



doi: 10.19177/rgsa.v6e22017368-384

USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA DESCONTAMINAÇÃO AQUÁTICA: ESTUDO CINÉTICO DO BIOCARVÃO DA CASCA DE LARANJA

Amanda Alves Domingos Maia¹
Pedro Luís de Lucca Gattás²
Leandro Cardoso de Moraes³

RESUMO

A possibilidade do uso das cascas de laranja, resíduo agroindustrial da produção do suco da fruta, como possível material adsorvente do contaminante altamente tóxico, o Benzeno, para a descontaminação aquática, foi investigada. O melhor potencial de descontaminação foi observado no carvão de 450°C, pois a sua adsorção apresentou a melhor taxa de sorção quando comparada as temperaturas de 250 °C e 350°C, com uma média de 65% de retirada do contaminante. A adsorção do Benzeno pelos diferentes carvões ajustou-se melhor a isoterma de Lagmuir quando comparada a de Freundlich, tendo apresentado coeficientes de relação próximos de 1. Esses resultados sugerem que este produto possui potencial de aplicação para a remoção desse contaminante orgânico de aquíferos.

Palavras-chave: Resíduos Industriais, Descontaminação Aquática; Biomassa, Pirólise, Isotermas.

¹ Doutoranda em Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP campus de Sorocaba. E-mail: aadmaia@yahoo.com.br

² Engenheiro Ambiental, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP campus de Sorocaba. E-mail: gattas@gmail.com

³ Professor Doutor, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP campus de Sorocaba .E-mail: leandro@sorocaba.unesp.br

1 INTRODUÇÃO

Recentes estudos têm mostrado um aumento significativo de contaminação ambiental decorrente da quantidade e disposição inadequada de resíduos, os quais vêm causando sérios problemas ambientais em organismos vivos e seres humanos. Um dos maiores causadores são as indústrias que produzem efluentes de constituições diferentes umas das outras, com variados tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos (FIGUEIREDO et al., 2005; SORJA et al., 2005; NAMASIVAYAM e SUMITHRA, 2005; ABDELWAHAB et al., 2006; EL-SIKAILY et al., 2006; NOROOZI et al., 2007).

As indústrias petroquímicas têm produção de alcatrão e carvão, apresentando em seus processos e em seus efluentes grandes concentrações de hidrocarbonetos aromáticos e fenol (VIRARAGHAVAN e ALFARO, 1998). Devido ao seu alto efeito poluidor, pesquisadores têm buscado alternativas para minimizar os impactos de substâncias tóxicas como o benzeno (RIVERA-JIMENEZ et al., 2011).

Vários métodos são testados para remoção deste contaminante, como membranas (ROHRICHT et al., 2009) e polímeros (FRIMMEL et al., 2002; ROBBERSON et al., 2006), mas que são altamente dependentes das condições experimentais e apresentam um alto custo de fabricação e implantação, restringindo assim seus usos. Estudos atuais têm demonstrado que o uso do biocarvão ativado na sorção de poluentes orgânicos tem apresentado resultados satisfatórios (AYRANCI e DUMAN, 2006; Yu et al. 2008).

Dessa forma, o interesse na produção de materiais adsorventes alternativos está cada vez mais evidenciado. Das inúmeras matérias-primas utilizadas destaca-se os resíduos agrícolas, caracterizados pelas cascas de frutas (AJMAL et al., 2003; ANOOP KRISHNAN, SREEJALEKSHMI e BAIJU, 2011; BISHNOI et al., 2004; CHONG, CHIA; AHMAD, 2013; FENG et al., 2011; Liu; Sun; Li, 2010; Santos et al., 2011; Souza et al., 2012; Vieira et al., 2011; YAO; QI; WANG, 2010)

O principal segmento do PIB brasileiro é caracterizado pela fruticultura, sendo a produção da Laranja Pera (*Citrus sinensis*) o maior produto produzido no país. Seu cultivo está presente em todos os estados brasileiros, com mais de 800 mil hectares de plantação em todo o país. Em São Paulo, segundo dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2013) a safra 2011 / 2012 da laranja teve um aumento de

19,5% em relação ao ano agrícola anterior. O país detém na atualidade mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, e exporta 98% de sua produção. (NEVES, et al., 2010).

Em consequência disso, o país é também o maior gerador de resíduo do fruto chegando a 25.000 toneladas por dia, proveniente em sua grande maioria do processo de fabricação de seu suco, acarretando as mais variadas adversidades ao meio ambiente devido a elevada carga descartada inadequadamente (IBGE, 2010).

