílico. São utilizados também como plastificantes em indústrias químicas como aditivo às resinas de poliuretano, resinas celulósicas e outros, e na produção de

repelentes de insetos, de fibras sintéticas e de cosméticos (BROWN *et al.*, 1996).

Os ftalatos e o Meio Ambiente

Mesmo diante desta realidade de inúmeras aplicações e intenso uso, há um lado desfavorável relacionado aos ftalatos. A contaminação ambiental pelos plastificantes pode ocorrer de diferentes maneiras. As causas mais relevantes incluem a contaminação durante o processo de fabricação do plastificante ou do polímero, por lixiviação, por migração e ainda pela evaporação dos plastificantes (WANG *et al.*, 2014). Devido à natureza fluídica, os ftalatos podem se difundir pelos materiais nos quais são adicionados, sendo conseqüentemente lixiviados. Com isso eles têm sido encontrados em diversos meios devido à migração desse plastificante para o meio ambiente durante o processo de manufatura, uso, distribuição e disposição final inadequada dos plastificantes e dos produtos que os contém (GRISA *et al.*, 2011; MUCELIN e BELLINI, 2008). Devido à utilização global desses polímeros, os ftalatos têm sido detectados em diversos meios como ar, água e solo (STAPLES *et al.*, 2000).

Na legislação brasileira o termo migração é descrito como “Transferência de componentes do material em contato com alimentos para estes produtos, devido a fenômenos físico-químicos”. São definidos dois tipos de migração: a total ou global e a específica. Segundo MARCILLA *et al.*(2004), o processo de migração pode depender das propriedades do polímero, da temperatura, massa molar-, da homogeneidade do composto, da natureza e quantidade do plastificante, do processo de produção, da natureza e da compatibilidade com o plastificante.

Os plastificantes presentes na malha polimérica do PVC flexível podem migrar para o meio ambiente de diferentes formas. São elas MARCILLA *et al.*(2004):

- Devido à volatilização a partir da superfície do PVC para o ar;
- Com a extração promovida pelo contato de um meio líquido com o PVC flexível;
- Através da migração do PVC para um estado sólido ou semi-sólido em contato com ele;
- Exsudação sob pressão.

Os principais fatores que afetam a migração de plastificantes são:

- O processo de produção empregado e a homogeneidade do produto;
- O tipo de polímero, sua massa molar e sua compatibilidade com o plastificante;
- O tipo e concentração do plastificante, sua massa molar, ramificações e polaridade;
- As condições do teste de migração (tipo de contato, tempo de permanência, temperatura e características do polímero).

A ocorrência da transferência de substâncias a partir do material polimérico pode ocorrer de acordo com três modelos de transferência de massa, sendo estes: permeação, migração ou dessorção e adsorção (ABRANTES, 1998; GILBERT, 1980). Este fenômeno é controlado pelo mecanismo de difusão, sendo este definido como a transferência de massa resultante de movimentos moleculares naturais e espontâneos que ocorrem sem a ajuda de forças externas (FERNANDES *et al.*, 1987).

Os ésteres ftálicos tendem a se acumular no solo e nas partículas de sedimentos, em razão do alto coeficiente de partição octanol-água e da baixa solubilidade em água, o que causa a sua permanência no meio ambiente e conseqüentemente a contaminação do mesmo (FERREIRA e MORITA, 2012). O Coeficiente de Partição-Octanol-Água ($\log K$) mede como uma substância química se distribui entre dois solventes imiscíveis: água (solvente polar) e octanol (solvente apolar). É a proporção/razão entre as concentrações de uma substância nas fases octanol e a água numa determinada temperatura. Esse coeficiente é importante para definir o destino das moléculas no ambiente e suas interações com outras substâncias. Substâncias lipofílicas ($\log K > 4$, mais solúvel em octanol e menos solúvel em água), tendem a se acumular em materiais lipídicos, como por exemplo, a fração orgânica do solo, enquanto que as hidrofílicas ($\log K < 1$, mais solúvel em água e menos solúveis em octanol) são relativamente pouco absorvidas pelo solo e demais sedimentos nele presentes (REGITANO, 2002). Na tabela 01, estão relacionadas às principais propriedades físico-químicas de alguns ftalatos, comumente utilizados pela indústria.

Substância	Aspecto	Pontos de ebulição (°C)	Solubilidade em água		Log $K_{oct/água}$
			$-\log C_w^{sat}$	$\mu\text{g mL}^{-1}$	
<i>Di-metil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	284	1,646	$4,5 \times 10^4$	1,53/1,83
<i>Di-etil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	298	2,364	$1,2 \times 10^3$	2,35/2,76
<i>Butil benzil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	370	5,180	<100	4,91/4,59
<i>Di-butil ftalato</i>	Óleo incolor	340	4,402	1,01	4,57/4,37
<i>Di-etilhexil ftalato</i>	Óleo incolor	384	6,374	$4,1 \times 10^{-2}$	9,64/7,06
<i>Di-n-octil ftalato</i>	Óleo levemente colorido	220	6,137	<100	6,99
<i>Di-hexil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	350	6,144	--	6,30
<i>Di-isobutil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	296	--	6,2	4,11
<i>Diciclohexil ftalato</i>	Sólido granular branco	220	2,630	--	4,90
<i>Di-metoxi etil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	--	1,860	--	2,90
<i>Di-etoxi etil ftalato</i>	Líquido incolor viscoso	--	3,090	--	4,05
<i>Dipentil ftalato</i>	Líquido incolor	342	5,836	--	4,85

<i>Dipropil ftalato</i>	Líquido incolor	304	3,401	--	3,64
-------------------------	-----------------	-----	-------	----	------

Tabela 01: Relação das principais propriedades físico-químicas de alguns ftalatos.

Fonte: LUZIA, 2015.

Diante desse contexto, a contaminação das águas e do solo produzida pelo descarte inadequado de materiais plásticos, contendo plastificantes do tipo ftalato, tem gerado um grande impacto ambiental e conseqüentemente uma grande preocupação para a humanidade. Estudos toxicológicos demonstram que o contato com ftalatos de baixa massa molecular podem causar irritações nos olhos, nariz e garganta e os ftalatos de alta massa molecular são considerados potencialmente carcinogênicos e teratogênicos, causando danos ao fígado, rins e órgãos reprodutivos, bem como disfunções endócrinas (*United States Department of Health and Human Services- HHS, 2002; PAGANETTO et al., 2000*). Os ftalatos são também tóxicos para muitas espécies incluindo algas, protozoários, moluscos, crustáceos, peixes e invertebrados, o que interfere drasticamente no meio ambiente (*CHEN et al., 2004*).

Os ftalatos têm sido detectados em ambientes de todo o mundo uma vez que podem migrar muito facilmente a partir do material onde se encontram, após este ser inserido no meio ambiente (*WANG et al., 2014*). Sua concentração no meio natural está na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo a Resolução do CONAMA 420/09, que estabelece valores orientadores para a concentração de ftalatos em solos e águas no Brasil, o valor para intervenção é de $600 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde à concentração que pode causar alterações no solo e na água. Os valores de intervenção – que representam as concentrações acima das quais existem riscos potenciais à saúde humana – são de 10, 0, 4,0 e $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ solo seco para os usos industrial, residencial e agrícola, respectivamente (*BRASIL, 2009*). Um diagnóstico preliminar do Ministério da Saúde do Brasil, realizado entre 2001 e 2003, indicou a existência de 15.237 áreas potencialmente contaminadas por ftalatos no país. Em 2004, e posteriormente em 2007, foram confirmadas 689 e 700 áreas potenciais e efetivamente contaminadas, respectivamente, onde populações estão expostas ou sob risco de exposição a solos, nos quais foram detectados a presença desses aditivos ftálicos (*SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, 2007*).

Um dos ftalatos mais frequentemente encontrados em amostras ambientais, águas superficiais marinhas, águas doces e sedimentos é o dietil ftalato (DEP), utilizado em cerca de 67 formulações de cosméticos e de produtos de higiene pessoal. O DEP tem sido encontrado em concentrações menores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e $0,01 - 1 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável.

No Brasil, em Janeiro de 2007, o Ministério da Economia e da Inovação, por meio do Decreto-Lei N° 10/2007 limitou o uso do DEHP, DBP, DINP, DNOP (di-*n*-octil ftalato), permitindo no máximo 0,1 % em massa de ftalatos em brinquedos e artigos de infantis. A Resolução ANVISA nº 17, de 17 de março de 2008 estabelece o limite de migração específica para o DEHP de 1,5 mg kg⁻¹ de embalagens para alimentos gordurosos. A resolução permite o uso do plastificante em materiais reutilizáveis que estejam em contato com alimentos não gordurosos. O Brasil limita o uso de DBP em 0,3 mg kg⁻¹ na produção de embalagens para alimentos, proibindo o uso em revestimentos que estejam em contato com alimentos gordurosos e estabelece limites de 0,6 e 0,25 mg kg⁻¹ para o DEHP e DMP no solo, 8, 14, 0,7 µg L⁻¹ para o DEHP, DMP e DBP na água, respectivamente. Para o DEP seu uso é permitido somente na produção de adesivos e componentes de recobrimentos resinosos e poliméricos. Em alimentos com conteúdo de gordura superior a 5 % m/m, somente está permitido o uso em quantidades inferiores a 5 % m/m em material plástico.

Atualmente, o uso de plastificantes está sujeito a um controle mais rigoroso e alguns foram proibidos, sendo que não existem soluções imediatas disponíveis para evitar a contaminação por eles provocada ao meio ambiente. Os principais objetivos dessas ações são a proteção dos recursos naturais e a saúde humana. Para uma melhor representação do nível de contaminação e condição eco toxicológica do ambiente, a compreensão do comportamento dos plastificantes em diferentes polímeros é fundamental (NET *et al.*, 2015).

Assim, é possível afirmar que com um mercado global cada vez maior, a contaminação por ftalatos é uma questão de saúde pública que atravessa as fronteiras internacionais (SERRANO *et al.*, 2014).

Nesse contexto, temos o ácido ftálico que é um ácido dicarboxílico aromático com fórmula química C₆H₄(COOH)₂. É um dos três isômeros do ácido benzenodicarboxílico, sendo os restantes os ácidos isoftálico e tereftálico. Embora este ácido tenha uma importância comercial modesta, o anidrido correspondente é um composto relevante e é produzido em larga escala. Ele é também conhecido como ácido benzeno-1,2-dicarboxílico segundo a nomenclatura da IUPAC é sólido branco cristalino com massa molar 166,132 g mol⁻¹, densidade 1,593 e ponto de fusão aos 207 °C. É solúvel em água (6 g L⁻¹) e apresenta dois valores de pKa – 2,89 e 5,51. A toxicidade deste composto é baixa, apresentando um valor de DL50 de 550 mg/kg em ratos (GUIMARÃES, 2014).

O ácido ftálico

O ácido ftálico é produzido via oxidação catalítica do naftaleno ou do o-xileno, com subsequente hidrólise do anidrido formado. Este ácido foi obtido pela primeira vez pelo químico Francês Auguste Laurent em 1839, via oxidação do tetracloreto de naftaleno.

Acreditando que a substância resultante se tratasse de um derivado do naftaleno, Laurent denominou o produto desta reação como ácido naftálico. Só mais tarde, quando o químico Suíço Jean Charles Galissard de Marignac determinou a fórmula química correta, é que Laurent deu a este composto o nome atual. No século XIX, a produção deste composto era realizada via oxidação do tetracloreto de naftaleno com ácido nítrico ou, melhor, pela oxidação deste hidrocarboneto com ácido sulfúrico fumante, usando mercúrio ou sulfato de mercúrio (II) como catalisador. Normalmente, ésteres de ftalato são preparados a partir do anidrido ftálico, daí a sua relevância para a indústria.

A BIOMASSA: BAGAÇO DA LARANJA

As frutas cítricas são as mais comuns e abundantes no mundo com uma produção anual de todas as espécies de citros em torno de 100 milhões de toneladas, cobrindo uma área de aproximadamente 7,5 milhões de hectares (CITRUS-BR, 2018). Comumente são produzidas em países que apresentam climas tropicais e subtropicais, como a China, o Brasil e os Estados Unidos. Em 2015, a produção mundial de laranja foi em torno de 17 milhões de toneladas (CYPRIANO *et al.*, 2017). No Brasil, o total entregue à indústria processadora em 2017/18 ficou em 302 milhões de caixas de 40,8 kg cada (CITRUS-BR, 2018). Originadas no Sul Asiático e introduzidas em território brasileiro pelos colonos portugueses, a laranja se adaptou muito bem, sendo o Brasil líder no *ranking* mundial de produção desta fruta. Seu cultivo está presente em todos os Estados brasileiros, sendo a fruta mais plantada no país com mais de 800 mil hectares. Em São Paulo, segundo dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2013), a safra 2011 / 2012 da laranja teve um aumento de 19,5 % em relação ao ano agrícola anterior. O país detém na atualidade mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, e exporta 98 % de sua produção (NEVES *et al.*, 2010).

O consumo de laranja gera como resíduos sólidos: sementes, polpa e casca, esta última é constituída de 16,9 % de açúcares solúveis, 9,21 % de celulose, 10,5 % de hemicelulose e 42,5 % de pectina, apresentando alto potencial de conversão biológica e elevada capacidade de adsorção, principalmente quando modificada quimicamente (SANTOS *et al.*, 2007).

Segundo CYPRIANO *et al.* (2017), após a extração do suco de laranja, cerca de 50 % da fruta é descartada na forma de bagaço, que geralmente é prensado e peletizado.

Atualmente o uso principal dos resíduos da laranja é como complemento para a ração animal, tendo boa aceitação por bovinos e caprinos, porém os resíduos das indústrias de

suco de laranja permanecem em sua maior parte inutilizados (IBGE, 2017). Uma maneira de aproveitar os rejeitos provenientes da produção de suco de laranja é desenvolver novos produtos com maior valor agregado a partir dos resíduos gerados durante o processo de fabricação. A produção do bioadsorvente apresenta-se como uma alternativa para a utilização desse rejeito.

Balanço de massa para a produção do bioadsorvente proveniente do bagaço da laranja

O grande desenvolvimento da citricultura nacional é um dos exemplos mais interessantes da “modernização conservadora” na agricultura brasileira, no período de 1965 a 1979, que se caracterizou pela oferta de crédito rural subsidiado, pelos incentivos à exploração e isenção tributária, dentre outros. Incentivado por tais medidas de política, o complexo cítrico ultrapassou o período de vigência da modernização mencionada, chegando fortalecido à década de 80, na qual o emprego daquelas políticas não era mais sustentável (FERREIRA, 1998). A indústria de suco de laranja no Brasil ganhou notoriedade a partir de 1962 quando uma geada destruiu boa parte da produção de laranja na Flórida/EUA, que até então, era o maior produtor mundial de citros.

A competitividade do Brasil, no caso do suco de laranja concentrado e congelado dá-se principalmente pelo baixo custo dos fatores (terra e mão-de-obra), visto que a produtividade norte americana está entre 4,0 a 5,3 caixas de laranja por planta enquanto a do Brasil não chega a 2,5 caixas por planta, porém os baixos custos de produção, mais que compensam essa baixa produtividade. Segundo NEVES e MARIANO (2002), a agroindústria de suco de laranja concentrado e congelado é um setor da indústria brasileira que possui excelente capacidade competitiva, devido ao baixo custo da matéria-prima e da alta qualidade do produto. O Brasil, principalmente o Estado de São Paulo, e os Estados Unidos, principalmente a Flórida, dominam a produção de suco cítrico concentrado desde a década de oitenta. Da produção de suco de laranja realizada em São Paulo, aproximadamente 90% é direcionada para o mercado externo (CITRUS-BR, 2018). A produção do suco de laranja no Brasil é comercializada quase que totalmente no mercado internacional, sendo o país um dos maiores produtores e exportadores do mundo, com uma participação nesse mercado da ordem de 59 % do total comercializado em 2017, segundo dados disponibilizados pela CITRUS-BR, demonstrados na figura 03.



Figura 03: Produção do suco de laranja no Brasil no ano de 2017. Fonte: <https://citrus.com.br/frutos>.

E assim, como a produção de outras indústrias, a produção de suco também deve ser eficiente e limpa. A Produção Mais Limpa e Eco eficiência são conceitos fortemente ligados quando o assunto é benefícios para as indústrias preservando o meio ambiente, mas diferem na abordagem empregada para atingir seus objetivos. A Eco eficiência tem como principal objetivo utilizar as reservas naturais de forma efetiva. Há uma ligação direta entre o desempenho ambiental e o desempenho financeiro na produção de bens e serviços. Já a Produção Mais Limpa tende a centralizar o foco na maior eficiência no uso de materiais, energia, processo e serviços. A minimização de resíduos, a prevenção à poluição e a reciclagem são consideradas atitudes intrínsecas aos processos industriais numa analogia que associe sistemas industriais com ecossistemas (ALMEIDA e GIANNETTI, 2006).

Empresas que já possuem em seus sistemas de produção ações ambientais aplicadas aos produtos e/ou aos processos, ou seja, produtos com menor impacto ambiental, processos mais limpos e gerenciamento dos resíduos sólidos, podem se integrar às ações para adequação a exigências legais e normas técnicas com mais facilidade desde que conheçam a cadeia produtiva e o ciclo de vida dos produtos aos quais estão relacionadas (RAPÔSO, 2014).

A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma técnica que avalia as cargas ambientais associadas ao sistema de produto, através da identificação e quantificação dos fluxos de materiais e energia em cada unidade de processo. A avaliação do ciclo de vida é vista tanto como ferramenta da ecologia industrial, quanto como importante estratégia inter-

relacionada ao design, com vistas à melhoria do desempenho ambiental de produtos, serviços e processos em qualquer segmento produtivo em que se encontrem inseridos (RAPÔSO *et al.*, 2010).

A ACV de um produto é conceituada por ALMEIDA e GIANNETTI (2006) como uma avaliação sistemática de um produto, processo ou atividade que quantifica os fluxos de energia e de materiais durante o seu ciclo de vida. É a história do produto desde a extração das matérias-primas até a transformação em lixo ou perdas. Os processos são analisados para a determinação da quantidade de matérias-primas, energia, perdas e emissões associadas ao ciclo de vida do produto. MANZINI e VEZZOLI (2008) conceituam ciclo de vida como trocas (entradas e saídas), entre o ambiente e o conjunto de processos que o acompanham, tendo em vista a relação existente entre fluxos de matéria e energia. Eles destacam as fases que esquematizam o ciclo de vida de um produto: pré-produção, produção, distribuição, uso e descarte. O processo envolve entradas e saídas, que podem ser subdivididas em produtos, subprodutos e resíduos.

O Inventário do Ciclo de Vida (ICV) consiste em balanços de massa e energia em que todos os fluxos de entrada correspondem aos fluxos de saída quantificados como produto, subproduto, resíduo ou emissão. O conhecimento detalhado do processo leva à possibilidade de identificação da poluição associada a uma unidade de processo do sistema em análise, que correspondem aos pontos críticos de desperdício (ALMEIDA e GIANNETTI, 2006).

O produto avaliado foi o bioadsorvente produzido com bagaço de laranja. Os dados quantitativos de materiais e energia consumidos e perdas geradas na unidade de processo (referente à extração da polpa da laranja) para produção do suco foram obtidos com base nos dados disponibilizados pela CITRUS, BR (2018) conforme fluxograma do macroprocesso da fabricação de suco descrito na figura 04.

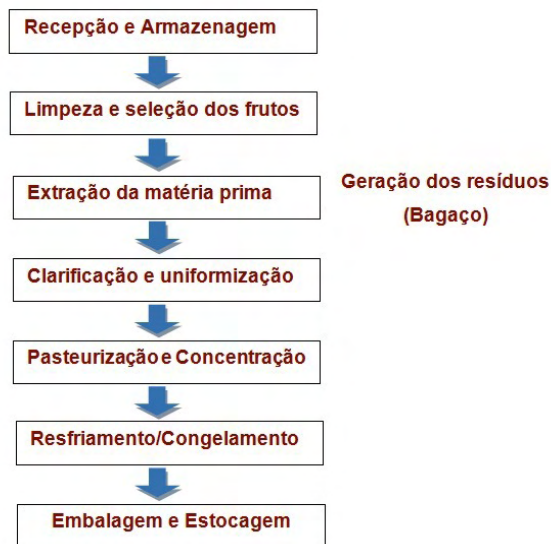


Figura 04: Fluxograma de blocos do macroprocesso da fabricação de suco de laranja no Brasil.

Fonte: Adaptado de RAPÔSO (2014)

O esquema da produção do bioadsorvente apresentado na figura 05 usa os princípios básicos de conservação de massa. Foi considerada a unidade de processo referente à produção de sucos de laranja, com a variável de entrada o bagaço de laranja (kg). As variáveis de saída são: Efluente líquido (m^3/s) e o bioadsorvente (g). A geração do efluente líquido não foi considerada no cálculo.

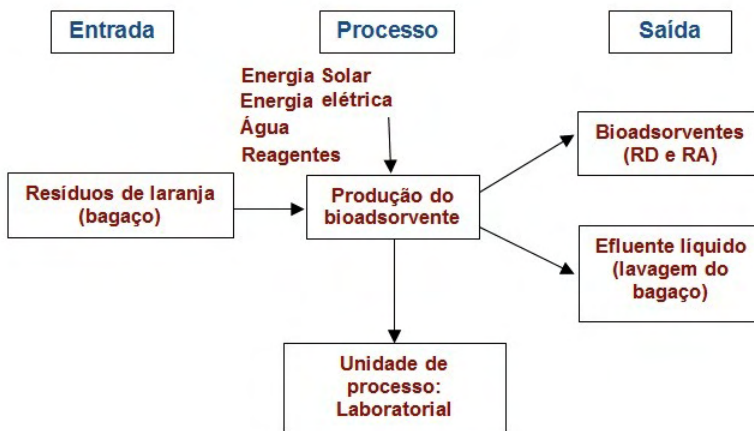


Figura 05: Esquema do processo da produção do bioadsorvente deste estudo.

Fonte: Adaptado de RAPÔSO (2014).

BIOADSORVENTES

O progressivo crescimento industrial e populacional tem exposto o meio ambiente a diversas substâncias nocivas como pesticidas, metais pesados, corantes, derivados do petróleo, fármacos, dentre outros (FLORES *et al.*, 2004). A grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agrícolas e industriais têm despertado interesse no reaproveitamento dos mesmos, em estudos de adsorção envolvendo-se diferentes tipos de contaminantes. Além disso, grande parte destes resíduos são removidos por queimadas, que contribuem com a poluição ambiental, principalmente pelo acúmulo de matérias-primas, insumos e diferentes tipos de resíduos, gerados pela ineficiência dos processos de conversão (ALBERTINI; *et al.*, 2007; FREIRE *et al.*, 2000).

O termo adsorvente natural ou bioadsorvente designa qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica e orgânica (ARAÚJO, 2009). É um processo com baixo consumo de energia, por isso a pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, tem despertado grande interesse, principalmente em relação à bioadsorção (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2012). Os bioadsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso. Geralmente as impurezas são encontradas em pequenas concentrações nas correntes líquidas, porém são responsáveis pelo odor, cor, gosto e outras propriedades indesejáveis.

Na natureza existe um grande número de bioadsorventes que, no seu estado *in natura* e empregados adequadamente, que apresentam capacidade de adsorção semelhantes ou superiores aos apresentados por materiais quimicamente modificados. LUZARDO *et al.* (2015) realizaram um estudo do aproveitamento de resíduos vegetais como o coco, o cacau e o eucalipto como adsorventes de metais em águas naturais, demonstrando a possibilidade do uso dos mesmos para tal tratamento. SANTOS *et al.* (2007) utilizaram *Aloe vera*, uma planta com variados usos, dentre eles o uso medicinal, para produção de bioadsorventes. Tal estudo ocorreu com diferentes bioadsorventes (*in natura*, com tratamento químico e com tratamento térmico na biomassa) para remoção de chumbo, cromo, zinco e prata e os pesquisadores obtiveram resultados satisfatórios para todos os tipos de bioadsorventes. SOUZA *et al.* (2012) investigaram a utilização de um bioadsorvente *in natura*, produzido com bagaço de laranja para tratar um efluente industrial simulado contendo cromo, tendo obtido ao final do processo uma eficiência de adsorção de 53 %.

Dentre os bioadsorventes mais utilizados e estudados destacam-se: mesocarpo do coco verde e serragem de madeira (SANTOS; *et al.*, 2007), bagaço de cana-de-açúcar

(RAYMUNDO *et al.*, 2008; SILVA, *et al.*, 2007; GUPTA *et al.*, 2002), sabugo de milho (SANTOS; *et al.*, 2007), palha/ casca de café (REIS; *et al.*, 2005) e casca de banana (RAYMUNDO *et al.*, 2008), além de resíduo de biorreator (biogás residual), quitosana, casca de semente de Moringa oleífera e casca de laranja (NAMASIVAYAM *et al.*, 2001). A maioria desses resíduos agrícolas *in natura* como a casca de arroz, o capim, as cascas de coco, dentre outros, mostram-se viáveis na produção de biomassa de alta densidade, além da utilização como adsorventes (SCHETTINO Jr. *et al.*, 2007), tornando o processo de descontaminação mais econômico, uma vez que carvão ativado comercial apresenta um custo elevado (SANTOS, *et al.*, 2003). O carvão ativado é um material amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes, entretanto, a fabricação desses adsorventes por vezes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria-prima. Aliado a isso, tem-se também perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, tornando sua utilização, muitas vezes, onerosa (BACCAR *et al.*, 2009).

Segundo HU *et al.* (2000) produzir o carvão ativado envolve dois passos: Carbonização de materiais carbonáceos puros e a ativação do produto da carbonização. A carbonização consiste na decomposição térmica da matéria carbônica eliminando as espécies não carbonáceas para obter um produto com massa de carbono fixa. Nesse processo é formada uma estrutura porosa rudimentar, com poros estreitos e fechados. MOPOUNG (2008) detalha que o mecanismo que transforma matéria orgânica em carvão consiste na dessorção de água a 150 °C, divisão da estrutura da matéria entre 150 e 260 °C, cisões em cadeia ou despolimerização e quebra da ligação C-O e C-C envolvidos por anéis unitários de água entre 260 e 400 °C e formação de camadas de grafite em temperaturas acima de 400 °C. A etapa seguinte é a ativação e tem o propósito de melhorar a qualidade desses poros, aumentando seu diâmetro e, conseqüentemente, sua área superficial. Segundo SOARES (2001) é possível classificar a ativação em dois grandes grupos: a ativação química e a ativação física. A ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, em seguida é realizada a carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. Após esta etapa, procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e neutralização no caso do Ácido fosfórico (H_3PO_4)), que expõe a estrutura porosa do carvão ativado (SOARES, 2001). A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente água (H_2O) e gás carbônico (CO_2) ou mistura de ambos). Ambos os gases se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C (SOARES, 2001). Devido a todas estas etapas para obtenção do carvão ativado e os custos implícitos neste processo, a produção do bioadsorvente com bagaço de laranja e seu uso *in natura*

se mostra mais sustentável, sendo menos onerosa em termos energéticos e econômicos.

A literatura demonstra o emprego de vários resíduos agroindustriais como bioadsorventes na remoção de derivados do petróleo (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2003), corantes têxteis (GUARATINI & ZANONI, 2000; RAYMUNDO *et al.*, 2008), metais pesados (REIS; OLIVEIRA; ROCHA, 2005; GUINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007), pesticidas (GUPTA *et al.*, 2002) e fármacos (BILA & DEZOTTI, 2007).

Os bioadsorventes de origem vegetal são constituídos basicamente de macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas, e hidroxilas, podendo apresentar alta área superficial e grandes poros (TARLEY; ARRUDA, 2003).

BIOADSORÇÃO

A bioadsorção é um processo de separação com grande potencial de aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. É um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolífera, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. O processo de bioadsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes, sendo necessário pesquisar materiais de baixo custo para serem utilizados industrialmente (MOREIRA *et al.*, 2000). A fim de reduzir o alto custo dos processos de separação por adsorção, principalmente devido ao elevado valor de alguns adsorventes, vários métodos alternativos têm sido estudados; entre estes, a produção de bioadsorventes.

Em comparação com outras tecnologias de purificação, como precipitação química, adsorção em carvão tradicional, troca iônica, evaporação e filtração empregando-se membrana (RAJASULOCHANA e PREETHY, 2016), a bioadsorção é uma opção promissora, devido ao seu baixo custo operacional, facilidade de manuseio, não geração de outros poluentes (por exemplo, lama tóxica) e principalmente, em função de significativa eficiência verificada para uma vasta gama de poluentes, tais como: metais pesados e poluentes orgânicos e inorgânicos (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2014; JAVANBAKHT *et al.*, 2014; RAO e PRABHAKAR, 2011).

A grande maioria dos adsorventes são materiais porosos e a adsorção acontece no interior das partículas sobre as paredes dos poros em pontos específicos. Considerando que os poros são geralmente muito pequenos, a área de superfície interna é várias ordens de magnitude superior à área externa e pode alcançar valores tão elevados como 2000 m² g⁻¹ (MCCABE *et al.*, 1991).

De acordo com BONETTO (2016), um bom material adsorvente necessita possuir

as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta seletividade, alta capacidade de adsorção e eficiência na remoção de diversas substâncias. Até o presente momento, não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos. Todavia, alguns autores ressaltam que uma das principais propriedades para que um sólido possa ser útil como adsorvente, além da afinidade pelo adsorvato, é possuir uma considerável área superficial específica, que pode assumir valores de até $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso só pode ser alcançado através de materiais com poros de diâmetros tão pequenos como uma fração de nanômetro. A classificação dos sólidos porosos em função do diâmetro interno dos poros encontra-se sumarizada na Tabela 02 (ROUQUEROL *et al.*, 1999; *apud* BONETTO (2016)).

Classificação	Diâmetro interno do poro (Dip)
<i>Macroporoso</i>	> 50 nm
<i>Mesoporoso</i>	$2 \text{ nm} \leq \text{Dip} \leq 50 \text{ nm}$
<i>Microporoso</i>	< 2 nm

Tabela 02. Classificação de sólidos porosos.

Fonte: BONETTO (2016).

No tratamento de líquidos, a adsorção é utilizada para a separação de substâncias, orgânicas e/ou inorgânicas, em baixas concentrações, e pode ser aplicada para a recuperação de um ou mais contaminantes presentes em águas residuais ou remover componentes oriundos de efluentes industriais que são nocivos ao meio ambiente e à saúde humana (COULSON *et al.*, 2002).

Como vantagens desta técnica tem-se um processo simples de operar, que não requer custos elevados, devido à baixa (ou a não) necessidade de energia e a possibilidade da regeneração do adsorvente (INCE e APIKYAN, 2000).

Processo de Adsorção

Pode-se classificar o fenômeno de adsorção em duas diferentes classes de interação: física ou química, segundo a natureza das forças que unem as moléculas dos meios (fluido e sólido) (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHMAL, 2010; ATKINS e PAULA, 2008), sendo que em algumas situações os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (GUELF, 2007; MESQUITA, 2016).

A adsorção física, adsorção de “Van Der Waals” ou ainda fisissorção ocorre quando as forças de atração das moléculas do fluido entre si são menores que as de atração entre as moléculas do fluido e a superfície sólida. As moléculas do fluido se aderem à superfície

do adsorvente sólido e se estabelece um equilíbrio entre o fluido que se adsorve e o que permanece na fase fluida. Estas interações têm um longo alcance, contudo são fracas. Não ocorrendo à difusão através da estrutura porosa, o equilíbrio é estabelecido rapidamente. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. A adsorção física trata-se de uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido (DROGUETT, 1983; MESQUITA, 2016).

Segundo RUTHVEN (1984) a adsorção física ocorre a baixas temperaturas e normalmente é exotérmica, o que pode ser provado pela termodinâmica. Na adsorção física, podem ser formadas camadas sobrepostas, diminuindo a força de adsorção na medida em que o número de camadas aumenta. Este processo ocorre em toda superfície do adsorvente, sendo assim, caracterizada como não localizada (PEREIRA, 2008).

Quando há ligações químicas nos centros ativos, a adsorção é química, sendo caracterizada pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Desse modo, as substâncias não podem se movimentar na superfície ou interface do adsorvente. Essa adsorção também pode ser chamada de adsorção ativada ou quimissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHMAL, 2010; ATKINS e PAULA, 2008; MORAIS, 1996; MESQUITA, 2016). A energia interna ou entalpia do processo de adsorção química é bem maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica (DROGUETT, 1983) e em muitos casos, irreversível, o que impossibilita a separação do adsorvato do adsorvente. Em outras palavras, o resultado da quimissorção é uma nova ligação química, muito mais forte que o caso da fisissorção (forças de Van Der Walls) (LUCAS, 2013). A adsorção física é a única que permite uma operação contínua em etapas, com possibilidade de regeneração do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

Normalmente, a adsorção química ocorre em altas temperaturas, sendo caracterizada como localizada, já que pode ocorrer somente nos sítios ativos (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ATKINS e PAULA, 2008; PEREIRA, 2008; MESQUITA, 2016). Neste processo, há a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada) e à medida que a extensão superficial é ocupada as forças de adsorção diminuem. Contudo, é comum classificar atualmente o fenômeno de adsorção como específico ou não específico. Na adsorção específica, ligada à adsorção química, utilizam-se altas taxas energéticas. No processo o soluto adsorvido, não se dissolve no sólido, mas se deposita sobre sua superfície ou nos poros do mesmo, não sendo possível sua separação. Já o processo de adsorção é considerado reversível, quando é possível eliminar com facilidade o soluto do sólido e esta reversibilidade está associada ao caráter não específico da adsorção. No estado de equilíbrio, o soluto adsorvido possui uma pressão parcial igual à da fase fluida em contato, e por meio de uma simples mudança de temperatura ou pressão do processo

de operação é possível eliminar o soluto do sólido (FOUST *et al.*, 1982; MESQUITA, 2016).

Contudo, segundo MESQUITA (2016) há a possibilidade de haver a imobilização quase que definitiva do adsorvato pelo adsorvente, o que ocorre quando a adsorção se dá de maneira específica. Nestes casos, deve-se avaliar a viabilidade do processo, tanto em termos de não possibilidade de regeneração do adsorvente, quanto em termos de geração de um resíduo sólido contaminado, o que terá de ter uma adequada disposição final.

Fatores que interferem no processo de adsorção

Fatores internos e externos podem interferir diretamente no processo de adsorção. Dentre eles: a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros, a temperatura, o pH, a velocidade de agitação e as características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato (RUTHVEN, 1984 *apud* LUZ, 2012).

Segundo MESQUITA (2016), a área superficial do adsorvente pode determinar a eficiência de adsorção, sendo considerada como um parâmetro importante e desejável por aumentar a capacidade do processo adsorvativo.

Um material pode ter sua rede porosa dividida em macro, meso e microporos. Os macroporos apresentam diâmetros maiores que 50 nm, e os microporos menores que 2 nm. A distribuição de tamanhos e o tamanho dos microporos determinam a capacidade das moléculas de soluto de acessá-los (LUZ, 2012; RODRIGUES, 2004).

O pH da solução em que se encontra o soluto também pode influenciar o grau de adsorção, isso ocorre devido às forças intermoleculares e a presença de íons na solução, que exerce influência direta na adsorção. O pH altera a carga superficial das moléculas, influenciando assim nas forças de atração entre solutos e superfície do adsorvente (LUZ, 2012).

Também segundo LUZ (2012), a agitação, bem como a velocidade que ela ocorre é outro parâmetro importante no processo adsorvativo, pois melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão homogênea de partículas, ocasionando assim a diminuição da espessura da camada limite e o aumento da taxa de transferência de massa.

Características físico-químicas de adsorventes e do adsorvato, como a solubilidade, influenciam principalmente a taxa e a capacidade de adsorção. O aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; LUZ, 2012).

Além dos fatores já descritos, outro relevante parâmetro a ser considerado é a cinética de adsorção, que trata a velocidade de remoção do soluto. Este fator também deve ser levado em consideração, pois, a cinética do processo de adsorção esta diretamente ligada às características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema

experimental (NASCIMENTO, 2014; RUTHVEN, 1984 *apud* LUZ, 2012; McCABE *et al.*, 2004).

BIOADSORVENTE PRODUZIDO COM BAGAÇO DE LARANJA IN NATURA

A tabela 03 demonstra um breve resumo do estado da arte da utilização de bioadsorventes produzidos a partir de bagaço de laranja e suas aplicações. De acordo com a literatura apresentada, o bioadsorvente estudado teve sua aplicação em diferentes efluentes, com o objetivo de remover diferentes contaminantes, o mais citado dentre eles foi o corante, presente em efluentes têxteis.