Mediante a preocupação de minimizar os problemas ambientais, este artigo objetivou o estudo cinético do biocarvão proveniente da casca da laranja, que se apresenta como uma fonte renovável e de baixo custo podendo ser considerada uma alternativa sustentável para a produção de um produto adsorvente no processo de sorção de benzeno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

a. Produção de Biocarvão da Casca da Laranja

As cascas de Laranja Pêra – *Citrus sinensis* – foram obtidas em lojas alimentícias, indústrias produtoras de suco ou pomares e foram secas em estufa a 110 °C até peso constante. Posteriormente, as cascas secas foram trituradas em Moinho Wiley MA048-MARCONI e peneiradas em peneiras SOLOTEST ABNT NBR 200# (mesh). O pó resultante foi então pirolisado em forno Mufla Quimis Q318S21 em diferentes temperaturas, 250°C, 350°C e 450°C.

b. Preparo das soluções

Em balões de 250 mL adicionou-se o volume necessário de benzeno, com o auxílio das micropipetas, de modo a obter as seguintes concentrações em mL/1000mL⁻¹: 0,0571; 0,1142; 0,1713 e 0,2284.

c. Ensaio de adsorção

Para análise da concentração das soluções nos ensaios de adsorção, utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-visível (UV-VIS), adotando-se 252nm como o comprimento de onda (λ) de máxima absorbância do benzeno, valor encontrado por varredura através de um espectrofotômetro Varian Cary 100 e muito próximo do encontrado na literatura. Fez-se a leitura em espectrofotômetro FEMTO 700 plus para cada uma das soluções até que fossem obtidos valores de

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 6, n. 2, p. 368 - 384, jul./set. 2017.

absorbância em função do tempo para 24, 48, 72 e 96 horas. O experimento foi reproduzido para os biocarvões de 250°C, 350°C e 450°C.

d. Isotermas de Adsorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich são as relações mais utilizadas para descrever a adsorção de gases em sólidos e na descrição do equilíbrio da adsorção de poluente presente na água ou em águas residuais (GEADA, 2006). A quantidade de benzeno adsorvida na fase de equilíbrio, Q_e (mg/g), foi calculada usando a equação:

$$Q_e = \frac{Q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (1)$$

Onde C_o and C_e (mg/L) são concentrações de benzeno na fase inicial e de equilíbrio, respectivamente. Enquanto V (L) é o volume da solução de benzeno e W (gramas) é a massa de adsorvente.

A capacidade de adsorção e intensidade foi calculada pelas isotermas de Freundlich (1906) e Langmuir (1918). O modelo isotérmico de Langmuir é expresso pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (2)$$

Onde Q_e é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); Q_m é capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg.g^{-1}), K_1 é a constante de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (mg^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

A sua forma linearizada, é expressa pela Equação:

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_1 Q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

O modelo isotérmico de Freundlich é representado pela equação:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) ; C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1}) e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

A sua forma linearizada, é expressa pela Equação:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (5)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

a. Caracterização do Biocarvão

A área superficial é um parâmetro importante a ser determinado no estudo da capacidade de adsorção do biocarvão. A área superficial (BET) (m^2/g) foi calculada utilizando o BET ASAP 2000. O biocarvão pirolisado a temperaturas de 250°C , 350°C e 450°C apresentaram áreas superficiais de 0,280, 0,279 e 0,410 m^2/g , respectivamente. O biocarvão de 450°C apresentou a maior área de superfície. Este biocarvão também apresentou a melhor sorção, atingindo 78,51%.

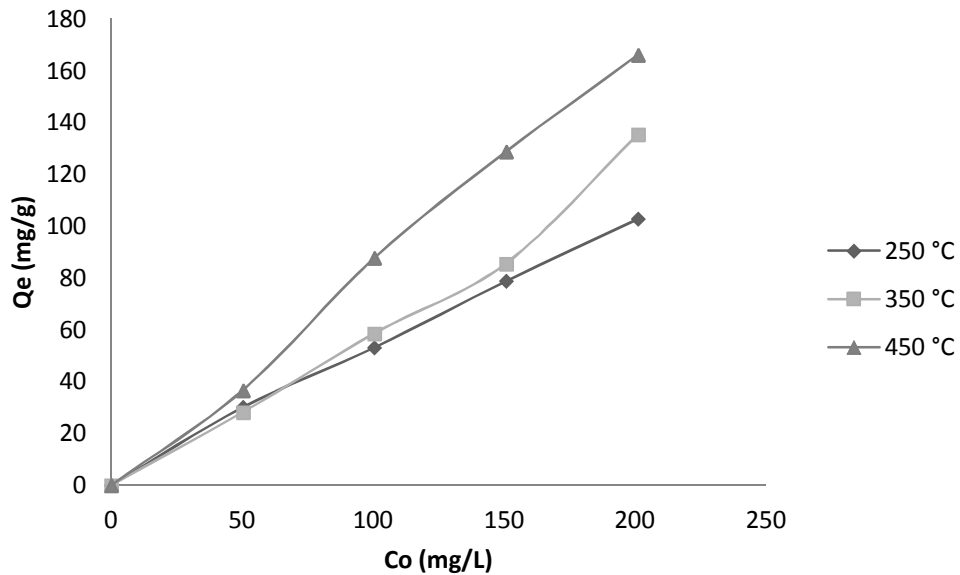
b. Porcentagem de perda de massa

Determinou-se inicialmente a porcentagem de perda de massa das amostras de casca de laranja quando submetidas à pirólise comparativamente ao pó seco, de 250°C , 350°C e 450°C , sendo estes, respectivamente, 46,53%, 61,89% e 77,09%.