Aplicações	Referência
Uso da casca e do bagaço de laranja como bioadsorvente de chumbo.	TADIOTO <i>et al.</i> (2010)
Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja <i>in natura</i> e quimicamente modificados.	TADIOTO <i>et al.</i> (2012)
Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans.	STROHER <i>et al.</i> (2012)
Utilização da biomassa de bagaço de laranja na adsorção de azul de metileno.	ALMEIDA <i>et al.</i> (2012)
Avaliação e aplicação da biomassa da casca de laranja na bioadsorção de um corante: uma alternativa sustentável.	BARNARDINO <i>et al.</i> (2016)
Modificação da superfície do resíduo de casca de laranja para adsorção de corantes.	NASCIMENTO (2016)
Uso do resíduo de laranja como material adsorvente no tratamento de efluente têxtil.	ZERMIANI <i>et al.</i> (2017)
Remoção de azul de metileno por adsorção utilizando casca e bagaço de laranja.	MEDEIROS <i>et al.</i> (2017)
Utilização de bagaço de laranja como adsorvente alternativo para remoção de cor de águas residuais.	ZONATO <i>et al.</i> (2018)

Tabela 03: Resumo do estado da arte para a utilização de bioadsorvente de bagaço de laranja e suas aplicações.

TADIOTO *et al.* (2010) estudaram a viabilidade do uso do bagaço de laranja para adsorção do chumbo. Os resultados encontrados por eles demonstram um aumento considerável na capacidade de adsorção de íons metálicos quando as cascas da laranja foram submetidas ao tratamento químico. A capacidade máxima de adsorção obtida neste estudo foi de 73,7 mg g⁻¹. Desta forma, segundo os autores, o material estudado pode ser aplicado na fabricação de novos produtos, desenvolvendo novas práticas para a limpeza ambiental com a retenção de íons chumbo, os quais são tóxicos ao meio ambiente.

TADIOTO *et al.* (2012) também estudaram a viabilidade do uso do bagaço de laranja, porém para a adsorção de cromo (III) por resíduos *in natura* e quimicamente modificados. As modificações químicas foram comprovadas por eles utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, o que indicou o aumento de sítios de adsorção. Segundo eles, o tratamento químico proporcionou uma melhoria nas propriedades adsorventes dos materiais estudados. Dentre os resíduos de laranja testados, a casca foi o que apresentou uma maior capacidade de adsorver o íon cromo (III).

A utilização da biomassa de bagaço de laranja modificada com ácido clorídrico (HCl 0,10 mol L⁻¹) na adsorção de corante azul de metileno, foi estudada por ALMEIDA *et al.* (2012), e apresentou boa eficiência segundo parâmetros como cinética e isotermas. Segundo os autores, o processo de adsorção foi bastante rápido e a biomassa de bagaço de laranja é abundante, concluindo assim, a viabilidade da metodologia aplicada por eles.

STROHER *et al.* (2012) utilizaram o bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans, e demonstraram que o material apresenta uma grande capacidade de adsorção de compostos poluentes de um efluente têxtil. Porém, segundo eles, há a necessidade de um pré-tratamento do efluente, pois testes iniciais indicaram a não ocorrência do processo de adsorção com o efluente bruto. Segundo eles, o tempo de contato adsorvente/efluente foi de 50 horas, ou seja, após esse período o adsorvente encontra-se saturado. Estes autores observaram uma significativa redução de cor e turbidez do efluente no período estudado (46,15 e 54,54 %, respectivamente).

BARNARDINO *et al.* (2018) avaliaram a aplicação da biomassa da casca de laranja na bioadsorção de corante. Segundo eles, a aplicação da biomassa da laranja seca e triturada foi efetiva para a avaliação e quantificação da redução do corante azul de metileno nas amostras. A metodologia utilizada se mostrou efetiva para o tratamento de contaminantes provenientes de processos industriais, principalmente para as indústrias têxteis, onde há grande utilização de corantes, com a vantagem de apresentar baixo custo. Porém, os autores não fizeram estudos para avaliar a possibilidade de recuperação do efluente têxtil após bioadsorção, e qual seria o destino correto para ele, avaliando os possíveis impactos ambientais.

Os estudos sobre adsorção em casca de laranja realizados por NASCIMENTO (2016) viabilizam seu uso como adsorvente para corantes básicos. A isoterma de Langmuir foi mais adequada para descrever o processo de adsorção.

Os resultados obtidos por ZERMIANI *et al.* (2017) em seu trabalho demonstraram que o bagaço e a casca apresentam uma grande capacidade de adsorção. Entretanto, foi comprovado por eles que para que todo o processo se torne eficiente deve-se haver um

pré-tratamento do efluente, assim como do adsorvente. Praticamente em todos os testes, os resultados ultrapassaram 60 % de redução de corante no efluente.

MEDEIROS *et al.* (2017) analisaram a remoção de azul de metileno por adsorção utilizando casca e bagaço de laranja. A adsorção do corante foi avaliada através de ensaio em mesa agitadora a 150 rpm e 25 °C, sendo o tempo de contato variado de 1 a 30 min. Segundo os autores, a máxima remoção obtida neste estudo foi de 97,31% e o tempo de equilíbrio foi de 8 min, indicando o alto potencial de adsorção.

O estudo da adsorção dos corantes reativo têxtil bifuncional Azul e Preto, realizado com resíduo agroindustrial do bagaço de laranja por ZONATO *et al.* (2018) mostrou que o processo é afetado pelo pH, apresentando melhor capacidade em pH levemente ácido. O sistema entra em equilíbrio em aproximadamente 60 minutos e a modelagem cinética revelou que o melhor modelo que se aplica ao sistema estudado foi o de segunda ordem. O modelo de adsorção mais adequado foi o de Freundlich. Segundo eles, a eficiência do adsorvente na remoção do corante foi relativamente alta, com valor médio de 91,65% para o Azul e de 81,86% para o Preto Direto. Segundo os autores, o processo de adsorção é rápido e a biomassa de bagaço de laranja é abundante, comprovando-se assim a viabilidade da metodologia aplicada.

Observou-se que a aplicação do bagaço de laranja como bioadsorvente ainda precisa de esclarecimentos e do conhecimento de vários aspectos dos processos e, principalmente, daqueles relacionados a mecanismos de remoção do contaminante. É de extrema importância para a implementação do processo a etapa subsequente à adsorção, que está ligada à sua regeneração (metodologias considerando a transferência de contaminantes para outras fases, sua recuperação, sua disposição final após o término da vida útil, entre outros) completamente ausente na literatura. RIBEIRO (2011) afirma que essas informações são fundamentais para dimensionar os sistemas industriais e também para propor a destinação correta do material após sua vida útil.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção de compostos por adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais é uma das tecnologias mais sustentáveis que podem ser utilizadas para o tratamento de efluentes domésticos e industriais. O estudo desse processo requer o conhecimento do equilíbrio, obtido com as isotermas de adsorção, que fornecem informações acerca da concentração de adsorvato nas fases fluída (C_e) e na fase sólida (Q_e) (COULSON *et al.*, 2002; SOUZA, 2012).

No ano de 1938, Brunauer, Emmett e Teller, em sua teoria, frequentemente

chamada de classificação de BET, agrupou a maioria das isotermas de adsorção física em cinco tipos, como demonstra a figura 06. Cada tipo de isoterma representado estaria relacionado ao tipo de poro envolvido (COULSON *et al.*, 2002).

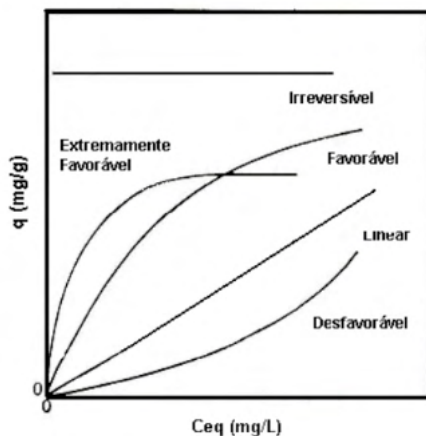


Figura 06 - Tipos de isotermas de adsorção. (McCABE *et al.*, 2004).

Atualmente uma nova classificação passou a ser utilizada, após ser publicada em 2015 no atual relatório técnico da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Este complementa estas observações e elenca oito tipos de isotermas de adsorção, como apresentado na figura 07.

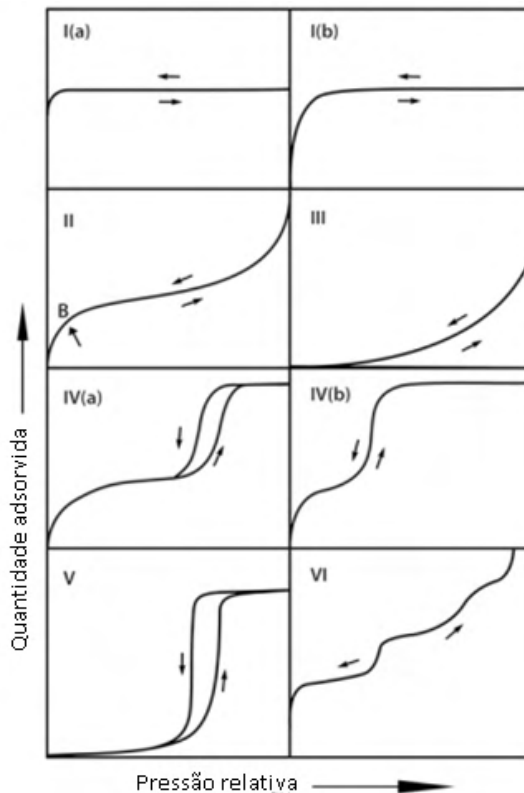


Figura 07: Classificação de isothermas segundo relatório técnico da IUPAC (McCABE *et al.*, 2004).

A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais microporosos; as do tipo I (a) são caracterizadas por materiais com microporos de diâmetro menores que 1nm e as do tipo I (b) por materiais de microporos maiores e mesoporos estreitos (<~2,5 nm). A isoterma do tipo II mostra a adsorção sobre um material não poroso, com criação de multicamadas. Isothermas do tipo III apresentam uma forma convexa (interação adsorvente-adsorvato menos significativas) não apresentando formação de monocamada identificável (ajuste de Freundlich). Observa-se baixa taxa de adsorção a baixas pressões e um aumento relativo à medida que a pressão aumenta, devido ao início das interações com o sólido (mesma explicação para a faixa inicial da isoterma do tipo V). A isoterma do tipo IV (a) representa uma isoterma com histerese, associada à condensação capilar em mesoporos e a formação de um segundo patamar que delimita a máxima concentração adsorvida a altas pressões. Isothermas do tipo IV (b) são observadas com adsorventes que possuem mesoporos de menor largura, completamente reversíveis. Isothermas do tipo V, incomuns, se assemelham às do tipo III, pelas fracas interações entre

adsorbato e adsorvente. Comparando com o tipo III o adsorvente é mais poroso, mas o par adsorvativo possui fraca interação. Semelhante a isoterma IV, esta isoterma também apresenta histerese. Finalmente, a isoterma do tipo VI apresenta adsorção em multicamadas de gases nobres sobre sólidos altamente uniformes. Cada camada é adsorvida em uma faixa de pressão relativa (MESQUITA, 2016).

ESTUDO DO EQUILÍBRIO - OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS

O estudo de um processo de adsorção requer o conhecimento do seu ponto de equilíbrio, obtido através das isotermas de adsorção; quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma composição específica, o equilíbrio da adsorção ocorre depois de um tempo, que pode variar de acordo com o material em estudo (COULSON *et al.*, 2002; SOUZA, 2012; MESQUITA, 2016).

As isotermas de adsorção podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. Cada modelo de isoterma parte de um pressuposto diferente que, nem sempre, se adéqua a uma determinada situação. Dessa forma, é importante conhecer acerca da construção de diferentes modelos de isotermas e de suas limitações (CATUNDA PINTO, 2001).

Diversos modelos de isotermas têm sido propostos para representar a adsorção de um único componente numa superfície adsorvente. Dentre eles, está o modelo de Langmuir e o de Freundlich, que são os mais utilizados nos estudos de adsorção em sistemas sólido-líquido, as quais foram aplicadas também neste trabalho. Nos itens 3.8.1. e 3.8.2. serão apresentados um breve resumo destes dois modelos.

ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir (1916) foi desenvolvido para adsorção de gases considerando um sistema de adsorção ideal e se aplica a sistemas onde as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às que envolvem uma combinação química (isoterma tipo I) (COULSON *et al.*, 2002; SILVA, 2010; SOUZA, 2012). A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo altamente idealizado nas quais são feitas as seguintes hipóteses (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados “sítios de adsorção”. - Cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida (adsorção em monocamada);

- A energia da espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, ou seja, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios disponíveis.

A equação de Langmuir descreve relativamente bem à adsorção física ou química sobre superfícies sólidas com um tipo de sítio ativo de adsorção (DABROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984). Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e é representada pela equação 1:

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

Em que q_e corresponde à massa do soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio; C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato; K_L é a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorvente e q_m é a constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida. As constantes K_L e q_m podem ser calculadas dos dados de adsorção pela conversão da equação 1 na sua forma linear (equação 2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Segundo HALL *et al.* (1996), a forma da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional chamada de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, R_L , cuja magnitude pode ser usada para prever se o sistema de adsorção é ou não favorável, conforme mostra a Tabela 04. O valor de R_L é calculado pela equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (3)$$

R_L	Tipo de isoterma
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear

$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Tabela 04: Valores do fator de separação (RL) de acordo com o tipo de isoterma. (WAN NGHAH e LIANG, 1999; LIN e JUANG, 2002)

Observa-se que o modelo de Langmuir é bastante teórico no que diz respeito à adsorção e apresenta alguns desvios, principalmente no que diz respeito à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. A adsorção também pode ocorrer apenas em sítios puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros casos, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente formada por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia das bordas, ocasionando, portanto, diferentes calores e capacidades de adsorção. Apesar de todas estas limitações, a isoterma de Langmuir tem sido aplicada satisfatoriamente em muitos estudos de adsorção incluindo adsorbatos orgânicos (BARROW, 1983; AKSU, 2002) e inorgânicos (MCKAY e OTTERBURN, 1996).

Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é um modelo de isoterma empírica, proposta por Boedeker em 1885, descreve a adsorção de componentes polares em adsorventes polares ou de compostos fortemente polares em solventes cuja polaridade é baixa ou média (ATKINS e PAULA, 2008). Dentre os modelos utilizados para descrever adsorção, a equação de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (ARAÚJO, 2000). Este modelo não considera a equivalência energética dos sítios de adsorção admitindo que o processo de adsorção apresente uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e pode assim ser representado (equação 4):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

A forma linear da equação pode ser escrita como (equação 5):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Em que q_e e C_e têm o mesmo significado daqueles já definido para a isoterma de

Langmuir, K_f e n são respectivamente, constantes empíricas indicadoras da capacidade e intensidade da energia de adsorção (POLLARDS *et al.*, 1991). Construindo o gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$ pode-se determinar os valores de n e K_f . O valor de n é sempre maior que 1 e quando se encontra no intervalo entre 2 e 10 é um indicativo da natureza favorável da adsorção (NAMASIVAN e RANGANETHAN, 1995).

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, são determinadas as dimensões das partículas individuais e estudadas a sua distribuição, quer pela massa de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe. Na realidade, para o material em estudo, a análise clássica foi utilizada, a mesma recorre à separação mecânica em classes dimensionais e à determinação de sua massa (DIAS, 2004).

Densidade aparente

As propriedades das substâncias podem ser classificadas como intensivas e extensivas. As propriedades intensivas não dependem do tamanho da amostra, enquanto as propriedades extensivas dependem do tamanho da amostra. As propriedades intensivas são mais úteis, já que uma substância exibirá sempre a mesma propriedade intensiva, independentemente da quantidade que estiver sendo examinada (BRADY *et al.*, 1986). A densidade aparente de uma substância é uma propriedade intensiva, obtida pela razão entre duas propriedades extensivas. Esta grandeza é definida como a razão entre a massa de uma determinada substância, que, no processamento mineral, pode ser uma amostra de rocha, minério ou mineral, e o seu volume (ATKINS *et al.*, 2001).

pH

Segundo a Teoria da dissociação iônica de Arrhenius, uma substância é considerada ácida se, em meio aquoso, ela liberar como único cátion o H^+ (ou H_3O^+). Quanto maior a quantidade desses íons no meio, maior será a acidez da solução.

O pH é a sigla usada para potencial (ou potência) hidrogeniônico, porque se refere à concentração de $[H^+]$ (ou de H_3O^+) em uma solução. Assim, o pH serve para nos indicar se uma solução é ácida, neutra ou básica. A escala de pH varia entre 0 e 14 na temperatura de 25°C. Se o valor do pH for igual a 7 (pH da água), o meio da solução (ou do líquido) será

neutro. Mas se o pH for menor que 7, será ácido, e se for maior que 7, básico (RESENDE, 2013).

Potencial de Carga Zero (PCZ)

Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o potencial ou ponto de carga zero (PCZ). Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o (PCZ) do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o (PCZ) do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Segundo SILVA *et al.*, (2010), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro. O ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual. O PCZ seria, então, o ponto de cruzamento entre essas diferentes curvas eletrolíticas (SILVA *et al.*, 2010).

Fases Cristalinas - Difração de Raios-X (DRX)

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Em resumo, nesta análise, enfatiza-se a determinação do grau de cristalinidade dos bioadsorventes produzidos para avaliar a presença de áreas amorfas no material, que é um fator importante de desempenho, uma vez que afeta diretamente a capacidade de adsorção e a resistência mecânica destes materiais (DOS SANTOS *et al.*, 2015).

Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser definida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho de massa), em função da programação de temperatura. Trata-se de uma técnica em que a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica, que mostra a perda de massa sofrida

por um determinado material de acordo com a exposição deste a diferentes temperaturas (IONASHIRO, 2005).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos, ambos contidos no mesmo forno. Os limites de temperatura podem variar de um equipamento para outro, mas geralmente se encontram na faixa de -180 a 725°C, quando o princípio de operação por condução térmica é predominante (transferência de calor se dá pelo contato térmico entre o forno e o porta-amostra). Acima de 700°C, a transferência de calor passa a ser dominada pela radiação se sobrepondo a condução térmica, sendo o equipamento, portanto, agora denominado de DTA (IONASHIRO, 2005).