c. Efeitos da Concentração Inicial

A concentração inicial do Benzeno variou entre 50,24-200,99 mg.L^{-1} e verificou-se que a quantidade adsorvida de benzeno pelos diferentes tipos de biocarvões aumentou conforme a concentração inicial também aumentava, sendo assim, tem-se que o biocarvão de 450°C apresentou os melhores resultados (Figura 1).

Figura 1: Efeito da concentração inicial na adsorção do pelo biocarvão da casca da laranja.

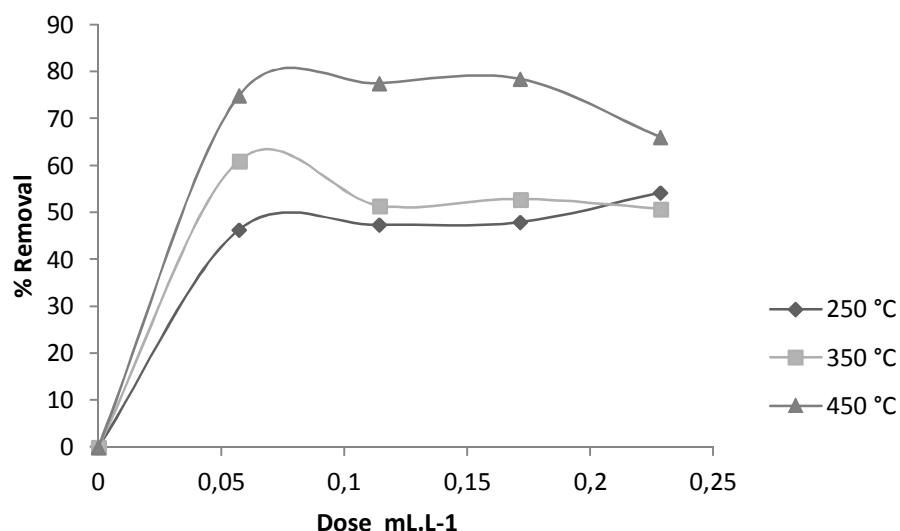


Isso pode ser explicado devido à alta área superficial do biocarvão de 450°C e assim, assim, uma maior capacidade de adsorção, de acordo com a hipótese de Langmuir (CONV et al. 1992).

3.2. Ensaio de adsorção

A porcentagem de remoção do benzeno pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Porcentagem de remoção do benzeno.



O trabalho permitiu observar que o biocarvão de 450°C apresentou melhor condição de sorção quando comparado aos biocarvões de 350°C e 250°C. Isso ocorre, pois durante a pirólise a perda de massa que o biocarvão de 450°C apresentou em relação ao pó de casca de laranja foi superior aos valores verificados para os biocarvões de 350°C e 250°C.

Tabela 1: Efeito da concentração de benzeno na adsorção por biocarvão 250°C de casca de laranja ao longo do tempo.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (horas)			
	24	48	72	96
50.24	31.16%	40.25%	43.72%	46.32%
100.49	30.76%	41.42%	43.78%	47.33%
150.74	33.05%	42.14%	47.10%	47.93%
200.99	32.20%	44.06%	47.45%	54.23%

Tabela 2: Efeito da concentração de benzeno na adsorção por biocarvão 350°C de casca de laranja ao longo do tempo.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (horas)			
	24	48	72	96
50.24	48.05%	52.38%	54.97%	61.03%
100.49	37.86%	42.60%	47.33%	51.47%
150.74	42.14%	44.62%	47.93%	52.89%
200.99	42.37%	49.15%	50.84%	50.84%

Tabela 3: Efeito da concentração de benzeno na adsorção por biocarvão 250°C de casca de laranja ao longo do tempo.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Tempo (horas)			
	24	48	72	96

50.24	51.51%	63.20%	73.59%	74.89%
100.49	52.07%	66.27%	73.37%	77.51%
150.74	52.06%	66.11%	71.07%	78.51%
200.99	45.76%	59.32%	64.40%	66.10%

Portanto, o biocarvão obtido através da casca da laranja, quando pirolisado a uma temperatura mais alta, ficou mais reativo. Porém há de se considerar que a pirólise em temperaturas muito altas pode fazer com que o pó de casca de laranja se transforme em cinzas, anulando as propriedades adsorvedoras do carvão. Em vista disso a pirólise a 450°C mostrou-se adequada.