De acordo com a Norma DIN 51 007, do instituto alemão para normatização, a Análise Térmica Diferencial (DTA) é adequada para a determinação de temperaturas características dos materiais. A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R), como demonstrado na equação 6:

$$\Delta T = T_A - T_R \quad (6)$$

Enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. A amostra e referência são colocadas em porta amostras idênticos posicionados sobre um disco termoeletrico e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de A e R por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que (ΔT), em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de TGA podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação do calor específico a pressão constante, porém sem

variações de entalpia. Exemplos característicos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas de uma cadeia polimérica. Existem variações que podem ser realizadas em equipamento de DTA sendo a mais comum utilizar a técnica simultaneamente com a termogravimetria (TGA), sendo assim, o equipamento chamado de TGA/DTA ou TG/DTA. Este equipamento é capaz de medir simultaneamente a variação de massa da amostra em função da temperatura junto com o registro de eventos exotérmicos e endotérmicos (HAINES, 2002).

Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica analítica que possibilita a análise microestrutural de determinada amostra, permitindo a visualização dos possíveis poros do material, além de possibilitar grandes aumentos, obtendo-se imagens tridimensionais e detalhes da estrutura da amostra, uma vez que a superfície do material é percorrida e analisada por um feixe de elétrons localizados e acelerados. As interações elétrons-amostra geram raios X que fornecem informações sobre a composição química elementar aproximada do material que está sendo analisado. Essa quantificação relativa é possível (GOLDSTEIN, 2015).

METODOLOGIA

MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS.

Reagentes: Ácido clorídrico 99,5 % (CROMATO PRODUTOS QUIMICOS – CRQ, Rio de Janeiro, Brasil); Ácido ftálico 99,5 % (DINÂMICA QUÍMICA, São Paulo, Brasil); Álcool etílico absoluto 99,5 % (NEON, Rio de Janeiro, Brasil); Biftalato de potássio (NEON, Rio de Janeiro, Brasil); Carvão ativo Granulado 12x25 Mesh (PROQUIMICOS, Rio de Janeiro, Brasil); Fenolftaleína 99 % (CROMATO PRODUTOS QUIMICOS – CRQ, Rio de Janeiro, Brasil); Hidróxido de sódio 98 % (CROMATO PRODUTOS QUIMICOS – CRQ, Rio de Janeiro, Brasil).

Equipamentos: Balança analítica Marte AY220; Chapa aquecedora LS LOGEN; Difrátômetro de raios-X MiniFlex 300/600 RIGAKU; Estufa de Secagem e Esterilização SLABMA 1351100; Liquidificador Arno Optimix Plus com Filtro LN2F, 370W de Potência; Espectrofotômetro Shimadzu UV-3.600, Medidor de pH INSTRUTHERM Digital Portátil de Bolso Modelo pH-1700; Medidor de pH KASVI modelo K38-1465 110V; Moinho de bolas ou moinho para jarros MARCONI MA 500 220V; Peneiras BERTEL; Shaker Multitec 430, Microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM3000.

OBTENÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO RESÍDUO

Dois diferentes resíduos foram estudados, ambos de laranjas da variedade Pêra (*Citrus sinensis*), que é caracterizada como a mais importante variedade cítrica brasileira (DONADIO, 1999). A figura 08 demonstra as partes que compõem a fruta, sendo a parte utilizada neste estudo, popularmente conhecida como bagaço, a que corresponde ao mesocarpo da fruta.

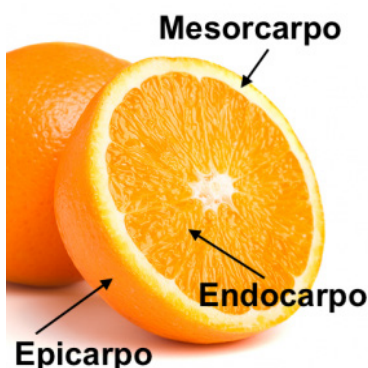


Figura 08: Partes que compõem a laranja.

Fonte: <https://citrus.com.br/frutos>.

Um deles foi cedido pelo restaurante Fabmar, localizado no município de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, nomeado como *Resíduo Doado* (RD), que foi obtido após a produção de sucos naturais. E o segundo foi obtido com a compra de laranjas frescas no comércio local, nomeado como *Resíduo Adquirido* (RA).

Ambos os resíduos foram submetidos à retirada de toda a polpa (Endocarpo) e casca da fruta (Epicarpo), com o auxílio de uma faca. O bagaço ou mesocarpo isolado foi sucessivamente lavado com água potável (3 lavagens) e em seguida com água destilada (1 lavagem). Usando-se um pHmetro foi medido o pH no decorrer da lavagem da biomassa com água corrente.

A lavagem em água potável foi realizada com água corrente direto da torneira e ocorreu com o auxílio de um escorredor de arroz doméstico, onde porções do bagaço de 100 g foram colocadas em contato com água por 3 min a cada lavagem. Após esta etapa, porções de 100 g do bagaço foram colocadas em 500 mL de água destilada, com agitação manual e teve seu pH medido imediatamente, usando-se papel indicador universal (Merck).

PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A preparação dos bioadsorventes (RD e RA) foi iniciada logo após a etapa de lavagem com a remoção do excesso de água do resíduo. Sendo assim, quantidades de aproximadamente 50 g do bagaço foram trituradas em liquidificador de uso doméstico, por 15 segundos, para facilitar seus processos de secagem. A secagem foi realizada utilizando partes maiores do bagaço (em torno de 03-05 cm) e com partes menores (em torno de 0,5-1 cm) e submetidos à secagem em temperatura ambiente (25 °C) por 48 h. No decorrer das 48 h, as massas das amostras dos resíduos foram aferidas em balança analítica a cada 3 h, sendo que a medida foi realizada a cada 15 min na última hora de análise para monitoramento das perdas de massa úmida. Após as amostras terem atingido valores de massas constantes, os resíduos foram mantidos em estufa por 2 h a 80 °C.

Foi realizada então, a moagem de cada um dos resíduos por 30 min, em um moinho de bolas, na presença de 200 corpos moedores (esferas cerâmicas), seguida da análise granulométrica por peneiramento usando-se um agitador mecânico de peneiras, com dispositivo para fixação de seis peneiras (3,500; 1,400; 0,500; 0,300; 0,250 e 0,150 mm).

TRATAMENTO QUÍMICO

Os bioadsorventes preparados (RD e RA) conforme descrito no item 4.3. foram submetidos ao tratamento com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, visando-se

neutralizar os traços de ácido cítrico presentes no resíduo. Para tal, em um béquer de 250 mL foram adicionados 60 g de bioadsorvente e 200 ml de água destilada. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética. A solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ foi colocada aos poucos, até atingir valores de pH básicos (> 7). O monitoramento do pH foi feito usando-se papel indicador universal (Merck). Após essa etapa, os materiais foram lavados com água destilada abundante, até a obtenção de amostras em meio reacional com pH 7, filtrados a vácuo e mantidos em estufa a 80 °C por 1 h. Após serem retiradas da estufa as amostras foram deixadas em um dessecador, a fim de atingir o equilíbrio com a temperatura e a umidade do ambiente.

PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SIMULADO

Os efluentes simulados produzidos para este estudo tiveram como contaminantes o ácido ftálico. Para a preparação do efluente simulado contendo ácido ftálico foram utilizadas duas concentrações distintas. Para o efluente 01 a concentração utilizada foi 600 µg L⁻¹. Este valor foi definido com base no valor de intervenção descrito na Resolução do CONAMA 420/09 que estabelece a concentração de ftalatos em solos e águas no Brasil, e corresponde à concentração que pode causar alterações no solo e na água e 0,432 g L⁻¹, efluente 02, concentração fixada bem maior que o valor estabelecido pela legislação com objetivo de conhecer a capacidade adsorptiva do material.

TESTE DA EFICIÊNCIA DE BIOADSORÇÃO

Amostras de diferentes massas dos bioadsorventes preparados (RD e RA) (0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g), com granulometria entre 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm), foram pesadas em balança analítica e cada uma delas transferidas para diferentes erlenmeyers de 150 mL, contendo 100 mL da solução aquosa de ácido ftálico (efluente simulado, razões sólido-líquido de 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 g L⁻¹). As misturas heterogêneas foram mantidas em agitador orbital (*shaker*) à agitação constante de 200 (±1) rpm por 1 h. Na primeira hora, foram retiradas amostras de 10 mL dos efluentes 01 e 02, a cada 10 min, as quais foram tituladas utilizando-se a bureta de 10 mL com solução padrão de hidróxido de sódio. Para o efluente 01 (C₀ = 600 µg L⁻¹) foi utilizada a concentração de hidróxido de sódio padronizado de 0,001 mol L⁻¹ e para o efluente 02 (C₀ = 0,432 g L⁻¹) foi utilizada a concentração de hidróxido de sódio padronizado de 0,008 mol L⁻¹ para a titulação. Em todas as titulações utilizou-se fenolftaleína como indicador ácido-base. Após o período de 1 h o efluente simulado 02 ficou em agitação por mais 23 h e ao final deste período foi retirada uma última amostra de 10 mL do efluente, a qual foi titulada com solução padrão de hidróxido de sódio.

Para cada uma das razões sólido-líquido de RD e RA foram feitos ensaios às temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. Todas as titulações foram feitas em triplicata.

Para efeito de comparação da capacidade de adsorção dos bioadsorventes produzidos, 2 g de amostras de carvão ativado granular 12x25 Mesh foi pesado em balança analítica e transferido para diferentes erlenmeyers contendo 100 mL de água, seguindo os mesmos procedimentos mencionados acima. As misturas heterogêneas foram mantidas em agitador orbital (*shaker*) à agitação constante de 200 (± 1) rpm por 24 h, em temperatura de 25 °C.

BALANÇO DE MASSA PARA A PRODUÇÃO DO BIOADSORVENTE PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA

Para a modelagem desse processo foi utilizado como embasamento a avaliação do ciclo de vida (ACV) e o balanço de massa que, segundo ALMEIDA e GIANNETTI (2006), pode ser efetuado pela equação 7, em qualquer parte do sistema:

$$P + S + R = (MP_1 - S_1 - R_1) + (MP_2 - S_2 - R_2) \quad (7)$$

Em que, o produto (P) é o resultado obtido ao final do processo de fabricação; subproduto (S) é o material reaproveitado que assume a função de matéria prima e retorna ao sistema, a sobra a ser reaproveitada dentro do próprio sistema; R é o resíduo e MP é a matéria-prima.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO - OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS

Para o estudo do processo de adsorção foram obtidas isotermas de adsorção, pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, uma vez que são os mais utilizados nos estudos de adsorção em sistemas sólido-líquido. As misturas de pH 6,0, heterogêneas foram mantidas em agitador orbital (*shaker*) à agitação constante de 200 (± 1) rpm por 1 h. O ajuste realizado para ambos os modelos foi o não-linear.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento. As amostras dos bioadsorventes produzidos foram colocadas em um agitador mecânico de peneiras, com

dispositivo para fixação de até seis peneiras (3,500; 1,400; 0,500; 0,300; 0,250; 0,150 mm), e foram agitadas em velocidade média por um período de 30 min. Após o ensaio, o material coletado nas peneiras foi separado e identificado, para manipulação e análises posteriores.

Densidade aparente

A densidade aparente dos bioadsorventes produzidos RA e RD foram determinadas pesando-se os mesmos e, em seguida, determinando-se seus volumes, de acordo com a relação massa/volume (JANKOWSKA, 1991). Amostras dos bioadsorventes RD e RA foram adicionadas, a uma proveta de 10 mL, cuja massa foi previamente determinada em balança analítica, até seu completo preenchimento. A proveta contendo o bioadsorvente foi então pesada, obtendo-se assim a massa de bioadsorvente para um volume de 10 mL. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

pH

O potencial hidrogeniônico (pH) foi medido com base na Norma JIS K 147 adaptada da (Norma Técnica ABNT NBR 15939-2). O método consiste em adicionar 1 g do material a 100 mL de água destilada em um erlenmeyer de 200 mL que é aquecido até ebulição. Após o início da ebulição, o mesmo é mantido por mais 5 min, sob aquecimento. Em seguida, a solução foi resfriada até atingir a temperatura ambiente. Novamente, adicionou-se mais 100 mL de água destilada e fez-se a medição do pH, utilizando o Medidor de pH Digital Portátil. Esta caracterização foi realizada em triplicata.

Potencial de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos bioadsorventes, que defini o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra (GUILARDUCI *et al.*, 2006), a metodologia empregada foi a do “experimento dos 11 pontos”. Ela consiste em medir o pH final de soluções após 50 mg de material ser adicionado a 50 mL de água destilada em um béquer de 100 mL, em onze diferentes valores de pH inicial. Para ajustar os valores iniciais de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) utilizaram-se soluções 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (para atingir valores básicos) ou ácido clorídrico (HCl) (para atingir valores ácidos). Após essa etapa, as soluções foram mantidas em repouso por 24 h e mediu-se o pH final. Esta caracterização foi realizada em triplicata (RESENDE, 2013).

Fases Cristalinas - Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em ensaios realizados em um intervalo angular de varredura em 2 θ de 10 a 50 graus. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em modo contínuo de varredura, com passo angular de 0,25 graus e tempo de

contagem de 0,3 segundos. A tensão e corrente utilizadas nos ensaios foram 40 KV e 15 mA, respectivamente.

Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica (TG) para avaliação de perda de massa com a temperatura foi realizada em Detector DTG-60H, com gás N₂ (fluxo de 50 mL min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, de 27 até 500 °C.

Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas para as amostras RD e RA com a finalidade de examinar a morfologia do material e obter a porosidade e homogeneidade dos mesmos. As análises por MEV foram obtidas com o equipamento HITACHI Modelo TM3000, e o software utilizado para análise foi o Quantax 70.

REAPROVEITAMENTO DOS BIOADSORVENTES TESTADOS (RD E RA)

Com o intuito de investigar o reaproveitamento do bioadsorvente, ou seja, seu reuso na adsorção de ftalatos, os bioadsorventes já utilizados foram separados em 2 frações. A primeira fração foi retirada do efluente 2 com a ajuda de uma peneira e foi seca em estufa por 1 h. A segunda fração também foi retirada da solução após tratamento do efluente 2 com o auxílio de uma peneira, porém foi lavada em água corrente por 3 min e só depois seca em estufa por 1 h. Depois de secas, as amostras seguiram os mesmos passos realizados anteriormente, foram pesadas massas de 2 g dos bioadsorventes preparados (RD e RA) em balança analítica e cada uma delas transferidas para diferentes erlenmeyers de 150 mL, contendo 100 mL da solução aquosa de ácido ftálico (600 µg L⁻¹) (efluente simulado). As misturas heterogêneas foram mantidas em agitador orbital (*shaker*) à agitação constante de 200 (±1) rpm e temperatura em 25 °C, por 1 h. Foram retiradas amostras de 10 mL do efluente a cada 10 min, as quais foram tituladas utilizando-se a bureta de 10 mL com solução padrão de hidróxido de sódio 0,0084 mol L⁻¹ para a titulação. Em todas as titulações utilizou-se fenolftaleína como indicador ácido-base. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

OBTENÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO RESÍDUO

A biomassa foi lavada em água corrente a fim de remover quaisquer impurezas ainda presentes no bagaço. O pH obtido nesta etapa para ambos os bioadsorventes foi 6,0, portanto, próximo à neutralidade. Este valor demonstra que a lavagem foi eficiente para eliminar a maior parte do ácido cítrico, presente inicialmente no bagaço, uma vez que seu pH antes da lavagem era 4, o que coincide com o pKa do ácido cítrico que é 3,6. O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio é um ácido orgânico fraco, que se pode encontrar nos cítricos como o limão e a laranja.

PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

A secagem natural do bagaço, que ocorreu por 48 h em temperatura ambiente, realizada com partes maiores do bagaço (em torno de 3,0-5,0 cm), se mostrou menos eficiente que a secagem com partes menores (em torno de 0,5-1,0 cm). A figura 9 demonstra os diferentes tamanhos das partes de bagaço utilizadas neste estudo, onde A representa a parte menor e B a parte maior.



Figura 9: Diferentes tamanhos das partes de bagaço utilizadas neste estudo. A: partes maiores do bagaço (em torno de 3,0-5,0 cm), e B: partes menores (em torno de 0,5-1,0 cm).

Fonte: Arquivo pessoal.

A perda de massa úmida ocorrida na primeira secagem, realizada com frações maiores do bagaço foi 30 % menor, quando comparada à perda de massa úmida da segunda secagem com frações menores, implicando em maior gasto de tempo e energia na etapa de secagem em estufa para as frações maiores do bagaço. Em razão disto, optou-se por triturar a biomassa no liquidificador, gerando assim, partículas menores (em torno de 0,5-1,0 cm). A figura 10 mostra o bagaço triturado após 48 h exposto à temperatura ambiente. A perda de massa úmida do material foi de cerca de 70 % para ambos os bagaços RD e RA.



Figura 10: Bagaço de laranja (partes menores - em torno de 0,5-1,0 cm) após 48 h de secagem em temperatura ambiente.

Fonte: Arquivo pessoal.

Após este período o bagaço foi submetido à secagem em estufa por 2 h a 80 °C. Esta temperatura foi utilizada, por ser capaz de retirar a massa úmida ainda restante no bagaço sem queimá-lo. Estudos em temperaturas acima de 80 °C, mesmo acelerando o processo de secagem em aproximadamente 40 min, causaram perdas de biomassa por queima e/ou enrijecimento, Ao final das etapas de secagem, obteve-se o bagaço seco e adequado à etapa de moagem. A tabela 05 mostra a perda de massa do bagaço, que equivale a 88 % de umidade total, após as 50 h de secagem.

Temperatura (°C)	Massa Resíduo Doador (g)		Massa Resíduo Adquirido (g)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
25	240,284	72,929	240,311	72,956
80	72,929	29,107	72,956	29,134

Tabela 05: Perda de massa relativa à umidade dos resíduos de bagaço de laranja, após 50 h de secagem em temperatura ambiente (25 °C) e em estufa (80 °C).

Na etapa seguinte o bagaço seco foi moído em um moinho de bolas por 30 min, na presença de 200 corpos moedores. A figura 11 ilustra esse processo.



Figura 11: Bagaço de laranja pronto para a etapa de moagem dentro do moinho de bolas, na presença de 200 corpos moedores. Fonte: Arquivo pessoal

O processo mecânico de triturar a biomassa no liquidificador tornou a moagem em moinho muito mais rápida quando comparada à moagem de frações maiores de bagaço, enquanto essa demandava em média 2h, as frações menores foram moídas em apenas 30 min.

Os bioadsorventes produzidos com bagaço de laranja (RA e RD) utilizados apresentam a análise granulométrica, conforme as Tabelas 06 e 07. Como a fração retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm) correspondeu a cerca de 80 % da amostra de ambos os bioadsorvente (RA e RD), ela foi isolada e utilizada em todos os testes realizados a fim de se padronizar a granulometria do adsorvente.

<i>Mesh</i>	<i>Diâmetro superior (mm)</i>	<i>Diâmetro inferior (mm)</i>	<i>Massa retida (g)</i>	<i>Fração retida (x%)</i>
6,0-12	3,500	1,400	3,17	0,01
12,0-32,0	1,400	0,500	384,16	0,82
32,0-48,0	0,500	0,300	63,02	0,14
48,0-60,0	0,300	0,250	6,28	0,01
60,0-100,0	0,250	0,150	4,02	0,01
<i>Fundo</i>	0,150	0,000	5,68	0,01

Tabela 06 - Análise granulométrica do bioadsorvente Resíduo adquirido – RA, produzido com bagaço de laranja utilizado neste trabalho.

Mesh	Diâmetro superior (mm)	Diâmetro inferior (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (x%)
6,0-12	3,500	1,400	4,77	0,01
12,0-32,0	1,400	0,500	327,62	0,82
32,0-48,0	0,500	0,300	52,05	0,13
48,0-60,0	0,300	0,250	5,18	0,01
60,0-100,0	0,250	0,150	2,58	0,01
Fundo	0,150	0,000	6,08	0,02

Tabela 07 - Análise granulométrica do bioadsorvente Resíduo Doado – RD, produzido com bagaço de laranja utilizado neste trabalho.

TRATAMENTO QUÍMICO

As lavagens realizadas antes das etapas de secagem e moagem retiraram a acidez presente na superfície do bagaço. Contudo após a moagem, que reduziu a biomassa a granulometrias bem menores (fração retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 mesh: 0,5 - 1,4 mm), mais ácido cítrico foi exposto, ficando disponível para migrar para o meio aquoso no qual fosse adicionado. Sendo assim, verificou-se a necessidade de neutralizar os bioadsorventes (RA e RD) com solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ após todas as etapas de preparação,. A figura 12 mostra o bioadsorvente pronto para teste.



Figura 12: Bioadsorvente produzido neste estudo.

Fonte: Arquivo pessoal.

A liberação do ácido cítrico na água de lavagem pelos bioadsorventes (RD e RA) caiu drasticamente (98 %) após o processo de neutralização, deixando assim de prejudicar a análise dos dados ao final do processo de titulação (Figura 13).

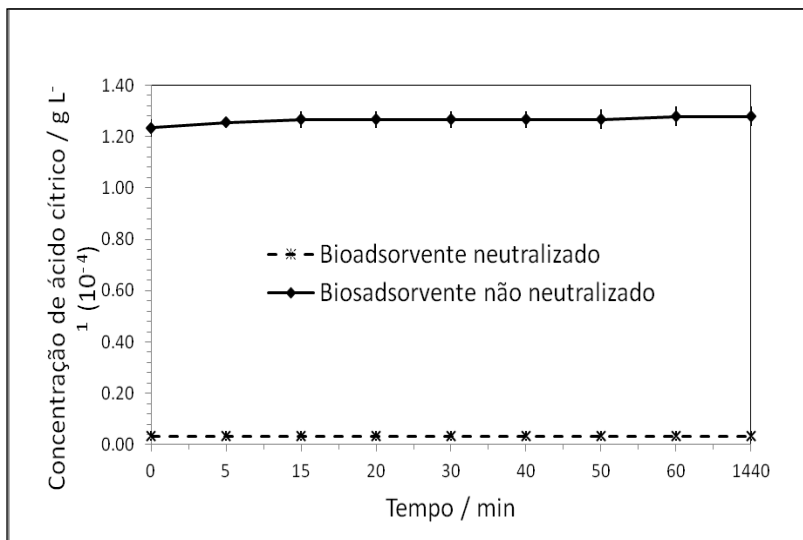


Figura 13: Análise de liberação de Ácido Cítrico pelo bioadsorvente produzido com bagaço de laranja, em meio aquoso, antes e após a neutralização com solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIOADSORÇÃO PARA O ÁCIDO FTÁLICO NOS BIOADSORVENTES RD E RA

Os efluentes simulados 01 e 02 contendo ácido ftálico foram tratados por adsorção com bioadsorvente produzidos a partir do bagaço de laranja oriundo da fabricação de sucos naturais. O ácido ftálico foi escolhido como contaminante devido à sua solubilidade em água e em função de sua liberação no meio quando os ftalatos são dispostos no ambiente.

Para o efluente 01, com concentração de 600 µg L⁻¹, foi desconsiderada a existência de ácido cítrico e pelo método de titulação ácido-base foi possível observar uma completa adsorção do ácido ftálico por ambos os bioadsorventes (RD e RA) com granulometria entre 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm), razão sólido/líquido 20 g L⁻¹. Os testes ocorreram por 1 h, no entanto, o tempo de equilíbrio foi atingido em apenas 20 min (Figura 14).

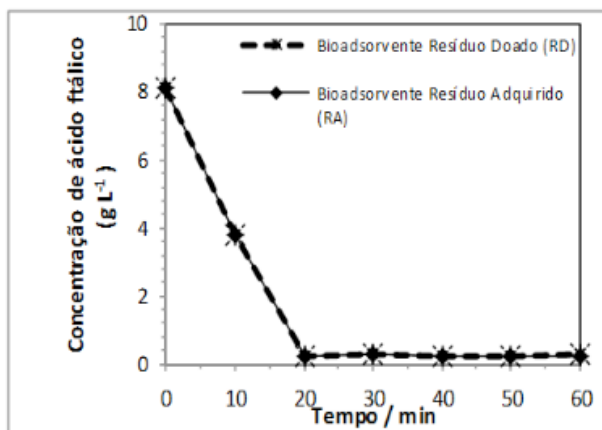


Figura 14: Variação da concentração de ácido ftálico residual em meio aquoso após diferentes tempos de exposição do bioadsorvente à solução inicial. $T = 25,0 (\pm 0,1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0 (\pm 0,5)$, agitação orbital de $200 (\pm 1) \text{ rpm}$, $t_{\text{eq}} = 20\text{min}$

Para o efluente simulado 02, a concentração fixada foi bem maior que o valor estabelecido pela legislação ($0,432 \text{ g L}^{-1}$) e foram realizados cálculos para obtenção do valor exato de ácido ftálico adsorvido, com base nos resultados obtidos para o ácido cítrico no teste realizado e demonstrado na figura 14.

Foi obtida a variação da concentração de ácido ftálico residual em meio aquoso após diferentes tempos de exposição do bioadsorvente às soluções iniciais e testadas diferentes massas (0,2 g; 0,5 g; 1,0 g; 2,0 g e 3,0 g) dos bioadsorventes RD e RA, portanto, diferentes razões sólido/líquido (2, 5, 10, 20 e 30 g/L , respectivamente). A granulometria utilizada foi a mesma para todos os testes, 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm). Os testes ocorreram por 24 h, no entanto, como o tempo de equilíbrio foi atingido rapidamente, a Figura 16 apresenta os resultados de decaimento da concentração de ácido ftálico ao longo da 1ª hora de teste, para fins de comparação. O processo ocorreu em shaker, a $200 (\pm 1) \text{ rpm}$, e em temperatura constante ($25,0 \pm 0,1$) $^\circ\text{C}$ (Figura 15).

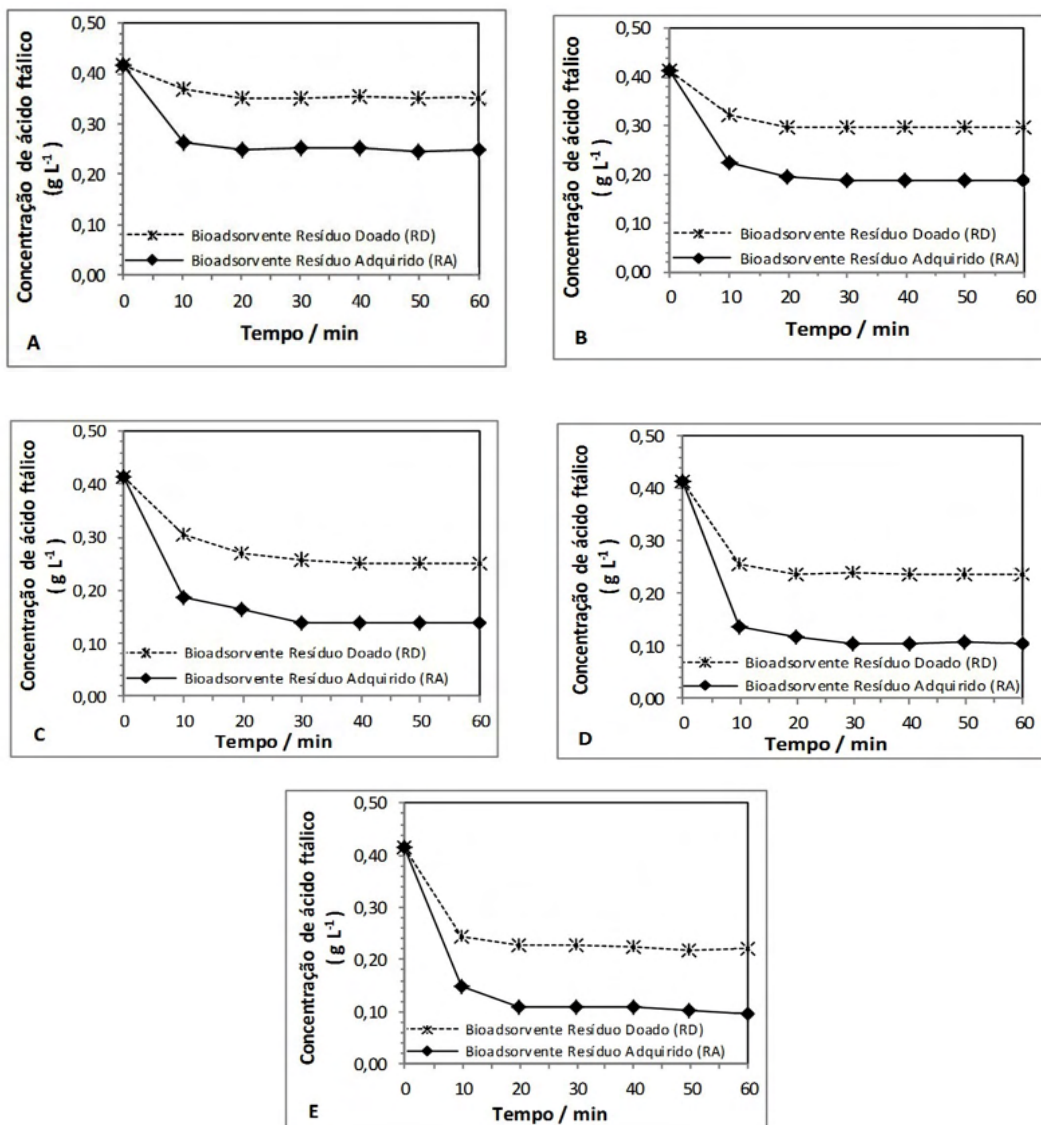


Figura 15: Remoção de ácido ftálico residual em meio aquoso após a exposição a massas diferentes dos bioadsorventes ao longo do tempo (A: 0,2 g; B: 0,5g; C: 1g; D: 2g e E: 3g).

T = 25,0 (\pm 0,1) °C, pH = 6,0 (\pm 0,5), agitação orbital de 200 (\pm 1) rpm, tempo de equilíbrio=30min

Observou-se uma cinética favorecida para a remoção do ácido ftálico pelos bioadsorventes, já que entre 20 min a 30 min foi possível atingir o equilíbrio. Isso é rápido, comparativamente a outros bioadsorventes, como o bagaço de cana, que apresentou tempo de equilíbrio a partir de 24 h (DOS SANTOS *et al.*, 2015).

Para os bioadsorventes produzidos neste estudo com bagaço de laranja (RA e RD) obtiveram-se valores de eficiência percentual distintas, variando de acordo com alterações nas massas utilizadas, sendo fixo para todos os ensaios os demais parâmetros, como agitação em 200 (± 1) rpm e temperatura em 25 °C. A tabela 08 apresenta esta variação, a qual a eficiência é o total removido de ácido ftálico do efluente 02, considerando o valor inicial de 0,432 g L⁻¹ como 100 %.

Massa de Bioadsorvente, (g) - Razão sólido-líquido (g/L)	Eficiência na remoção de ácido ftálico (%)		Capacidade adsorptiva q (mg/g)	
	Resíduo Doado (RD)	Resíduo Adquirido (RA)	Resíduo Doado (RD)	Resíduo Adquirido (RA)
0,2 - 2	14,7	40,6	24,9	65,1
0,5 - 5	29,3	54,7	23,6	44,8
1,0 - 10	39,3	68,1	15,4	26,0
2,0 - 20	42,7	74,7	8,4	14,3
3,0 - 30	46,6	76,6	6,3	10,4

Tabela 08: Eficiências de remoção do ácido ftálico em água e capacidades adsorptivas obtidas para diferentes massas de bioadsorventes produzidos neste estudo.

A Figura 16 apresenta as capacidades adsorptivas em cada condição de razão sólido-líquido.

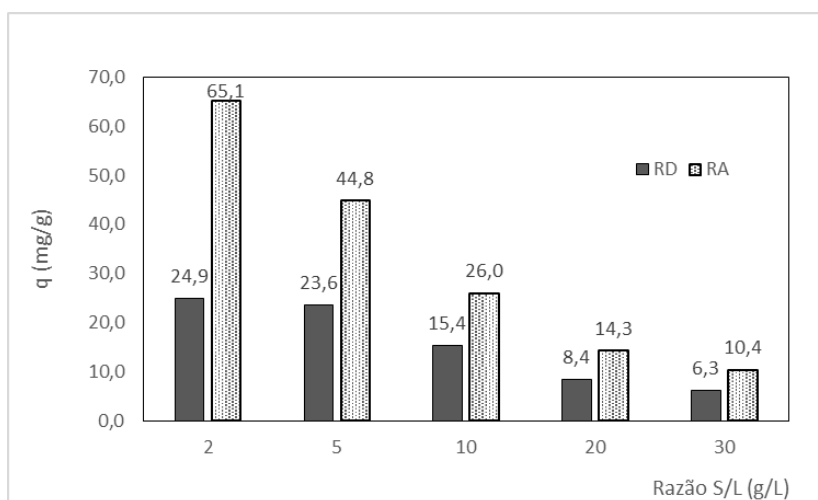


Figura 16: Capacidades adsorptivas dos bioadsorventes para cada razão sólido-líquido empregada.

Observa-se que o bioadsorvente que apresentou maior eficácia na remoção do ácido ftálico, tanto em termos de remoção percentual quanto de capacidade adsortiva foi o resíduo adquirido (RA). A capacidade adsortiva chegou a praticamente o triplo da do resíduo doado, para a razão de 2g L⁻¹.

Isso sugere que o fato de passar por processo mecânico anterior de extração do caldo pode ter prejudicado a disponibilidade e/ou degradado sítios ativos de adsorção.

Além disso, foi possível observar que a razão sólido-líquido que maximizou a capacidade adsortiva foi a menor adotada (2g/L, ou quando usados apenas 0,2g de bioadsorvente). Muito embora a eficiência percentual de remoção tenha aumentado com o aumento da razão, o que é de se esperar pelo aumento da massa de adsorvente e, portanto, da maior disponibilidade de sítios ativos, o melhor aproveitamento se deu mediante exposição do ácido a massas menores de bioadsorvente, quando parametrizados por grama de RD ou RA. Em outras palavras, quando se aumenta a massa de bioadsorvente, a eficiência aumenta, mas não de forma proporcional. De fato, a massa de bioadsorvente utilizada inicialmente foi de 0,2 g, onde ocorreu a menor remoção percentual, 15 % para o bioadsorvente (RD) e 40 % para o bioadsorvente (RA). Mas, com o aumento dessa massa de adsorvente presente no efluente, a adsorção também aumentou, de forma menos expressiva, até a análise (D), onde foram adicionados 2 g do adsorvente. A partir disso, um aumento de 50% de massa de adsorvente (passando de 2 para 3 g) resultou num aumento de eficiência de apenas 3 %.

Portanto, menores razões favorecem o aproveitamento de todos os sítios disponíveis e das possíveis interações adsorvente-adsorvato. Quando há um “excesso” de adsorvente, as interações adsorvente-adsorvente podem competir com aquelas entre adsorvente-adsorvato, o que pode comprometer a utilização de todos os sítios ativos para de fato adsorverem e interagirem com o contaminante que se deseja reter.

A concentração de ácido ftálico final encontrada em todos os ensaios para o efluente 02 ainda é alta sendo inviável seu descarte com base na Resolução do CONAMA 420/09, que estabelece valores orientadores para a concentração de ftalatos em solos e águas no Brasil. O valor para intervenção é de 600 µg L⁻¹, que corresponde à concentração que pode causar alterações no solo e na água. Contudo, as análises realizadas demonstram que o processo adsortivo com material *in natura* é relevante e que a capacidade adsortiva é alta, chegando a mais de 60mg/g no melhor cenário para o RA.

Também foi realizado um teste de adsorção do ácido ftálico com a mesma concentração de 0,432 g.L⁻¹ utilizando carvão ativado granular. Este ensaio foi feito com o objetivo de comparar a eficiência do bioadsorvente produzido com o carvão ativado.

Para esta análise a massa de carvão utilizada foi de 2 g, assim como as massas dos bioadsorventes como demonstrado na figura 17. A rotação foi a mesma dos outros testes realizados, 200 (± 1) rpm e a temperatura utilizada no *shaker* foi de 25 °C.

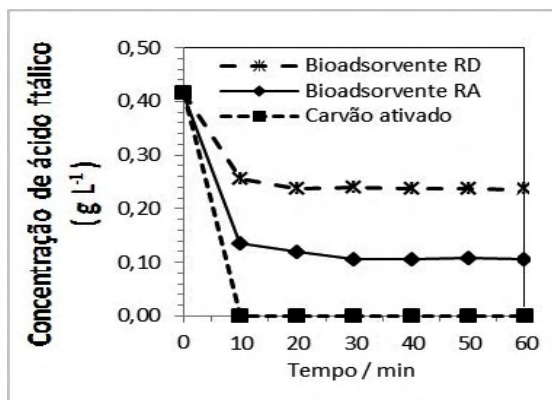


Figura 17: Comparação da eficiência de adsorção entre os bioadsorventes produzidos com Resíduo Dado (RD), Resíduo Adquirido (RA) e o carvão ativado. T = 25,0 ($\pm 0,1$) °C, pH = 6,0 ($\pm 0,5$), agitação orbital de 200 (± 1) rpm.

Foi possível perceber que o carvão ativado é mais eficiente que o bioadsorvente produzido com bagaço de laranja para a remoção de ácido ftálico nas condições descritas e também apresenta cinética muito favorecida, atingindo nos primeiros 10 min em contato com o efluente, remoção total do contaminante. Contudo, a produção do carvão ativado industrial é bem mais onerosa, quando comparada à produção do bioadsorvente. Seu gasto energético é maior, além da necessidade do uso de produtos químicos para sua ativação, o que torna o bioadsorvente produzido com bagaço de laranja mais sustentável e muito interessante do ponto de vista custo-benefício (Figura 17).

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

A adsorção do ácido ftálico pelos bioadsorventes produzidos (RD e RA) foi monitorada ao longo de 24 h de experimentos. O equilíbrio foi atingido em até 20 min, tempo após o qual não foi percebida mais nenhuma variação nas concentrações de ácido ftálico em solução. Portanto, os testes de adsorção para obtenção das isotermas foram realizados por 20 min, em diferentes razões sólido-líquido, conforme descrito anteriormente. As condições de pH e de agitação foram de 6,0 ($\pm 0,5$) e 200 (± 1) rpm, respectivamente. Na Figura 18 estão apresentados os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais dos bioadsorventes proveniente dos Resíduos de laranja (RA e RD).

Embora ambos os modelos testados tenham apresentado coeficientes de determinação (R^2) elevados, o modelo de Freundlich pareceu descrever melhor o sistema nas condições avaliadas, considerando os valores obtidos para os parâmetros. Desta forma, acredita-se que a adsorção esteja ocorrendo em multicamadas, uma vez que as moléculas podem se sobrepor como é suposto pelo modelo de Freundlich, que considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, de diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009).

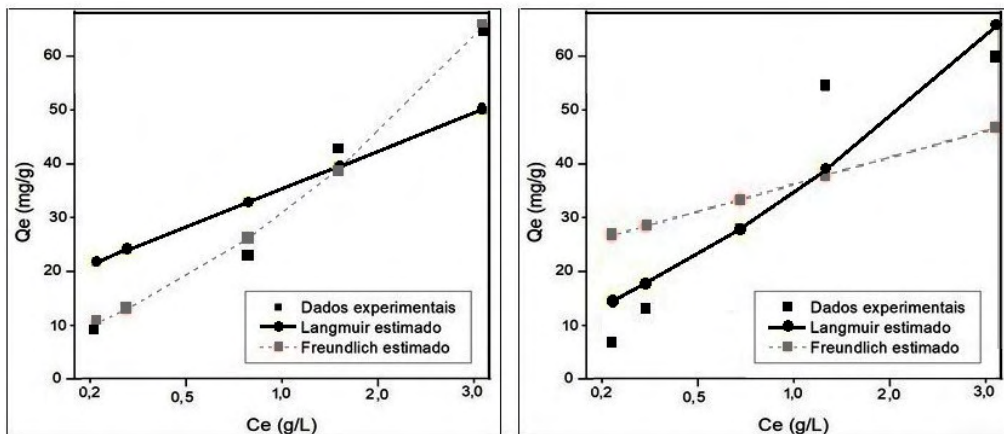


Figura 18: Isothermas de adsorção obtidas para o processo realizado com bioadsorvente proveniente do bagaço de laranja, aplicado no tratamento de ácido ftálico. $T=25,0 (\pm 0,1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,0 (\pm 0,5)$, agitação orbital de $200 (\pm 1)$ rpm, tempo de equilíbrio=20min.

A figura 19 apresenta o comportamento no equilíbrio de q_e versus C_e retratando forma côncava, demonstrando um tipo de isoterma favorável. As isothermas são ditas favoráveis por extrair quantidades significativas do ácido ftálico mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato na solução, indicando que o q_e aumenta com o aumento do C_e .

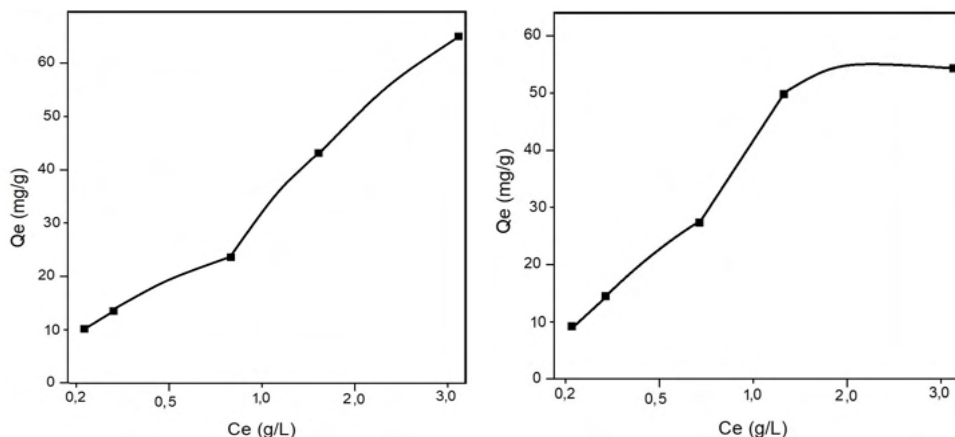


Figura 19: Isotermas de adsorção obtidas para o processo realizado com bioadsorvente proveniente do bagaço de laranja (RA e RD, respectivamente), aplicado no tratamento de ácido ftálico.

Os parâmetros das isotermas podem fornecer algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, bem como a afinidade do adsorvente (CARDOSO, 2010). Na tabela 09 encontram-se os parâmetros obtidos em cada ajuste, para os modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os bioadsorventes Resíduo Dado (RD) e Resíduo Adquirido (RA).

Adsorvente	Modelos	R ²	Parâmetros
Adsorvente doado (RD)	Freundlich	0,9952	Kf n 8906,7 mg g ⁻¹ 0,2045
	Langmuir	0,9676	Q _{máx.} kl 2,9366 mg g ⁻¹ 3,0415 mg g ⁻¹
Adsorvente adquirido (RA)	Freundlich	0,9824	Kf n 1614,4 mg g ⁻¹ 0,4406
	Langmuir	0,9827	Q _{máx.} kl 15,9566 mg g ⁻¹ 3,7104 mg g ⁻¹

Tabela 09: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais.

Neste estudo, o modelo que melhor descreveu o sistema foi o de Freundlich. O modelo de Freundlich ocorre tipicamente para superfícies heterogêneas. De fato, segundo WORCH (2012), a isoterma de Freundlich é muito usada para descrever a adsorção em processos de tratamento de efluentes, sendo inclusive usada para modelos preditivos para

adsorção multicomponente. Ademais, NASCIMENTO *et al.* (2014) reforçam sua aplicação em sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada.

BALANÇO DE MASSA DA PRODUÇÃO DO BIOADSORVENTE PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos no estudo realizado com o bioadsorvente produzido com o bagaço da laranja. Nesta etapa foi considerado 26 kg de laranjas utilizadas para produção de sucos naturais, sendo gerados 8 kg de bagaço.

<i>Etapa 01:</i> <i>Fabricação do suco</i>		<i>Etapa 02:</i> <i>Produção do bioadsorvente</i>		
Entradas				Saídas
Frutos – laranja (kg)	Bagaço (kg)	Reagentes (g)	Energia elétrica Máquinas e equipamentos (kWh)	Bioadsorvente (kg)
26,00	8,00	10,00	9,26	0,86

Tabela 10 – Entradas e saídas do processo de produção dos bioadsorvente.

Como dito anteriormente, para modelagem desse processo foi utilizado à avaliação do ciclo de vida (ACV) e o balanço de massa segundo ALMEIDA e GIANNETTI (2006), e nesse modelo valores muito baixos são descartados para os cálculos. Sendo assim o valor da energia elétrica (kWh) utilizada não foi considerado no cálculo, uma vez que o consumo energético na estufa não ultrapassou 10 kWh em todo o processo. Como o processo não gera outros subprodutos ou perdas, os valores de S_1 e R_1 são iguais à zero. As considerações sobre a eficiência (E) do sistema são dadas por $E = P/MP$, onde (P) é a quantidade de produto e (MP) a quantidade de matéria-prima.

Com isso foram realizados cálculos para análise da eficiência do processo na etapa 02, de produção do bioadsorvente, como descrito a seguir:

Considerando apenas a produção do bioadsorvente e aplicando a equação 8 do balanço de massa:

$$P + S + R = MP \quad (8)$$

Em que:

P: (Produto) quantidade de bioadsorvente produzido = 0,86 kg;

R: (resíduos) = 8,00 kg;

MP: (matéria prima: bagaço) = 26,00 kg;

Usando os dados disponíveis do processo, obtém-se:

S: $0,86 - 8,00 - 26,00 = 17,14$ kg

Ou seja, os subprodutos gerados na produção do suco de laranja que retornaram para o sistema foram 8 kg, indicando a importância de se reutilizar resíduos agroindustriais, dando-lhes novas finalidades. A produção do bioadsorvente e seu uso *in natura* compactam com a sustentabilidade e o uso racional dos recursos. Com isso, acredita-se que a implantação desse estudo poderá trazer benefícios à qualquer processo, onde seja utilizado, ajudando para que metas financeiras sejam alcançadas, com um processo mais eficiente e sustentável, motivando a inovação e as vantagens competitivas no setor produtivo brasileiro.

LINS *et al.* (2015) utilizaram a mesma metodologia para seu estudo do balanço de massa do corte da madeira para fabricação de grade de sofá com assento retrátil. Neste trabalho foi observada a perda de 3 metros de madeira, adquiridas para a produção da grade do sofá. A partir deste estudo foi possível, segundo os autores, aperfeiçoar o processo de corte para redução do desperdício de matéria-prima e reduzir os custos de produção. Com isso, foi possível propor metas financeiras, com a implantação de um processo mais eficiente e sustentável, motivando a inovação e as vantagens competitivas no setor moveleiro.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

Análise granulométrica

A partir da análise granulométrica, tem-se que a fração retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 Mesh (0,5 - 1,4 mm) correspondeu a cerca de 80% da amostra de ambos os bioadsorventes (RA e RD), sendo assim ela foi isolada e utilizada em todos os testes realizados a fim de se padronizar a granulometria do adsorvente no processo de adsorção.

Densidade aparente

Para o cálculo da densidade foram obtidas as massas em gramas: 5,4; 5,3 e 5,5 para ambos os bioadsorventes produzidos com o bagaço de laranja. Logo, a média das massas em gramas foi: 5,4 ($\pm 0,1$), para ambos, RD e RA.

NASCIMENTO (2016) cita um valor de densidade obtida em seu estudo com

carvão ativado e bagaço de cana de açúcar em $0,63 \text{ g mL}^{-1} (\pm 0,01)$ e $0,07 \text{ g mL}^{-1} (\pm 0,02)$, respectivamente, demonstrando que assim como o bioadsorvente produzido com bagaço de laranja, o produzido por ele, com bagaço de cana também apresenta menor densidade que o carvão ativado. É muito importante efetuar a análise de densidade antes do início dos estudos de adsorção. A densidade é um fator que impacta diretamente nos resultados dos experimentos, se a densidade do material a ser estudado for muito baixa o adsorvente flutuará sobre o fluido diminuindo sua capacidade de adsorção. Já uma densidade alta fará com que o adsorvente decante aumentando a área de contato com o fluido a ser adsorvido.

<i>Bioadsorvente</i>	<i>Densidade aparente (g mL⁻¹)</i>
Resíduo Doador (RD)	5,4 ($\pm 0,1$)
Resíduo Adquirido (RA)	5,4 ($\pm 0,1$)

Tabela 11: Densidade aparente obtida para as amostras dos bioadsorventes RD e RA.

pH

Na tabela 12, tem-se os valores de pH encontrados após os bioadsorventes receberem o tratamento com solução aquosa de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, os mesmos apresentam pH neutro após esse processo.

<i>Bioadsorvente</i>	<i>pH</i>
Resíduo Doador (RD)	6,4 ($\pm 0,5$)
Resíduo Adquirido (RA)	6,5 ($\pm 0,5$)

Tabela 12: Valores de pH obtidos para as amostras dos bioadsorventes RD e RA.

Como os valores de pH para os bioadsorventes estão praticamente neutros, o que realmente interferiria na adsorção seria o pH do material adsorvido. A captura do poluente depende da propriedade ácido-base dos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e do adsorbato (BELISÁRIO, 2011). Para ambos os adsorventes o valor do pH encontrado foi menor do que 7, ou seja, ambos são adsorventes ácidos.

Potencial de carga zero (PCZ) [Levar este tópico para a outra página](#)

Para a avaliação das cargas superficiais, foi realizado o ensaio de Ponto de Carga Zero (PCZ) dos bioadsorventes. O pH do ponto de carga zero de ambos foi 8,0, como apresentado na Tabela 13 e Figura 20. A importância de determinar o pH_{PCZ} está em

definir o pH da solução, o qual determina as interações eletrostáticas e a carga superficial, interferindo diretamente na capacidade adsorptiva do material.

Bioadsorvente	pH	pH _(PCZ)
Resíduo Doado (RD)	6,4 (±0,5)	8,0 (±0,2)
Resíduo Adquirido (RA)	6,5 (±0,5)	8,0 (±0,2)

Tabela 13: pH e pH_{PCZ} obtidos para as amostras dos bioadsorventes.

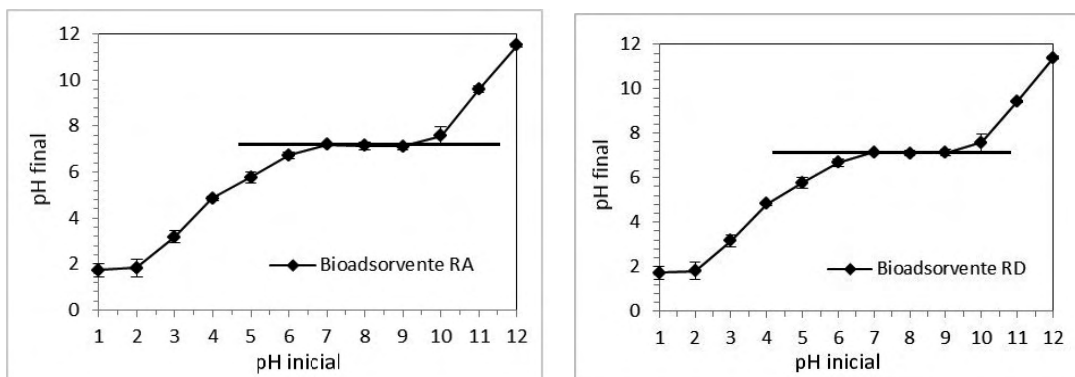


Figura 20: Avaliação do Ponto de Carga Zero (PCZ) para os bioadsorventes: (A) Resíduo Adquirido (RA) e (B) Resíduo Doado (RD).

Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Segundo MARIN *et al.* (2015), quando o valor de pH é menor que o PCZ, há predominância de cargas elétricas positivas na superfície do material, representando a capacidade de troca de ânions (CTA), condição significativa de adsorção de moléculas aniônicas. Observando a Tabela 12, percebe-se que os valores de pH dos bioadsorventes são menores que seus respectivos valores de PCZ, apresentando, portanto, a tendência de serem eletricamente positivos, o que favorece a adsorção de ânions e a possível interação adsorvente-adsorvato. De fato, a adsorção em suportes lignocelulósicos é de natureza física e trata-se de uma interação fraca entre a molécula estudada e a superfície do suporte inerte. A formação dessas interações entre o ácido ftálico e a estrutura celulósica do bagaço de laranja resulta na adesão física do ácido na estrutura fibrosa do resíduo em estudo, corroborando o discutido também pelo ajuste do modelo de Freundlich.

Fases cristalinas - Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

A análise física por Difractometria de Raio-X foi realizada para qualificar os materiais obtidos neste estudo, e identificar fases cristalinas.

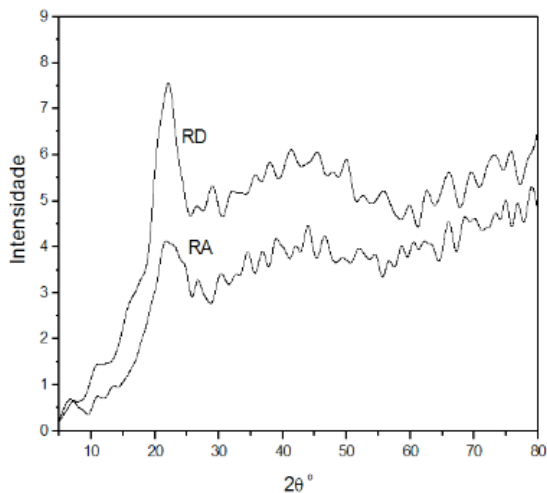


Figura 21: Difratogramas de raio X (DRX), obtidos para os diferentes bioadsorventes (RD e RA).

A figura 21 apresenta o difratograma obtido para as amostras dos bioadsorventes produzidos. De acordo com KRISHNAN *et al.*, (2015) & XAVIER (2016) o bagaço de laranja, assim como outros materiais lignocelulósicos, é composto pela celulose que concede a característica cristalina, sendo os outros constituintes de natureza amorfa. Como observado na figura 22, o material é predominantemente amorfo, mas é possível observar um pico de difração na região de $2\theta = 21,9$ (intensidade 4,1) para o bioadsorvente produzido com Resíduo Adquirido (RA) e $2\theta = 22,9$ (intensidade 7,6) para o bioadsorvente produzido com Resíduo Doador (RD), indicando a presença de celulose (DOS SANTOS *et al.*, 2015).

Análises Termogravimétricas (TGA)

Nas curvas de TGA/DTA para os bioadsorventes produzidos com Bagaço de Laranja observa-se que a decomposição da biomassa ocorre em três etapas na curva TGA, correspondentes a um evento endotérmico para a primeira etapa e exotérmicos para as demais etapas (DTA). A análise termogravimétrica (TG) do bioadsorvente produzido com Bagaço de Laranja adquirido (RA) utilizado neste trabalho indicou perda mássica total de 67,6 %, contínua, com o aumento da temperatura de 27,0 até 500,0°C, distribuída em

três regiões distintas: de 27,0°C até cerca de 250,0°C, com perda de 24,2%, de 250,0°C a 350,3°C, com perda de 35,4%, e de 350,0°C a 500°C, com perda de 7,9% em massa, como apresentado na Figura 23.

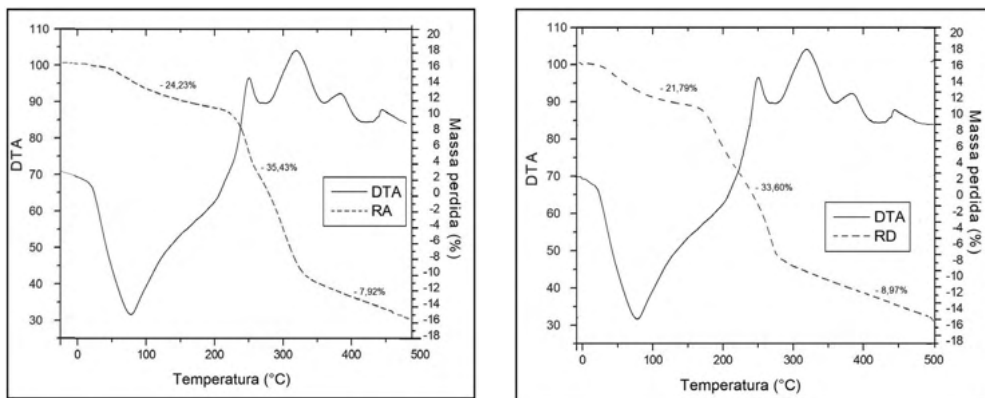


Figura 22: Termograma dos bioadsorventes produzidos neste estudo com resíduos de laranja adquirido (RA) (à esquerda) e o resíduo doado (RD) (à direita) usando atmosfera de N_2 .

Também na figura 22, a análise termogravimétrica (TG) do bioadsorbente produzido com Bagaço de Laranja Doado (RD) utilizado neste trabalho indicou perda mássica total de 70,4 %, contínua, com o aumento da temperatura de 27,0 até 500,0 °C, distribuída em três regiões distintas: de 27,0 °C até cerca de 250,0 °C, com perda de 21,8 %, de 250,0 °C a 350,0 °C, com perda de 33,6 %, e de 350,0 °C a 500 °C, com perda de 9,0 % em massa.

Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

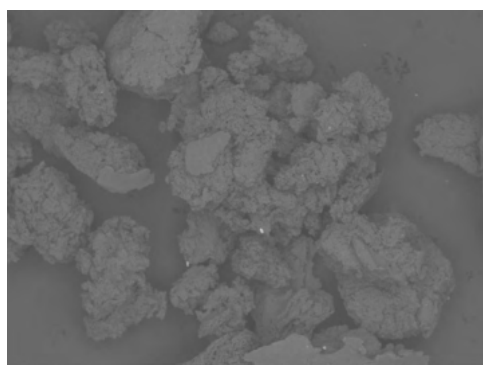
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para examinar a morfologia do material obtido e utilizado como bioadsorbente neste estudo, com isso foi possível uma apreciação da homogeneidade do mesmo. A figura 23 é relativa às micrografias eletrônicas de varredura das amostras dos bioadsorventes RA (à esquerda) e RD (à direita). As análises do material revelaram uma superfície de poros estruturados e heterogêneos, característica também observada por ARAMI *et al.* (2005) e MAFRA *et al.* (2013). As imagens da microscopia eletrônica por varredura obtidas, neste estudo, demonstraram uma superfície irregular, heterogênea e bastante complexa, com desníveis e ondulações consistentes com o comportamento de tecidos vegetais desidratados por processos de secagem, corroborando com a literatura, segundo AGUSTI *et al.* (2001), FERNANDEZ *et al.* (2014) e BONETTO (2016). Além disso, as amostras do adsorbente *in natura*, em forma

e em tamanho, apresentaram alta rugosidade, características, provavelmente, resultantes da ação mecânica de moagem do adsorvente em sua preparação (PICCIN, 2013).

Comparado às amostras dos bioadsorventes Resíduo Adquirido e Resíduo Dado, conclui-se que eles apresentam concavidades, com grau de porosidade semelhante.

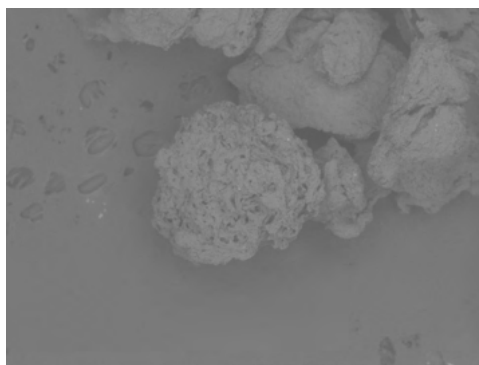
As imagens permitiram uma avaliação da homogeneidade das partículas do bioadsorvente classificadas nas faixas: 02 mm, 200 μm e 500 μm ; nesta análise também foi possível observar a existência de porosidade na superfície quando a partícula foi aumentada.

Bioadsorvente RA

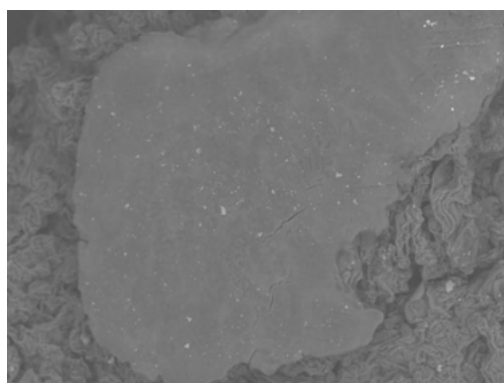


NEEM-UFJF 2019/04/23 AL D8.9 x50 2 mm

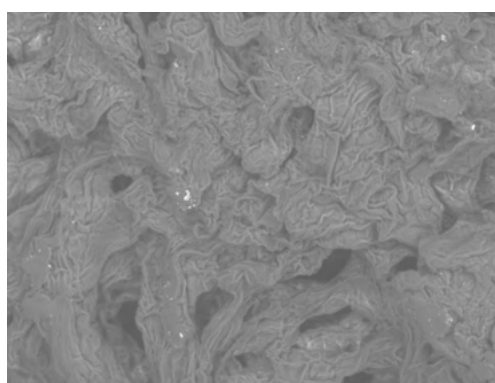
Bioadsorvente RD



NEEM-UFJF 2019/04/23 AL D8.2 x50 2 mm



NEEM-UFJF 2019/04/23 AL D8.8 x500 200 μm



NEEM-UFJF 2019/04/23 AL D8.2 x500 200 μm

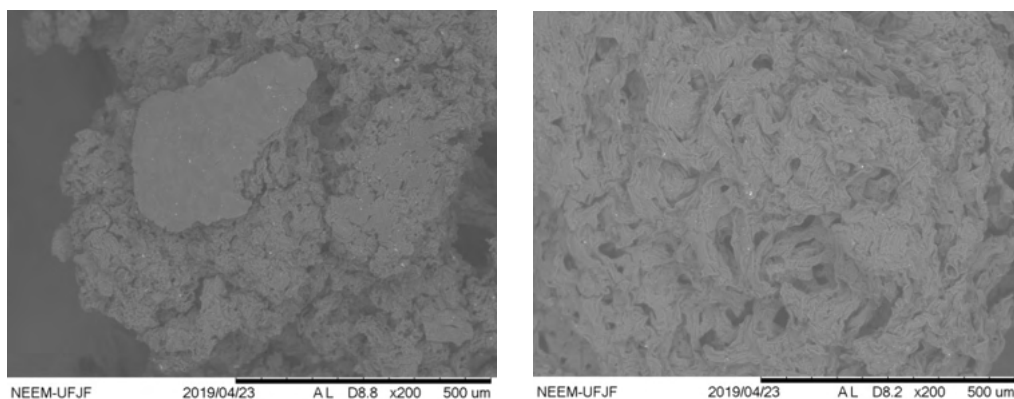


Figura 23: Imagens obtidas por MEV para os Bioadsorventes produzidos com bagaço de laranja. Faixas analisadas: 02 mm, 200 μm e 500 μm .

STROHER *et al.* (2012), em seu estudo sobre a adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja *in natura* e quimicamente modificados, obtiveram através da micrografia a superfície do bagaço da laranja seco na temperatura de 42 °C. Foi observado, também, neste trabalho que o bagaço possui uma superfície irregular e sem a presença de canais.

SILVA *et al.* (2007), ao estudar o bagaço de cana de açúcar *in natura* como adsorvente no tratamento de poluentes orgânicos, obteve micrografias. Este dado foi obtido após 60 min de contato do bagaço de cana com a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração 23,1 (%) (magnificação de 2000x).

SILVA *et al.* (2013) produziu um bioadsorvente utilizando a fibra de coco verde *in natura* para adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. As micrografias dos materiais utilizados no trabalho demonstraram compatibilidade com o estudo realizado por AZEVEDO (2008), que constatou morfologia porosa, facilitando desta forma a remoção dos metais em efluentes, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nos interstícios presentes no material.

REAPROVEITAMENTO DOS BIOADSORVENTES TESTADOS (RD E RA).

Para o reaproveitamento do bioadsorvente em estudo, amostras do RD e do RA foram separadas em duas frações diferentes, sendo que a primeira passou apenas por secagem após seu primeiro uso e a segunda fração passou por lavagem em secagem após seu primeiro uso. Os mesmos foram utilizados pela segunda vez no tratamento do efluente simulado 02, contendo 0,4 g L⁻¹ de ácido ftálico e os resultados obtidos serão demonstrados nas figuras 24 e 25.

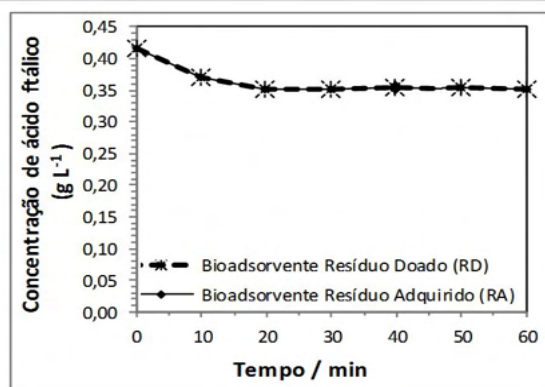


Figura 24: Variação da concentração de ácido ftálico residual em meio aquoso após diferentes tempos de exposição do bioadsorvente à solução inicial, fração 01.

$T = 25,0 (\pm 0,1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0 (\pm 0,5)$, agitação orbital de $200 (\pm 1) \text{ rpm}$, $t_{\text{eq}} = 20\text{min}$

Como foi mencionado no item 4.10, o primeiro ensaio ocorreu com a fração 01 (RD e RA), que passou por secagem em estufa no período de 1 h, a $100 ^\circ\text{C}$, após ser retirada do efluente 02, com a ajuda de uma peneira.

Para a segunda fração (RD e RA), também reutilizada no tratamento do efluente 02 os resultados obtidos serão demonstrados na figura 25.

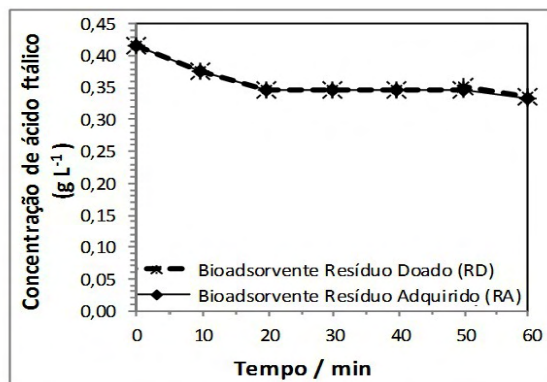


Figura 25: Variação da concentração de ácido ftálico residual em meio aquoso após diferentes tempos de exposição do bioadsorvente à solução inicial, fração 02.

$T = 25,0 (\pm 0,1) ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0 (\pm 0,5)$, agitação orbital de $200 (\pm 1) \text{ rpm}$, tempo de equilíbrio = 20min

A segunda fração (RD e RA), também foi retirada da solução após tratamento do efluente 02, contendo $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de ácido ftálico com o auxílio de uma peneira, porém passou

por uma etapa de lavagem em água corrente por 3 min antes de ser seca em estufa por 1 h, a 100 °C.

Ambos os bioadsorventes testados, não demonstraram viabilidade em serem reutilizados, considerando a forma de reaproveitamento descrita. As porcentagens adsorptivas obtidas para ambos foi quase nula, indicando que os sítios ativos do bioadsorvente encontram-se saturados.

Neste caso, deve-se proceder com a disposição final correta do material, segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS. A disposição final ambientalmente adequada de rejeitos deve ser feita somente para resíduos que não são mais passíveis de tratamento. Ou seja, para os rejeitos que não seja possível outro tipo de destinação a não ser a disposição em aterros. Entre os impactos ambientais negativos que podem ser originados a partir do uso constante desses plastificantes nos materiais plásticos, estão os efeitos decorrentes da prática de disposição inadequada de resíduos sólidos em fundos de vale, às margens de ruas e cursos d'água. Essas práticas habituais podem provocar a contaminação de corpos d'água, assoreamento, enchentes, poluição visual e contaminação do ambiente (MUCELIN e BELLINI, 2008). Além disso, esses plastificantes são nocivos à saúde humana (FERREIRA e MIRITA, 2012).

CONCLUSÕES

O bagaço de laranja, *in natura*, resíduo oriundo da agroindústria, apresenta potencial para ser usado como material adsorvente para tratamento de efluente simulado contendo ácido ftálico em meio aquoso.

Nas etapas iniciais de obtenção, pré-tratamento do resíduo e preparação do bioadsorvente, o processo é simples, porém deve ser realizado assim que o resíduo for gerado, a fim de se evitar que o bagaço sofra deterioração pela exposição aos fatores ambientais, tais como, temperatura e/ou microrganismos. As etapas de tratamento realizadas em laboratório ocorreram nas mesmas condições para ambos os bagaços, no entanto, eles obtiveram valores distintos de eficiência de remoção para o efluente com maior concentração de ácido ftálico, o que demonstra que essa exposição é relevante, impactando de forma negativa para o resíduo que ficou exposto a temperatura ambiente por mais tempo.

O tratamento químico também se mostrou importante, removendo 98 % da acidez provocada pela liberação de ácido cítrico pelos bioadsorventes, o que estava causando interferência nos resultados obtidos através da técnica de titulação ácido/base.

Os efluentes simulados foram preparados com concentrações distintas. Para o efluente 01, contendo a concentração de $600 \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido ftálico em água, valor máximo descrito na Resolução do CONAMA 420/09, que estabelece valores orientadores para a concentração de ftalatos em solos e águas no Brasil, a eficiência de remoção do poluente foi máxima (100 %). Obtendo um efluente tratado ao final do processo, condizente com seu lançamento no meio ambiente, assegurando a integridade do mesmo.

Para o efluente simulado 02, com o objetivo de se ter uma faixa de análise significativa para o tratamento por adsorção, e assim comprovar a eficiência do processo, a concentração utilizada foi $0,4 \text{ g L}^{-1}$, de solução aquosa de ácido ftálico, um valor bem acima do permitido pela legislação e dentro da faixa das quais existem riscos potenciais à saúde humana. Os resultados para o efluente 02 mostraram que os materiais apresentaram relevante eficiência de remoção do ácido ftálico, chegando a 76,7 %, para o bioadsorvente (RA) e 46,6 % para o bioadsorvente Doador (RD), utilizando a razão sólido/líquido de 30 g L^{-1} . O valor final, para ambos os testes com efluente simulado 02 contendo a concentração inicial de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, com material *in natura* demonstrou-se relevante.

O tratamento térmico conferiu ao processo de retirada de umidade do bagaço, maior eficiência, reduzindo o tempo de estufa de 6 h para 2 h, tornando-o mais sustentável.

O bioadsorvente não atingiu a eficiência na remoção do ácido ftálico igual ao do carvão ativado para o efluente 02, porém, sua produção é mais vantajosa quando se

considera o gasto energético para a produção de ambos os materiais, considerando-se que o bioadsorvente foi empregado *in natura*.

A cinética de adsorção do ácido ftálico pelos bioadsorventes produzidos (RD e RA) foi favorável e o equilíbrio foi atingido em 20 min.

Para o equilíbrio, o modelo de Freundlich pareceu descrever melhor o sistema nas condições avaliadas. Desta forma, acredita-se que a adsorção esteja ocorrendo em multicamadas, uma vez que as moléculas podem se sobrepor. As curvas no equilíbrio apresentaram forma côncava, demonstrando um tipo de isoterma favorável.

Na análise granulométrica, cerca de 80 % da amostra ficou retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 – 1,4 mm) sendo este o material escolhido para realização das etapas de adsorção; outra técnica de caracterização realizada foi a densidade aparente, a qual demonstrou que o bioadsorvente possui uma densidade menor que a do carvão ativado.

O pH obtido após todas as etapas de produção para ambos os bioadsorventes RD e RA foram 6,4 ($\pm 0,5$) e 6,5 ($\pm 0,5$), respectivamente, indicando um material bem próximo da neutralidade. Para o pH_{PCZ} , o valor obtido para ambos os bioadsorventes foi 8,0 ($\pm 0,2$), o que demonstra predominância de cargas elétricas positivas na superfície do material, representando a capacidade de troca de ânions (CTA), condição significativa de adsorção de moléculas aniônicas.

O material é predominantemente amorfo, com um pico de difração na região de $2\theta = 21,9$ (intensidade 4,1) para o bioadsorvente produzido com Resíduo Adquirido (RA) e $2\theta = 22,9$ (intensidade 7,6) para o bioadsorvente produzido com Resíduo Doador (RD), que foram atribuídos à celulose. Dessa maneira, é possível afirmar que tal estrutura apresenta duas diferentes zonas: o domínio cristalino e as regiões amorfas.

Pela análise termogravimétrica observou-se perda mássica total de 67,6 % para o RA, e perda mássica total de 70,4 % para o RD, dados condizentes com a literatura para esse tipo de material *in natura*.

Quanto à morfologia, o material apresentou porosidade na superfície demonstrando que os bioadsorventes estudados possuem superfície irregular e sem a presença de canais.

Ambos os bioadsorventes RD e RA usados neste estudo foram secos e reutilizados, na tentativa de tornar o processo ainda mais sustentável. No entanto, os mesmos não demonstraram viabilidade em serem novamente utilizados, considerando a forma de reaproveitamento estudada.

A aplicação do bagaço de laranja, *in natura*, como bioadsorvente para o ácido ftálico se mostrou possível, resultando no aproveitamento de um resíduo oriundo da agroindústria,

convertendo-o em produtos de maior valor agregado, caracterizando uma base promissora para sua potencial utilização como bioadsorvente nas indústrias de tratamento de efluentes, mais especificamente, aqueles que contenham ftalatos.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil do uso do plástico no ano de 2018**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2018.pdf>. Acesso em: 22 de abril de 2019.
- ABRANTES, S.M.P. **Uso da eletroforese capilar para a determinação da migração química em alimentos em contato com embalagens**. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Rio de Janeiro, 1998.
- AGUSTÍ, M.; ALMELA, V.; JUAN, M.; ALFEREZ, F.; TADEO, F. R.; ZACARÍAS, L. Histological and Physiological Characterization of Rind Breakdown of 'Navelate'. Sweet Orange. **Annals of Botany**, v. 88, n. 3, p. 415-422, 2001.
- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. **Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio**. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, Portaria nº 912/MS/SVS, de 13 de novembro de 1998.
- ALMEIDA, C. M. V. B. de; Giannetti, B. F., 2006. **“Ecologia Industrial: conceitos, ferramentas e aplicações”**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 18.
- ALMEIDA, P. B.; ALMEIDA, K. A.; MAESTRE, K. L.; MONTANHER, F. S. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja na adsorção de azul de metileno**. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife, 2012.
- ANASTOPOULOS, I., KYZAS, G. Z. **Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature**. **J. Mol. Liq.** v. 200, p. 381–389, 2014.
- ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371, 2005.
- ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleifera**. 2009. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil.
- ARAÚJO, W. S. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 167–180, 2000.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, Porto Alegre: Bookman, 2001, p.39-40.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-química**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427p.
- AZEVEDO, B. S. M; RIZZO, A. C. L; REICHEALD D; WALCHAN, G. M; SOBRAL, L. G. S; LEITE, S. G. F; **Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente**. Iniciação Científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro - RJ, 2008.
- BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522–1529, 2009.

BARNARDINO, E. R.; PEIXOTO, A.; BUMBA, M. A. C. **Avaliação e aplicação da biomassa da casca de laranja na bioadsorção de um corante: uma alternativa sustentável.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2018.

BARROW, G. M. **Físico-química**, 4 Ed., editora REVERTÉ LTDA, Rio de Janeiro, 1983.

BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. Emprego de resíduo de bagaço de cana de açúcar descartado por usinas de álcool como agente removedor de paracetamol em meio aquoso sob agitação. **Revista Analytica**. n. 50, p. 54- 61, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria de suco de maçã.** 2016. 153 f. Tese (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**, vol. 1, 2 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986, p.14-17.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 2009. “**Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.**” Data da legislação: 28/12/2009 - Publicação DOU nº 249, de 30 dez. 2009, págs. 81-84. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 20 e março de 2019.

BROWN, D.; THOMPSON, R. S.; STEWART, K. M.; CROUDACE, C.; GILLINGS, E. Phthalate Esters. **Chemosphere**, v. 32, n. 2177, 1996.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura carbonizada como adsorvente.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CATUNDA PINTO, C. H. **Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsorptivo por troca iônica utilizando vermiculita.** Programa de pós-graduação em Engenharia química, UFSCar, São Paulo/SP, 2001.

CHEN, C.Y.; ANIL, V.G.; WEN, Y.C.; CHIUNG, C.W.; YI SHIN, C.; YONG, C.L. Rapid identification of phthalates in blood bags and food packaging using ToF-SIMS. **Applied Surface Science**. v. 231/232, p. 447-451, 2004.

CITRUS-BR, **Associação nacional de exportadores de sucos Cítricos.** Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/>>. Acesso em 02 de agosto de 2018.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. HARKER, J.H. (2002). Chemical engineering – Volume 2. **Particle Technology and Separation Processes.** Butterworth-Heinemann, Oxford. 5ed. 1170p.

CYPRIANO, D. Z., DA SILVA, L. L.; MARINO, M. A; TASIC, L. **A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos.** Virtual Química, Campinas – SP, v. 9, n.1, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DIAS, A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. Uma Introdução à Oceanografia Geológica, v. 05, p. 5–7, 2004.

DONADIO, L.C. **Laranja Pêra**. Boletim Citrícola, Jaboticabal - SP, p.61, 1999.

DOS SANTOS, D. M.; BUKZEN ADE, L.; ASCHERI, D. P.; SIGNINI, R.; DE AQUINI, G. L. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 125–133, 2015.

DROGUETT, S. **Elementos de Catalisis Heterogenea**. Serie de Química. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía nº 26, 1983.

FEBRIANTO, J., KOSASIH AN, SUNARSO J, JU YH, INDRASWATI N, ISMADJI S.(2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **J Hazard Mater**.162(2-3):616-45

FERNANDES, M.H.C.; GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. **Migração de Componentes de Embalagens Plásticas para Alimentos**. Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.153, 1987.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 437-445, 2014.

FERREIRA, A.V. **Indicadores de competitividade das exportações brasileiras de suco de laranja concentrado e congelado - SLCC, 1980-2002**. Viçosa, UFV, 1998.114p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa,1998.

FERREIRA, I. D.; MORITA, D. M. Biorremediação de solo contaminado por isobutanol, Bis-2-etilhexilftalato e Di-isodecilftalato. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.36, p. 643-652, 2012.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; DE QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, 2004.

FOUST, A.S., WANZEL, L.A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. (1982). **Princípios das Operações Unitárias**. 2a Ed. Rio de Janeiro: LTC 1982. 670p.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GARCIA N., MORENO J., CARTMELL E., RODRIGUEZ-RODA I., JUDD S. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. **Environ Technol**. 34: 3183-3189, 2013.

GILBERT, S.G. Low molecular weight components os polymers used in packaging. **Environmental Health Perspectives**, v. 11, p. 47-52, 1980.

GOLDSTEIN, J.I., *et al* – **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis** – A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists. 2015. Plenum Press. New York.

GRISA, Ana M. C.; CARDOSO, V.; ZOPPAS, B.C.D.A; BRANDALISE, R.N., ZENI, M. Degradação biológica do PVC em aterro sanitário e avaliação microbiológica. **Polímeros**, v. 21, n. 3, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUELF, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GUILARDUCI, V.V.S, MESQUITA, J.P, MARTELLI, P.B E GORGULHO, H.F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 6, 1226- 1232, 2006.

GUIMARÃES, D. H. **Efeito da adição de lignina nas propriedades físico-químicas e mecânicas de poliésteres a base de glicerol e ácidos ftálico e adípico**. 2014. 97 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção De Íons Cobre(II) pela Quitosana usando coluna em sistema sob Fluxo Hidrodinâmico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 809-814, 2007.

GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; CHANDRA, S.; AGARWAL, S. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste. **Water Research**, v. 36, p. 24-35, 2002.

HAINES, P.J. **Principles os Thermal Analysis and Calorimetry**. RSC Paperbacks, 2002.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 5, p. 212-223, 1966.

HU, Z., SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n.1, p. 11-18, 2000.

HUANG, W-J.; CHENG, B-L.; CHENG, Y-L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbono. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 115-122, 2007.

INCE, N.H.; APIKYAN, I.G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Wat.Res.**, v.34, n.17, p. 4169-4176, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE NORMAS TÉCNICAS/ IBGE. **Indicadores IBGE: Estatística da Produção Agrícola**. 2017.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA - **Previsões e Estimativas das Safras Agrícolas do Estado de São Paulo, Ano Agrícola 2012/13**, 2º Levantamento e Levantamento Final, Ano Agrícola 2011/12, Novembro de 2012. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12563>, Acesso em 24 out. 2018.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

JAVANBAKHT, V.; ALAVI, S. A.; ZILOUEI, H. Mechanisms of heavy metal removal using

microorganisms as biosorbent. **Water Sci. Technol.** v. 69, p. 1775–1787, 2014.

KRISHNAN, A. K.; JOSEC, C.; ROHITH, K. R.; GEORGE, K. E. Sisal nanofibril reinforced polypropylene/polystyrene blends: Morphology, mechanical, dynamic mechanical and water transmission studies. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 173–184, 2015.

LIN, S.-H.; JUANG, R.S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n.3, p. 315– 326, 2002.

LINS, P.S.; SILVA, C.; SOUSA, S.; RAPOSO, A. **Balanço de Massa do Corte da Madeira para Fabricação de Grade de Sofá com Assento Retrátil**, Academic Work v. 05, p. 20–22, 2015.

LUCAS, G.H. **Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água**. 2013. 76 p. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

LUZ, A. D. (2012) **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Florianópolis, 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G.; ALVES, C. P.; CORREIA, I. K. S; CAZORLA, L. L. Chemical characterization of agroforestry solid residues aiming its utilization as adsorbents for metals in water. **Revista Brasileira de Engenharia Ambiental**, v.19, n.1, 2015.

LUZIA, M. R. F. **Avaliação da biodegradação de ftalatos presentes em filmes de PVC empregando-se microrganismos selecionados no bioprospecção realizada no Parque Estadual Serra de Ouro Branco/MG**. 2015.87 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São João Del-Rei. Programa de Pós graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável. Universidade Federal de São João Del-Rei. Ouro Branco, 2015.

MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, É. C.; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 657-665, 2013.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H.F.,(editores). **Reúso de Água**. Barueri, São Paulo. 2003.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C., 2008. “**O desenvolvimento de produtos sustentáveis: os requisitos ambientais dos produtos industriais**”. 1 Ed. São Paulo: EDUSP.

MARCILLA, A.; GARCÍA, S.; GARCÍA-QUESADA, J.C. Study of the migration of PVC plasticizers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 457-463,2004.

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Revista Analytica**, n. 60, p. 2-6, 2012.

MCCABE, W. L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. (2004) **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International, 6 Ed.1168p.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III Silica: Rate process. **Water Research**, v.14, n. 1, p. 15-20, 1996.

MEDEIROS, F. V. S.; QUESADA, H.; TEIXEIRA, G.; SOUZA, R.; CUSIOLI, L. F.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Remoção de azul de metileno por adsorção utilizando casca e bagaço de laranja. XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP, Paraná. São Paulo, 2017.

MESQUITA, P. L. **Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo.** 2016. (Tese de Doutorado) Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, Brasil.

MIODOVNIK, A.; EDWARDS, A.; BELLINGER, D.C.; HAUSER, R. Developmental neurotoxicity of orthophthalate diesters: review of human and experimental evidence. **Neurotoxicology**, p. 112–122, 2014.

MOPOUNG, S. Surface Image of Charcoal and Activated Charcoal from Banana Peel. **Journal of Microscopy Society of Thailand**, v. 22, p. 15-19, 2008.

MORAIS, L.C.P. **Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção.** Dissertação de. Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1996.

MOREIRA, R. F. P.; HUMBERTO, J. J.; SOARES, J. L., 2000. **Isotermas de Adsorção de Corantes sobre Carvão Ativado.** II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – SC, 85-91.

MUCELIN, C. A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. **Sociedade e Natureza**, v. 20, n.1, p. 111-124, 2008.

NAMASIVAN, C.; RANGANATHAN, K. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on “Waste” FeIII/CrIII hydroxide. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 255-261, 1995.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. Waste cair Pith – a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters. **Biomass & Energy**, v. 21, p. 477-483, 2001.

NASCIMENTO, G. N.; BRITO, AS. M. O. Modificação da superfície do resíduo de casca de laranja para adsorção de corantes. **Anais Seminário de Iniciação Científica, Bahia, 2016.**

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258p.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G. MILAN, P.; LOPES, F. F.; KALAKI, R. **O Retrato da Citricultura Brasileira.** 1. Ed., v.1, 2010.

NEVES, M.F. e MARIANO, K.M. **Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: Impactos das Zonas de Livre Comércio: Cadeia Citrus.** Campinas, 2002. Disponível em: Arquivo capturado em 20/10/ 2004.

PAGANETTO, G.O.; CAMPI, F.; VARANI K. Endocrine-disrupting agents on healthy human tissues. **Pharmacology Toxicology**, v-26, p. 24-29, 2000.

PARANYCHIANAKIS, N.V., SALGOT, M., SNYDER, S.A., ANGELAKIS, A.N. Water Reuse in EU States: Necessity for Uniform Criteria to Mitigate Human and Environmental Risks. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45:1409–1468, 2015.

- PEREIRA, F.V. **Remoção de íons de zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente.** 2008.113 f. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2008.
- PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes.** 2013. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- POLLARDS, S. J. T.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. A low cost adsorbent from spent bleaching earth in the selection of an activation procedure. **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology**, v. 50, p. 265-275, 1991.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal Hazard Mater.** v. 177, n. 70, 2010.
- RAJASULOCHANA, P., PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water—A comprehensive review. **Resource Efficient Technol**, v. 2, p. 175–184, 2016.
- RAO, L., Prabhakar, G. Removal of heavy metals by biosorption-an overall review. **Journal International of Engineering Studies**, v. 2, p. 17–22. 2011.
- RAPÔSO, A. **Modelo de Sistema de Produto-Serviço para Estofado Personalizado: sustentabilidade ambiental e inovação em modelo de negócio para estofadora do APL de Móveis do Agreste.** Alagoas, 2014. 430 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da UFBA, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- RAYMUNDO, A. S. **Avaliação do bagaço de cana, palha de café e casca de banana como adsorventes naturais no tratamento de efluentes têxteis.** VI Simpósio de Engenharia Ambiental, Serra Negra, SP, 2008.
- REGITANO JB. **Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente.** Simpósio sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo, p.40-50, 2002.
- REIS, M. O.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. **Adsorventes produzidos com resíduos do beneficiamento do Café.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2005.
- RIBEIRO, M. V. (2011). **Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público,** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG.
- RODOLFO, A.JR.; MEI, L.H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, v.19, n.1, p.1-9, 2009.
- RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu.** Rio de Janeiro, 2004. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro Técnico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANCHES, L. A. H. **Reúso de água em Hospitais: O Caso do Hospital Santa Casa de Misericórdia de Itajubá**. Itajubá: UNIFEI, 2008. 204p.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes**. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SCHETTINO Jr., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n.7, p. 1663-1668, 2007.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. Engenho de Dentro: Synergia. 2010, 572 p.

SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, Departamento de Análise de Situação em Saúde; **Saúde Brasil 2007: Uma análise da situação da saúde**. Ministério da Saúde: Brasília, p. 641 e 677, 2007.

SERRANO, S.; BRAUN, J.; TRASANDE, L.; DILLS, R.; SATHYANARAYANA, S. Phthalates and diet: a review of the food monitoring and epidemiology data. **Environmental Health**, v. 13, n. 1, p. 43, 2014.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaula da Bananeira (Musa sp)**. Caderno de Pesquisa de São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, J. C. (2010) **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo**. Rio de Janeiro, 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, V. 15, n. 1. p. 43-50, 2013.

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**, v. 02, n. 1, p. 27-32, 2007.

SOARES, Álvaro Guedes. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 154 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil.

SOUZA, C.R. e MESQUITA, P.L. **Interferência de condições operacionais sobre a regeneração do carvão de osso bovino empregado como adsorvente para a remoção de compostos orgânicos residuais na etapa de polimento de efluente da indústria do petróleo**. In: XIV Congresso de Produção Científica e Acadêmica. Universidade Federal de São João del-Rei. Anais. Ouro Branco, MG. 03 a 07 de outubro de 2016.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja *in natura* e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

- STAPLES, C. A.; Parkerton, T. F.; Peterson, D. R. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. **Chemosphere**, v. 40, n. 885, 2000.
- STROLER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; NEHEMIAS, C. P. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **Exacta**. v. 5, n. 1, p. 27-37. 2012.
- TADIOTO, J. V.; MASSOCATO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Uso da casca e do bagaço de laranja como bioadsorvente de chumbo. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) v. 1, 2010.
- TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, v. 4, p. 25-31. 2003.
- VON SPERLING, M. (2005). **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos - Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**; vol. 1. Belo Horizonte: DESAUFMG, 452p.
- WAN NGHAI, W. S.; LIANG, K. H. Adsorption of Gold(III) Ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl Chitosan: Equilibrium studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 40, p. 1411-1414, 1999.
- WANG, J.; BO, L.; LI, L.; WANG, D.; CHEN, G.; CHRISTIE, P.; TENG, Y. Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns. **Science of the Total Environment**, p.113–119, 2014.
- WORCH, E. (2012) **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 332p.
- WWAP - United Nations World Water Assessment Programme (2016). **The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs**. Paris, UNESCO.
- XAVIER, F. D. **Produção biotecnológica de xilitol a partir da fração hemicelulósica da fibra de sisal**. 2016. (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, Brasil.
- XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. (2013). **Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system**. **Journal of Zhejiang**. University, Nanjing, 155-176.
- ZERMIANI, J. P.; VIELMO, A. S. L.; TOMÉ, T. M.; QUADROS, D. P. C.; HENNIG, E. L. **Uso do resíduo de laranja como material adsorvente no tratamento de efluente têxtil**. Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar, Santa Catarina, 2017.
- ZONATO, R.; BOINA-FREIRE R.; RIBEIRO, V. **Utilização de bagaço de laranja como adsorvente alternativo para remoção de cor de águas residuais**. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2018.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA

E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO FTÁLICO EM ÁGUA

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE PROVENIENTE DO BAGAÇO DA LARANJA

E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO FTÁLICO EM ÁGUA

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br