A maior parte da adsorção de benzeno ocorreu durante as primeiras 24 horas, sendo este comportamento verificado para os três biocarvões. O biocarvão de 450°C apresentou taxa média de adsorção em torno de 50% para as primeiras 24 horas.

O fenômeno do aumento em porcentagem na remoção do benzeno com o aumento da concentração de adsorvente foi devido a disponibilidade de área superficial para adsorver os solutos. No entanto, observou-se uma lenta remoção após a concentração ótima, podendo ser atribuído a um equilíbrio entre o material adsorvente e o contaminante e as condições de operação (BANDYOPADHYAY e BISWAS, 1998). Este efeito denominado como "efeito de concentração de sólidos", superlotação de partículas, por Mehrotra et al., (1999).

d. Isotermas de Adsorção

A montagem das isotermas de Langmuir e de Freundlich para os sistemas estudados são mostrado nas Figuras 3 e 4 e na Tabela 4.

Figura 3: Modelo da Isoterma de Langmuir para diferentes concentrações de benzeno adsorvido pelos biocarvões de casca de laranja.

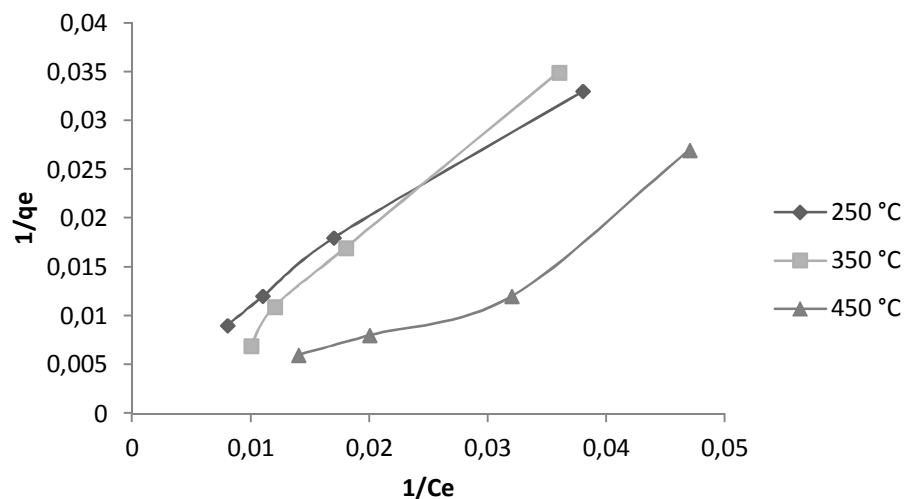


Figura 4: Modelo da Isoterma de Freundlich para diferentes concentrações de benzeno adsorvido pelo biocarvões de casca de laranja.

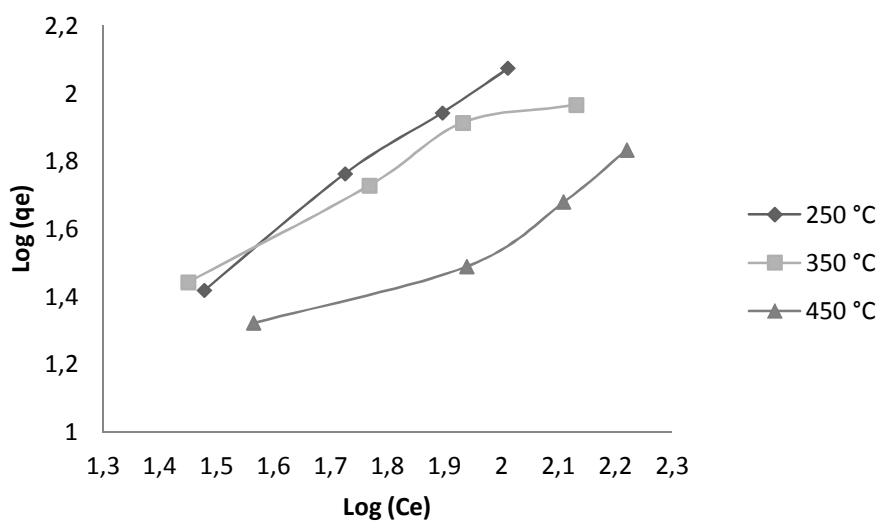


Tabela 4: Constantes isotérmicas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação de regressão para a adsorção de benzeno por biocarvões de casca de laranja.

Adsorbate	Langmuir isotherm model				Freundlich isotherm model		
	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R_L	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n_F	R^2
250°C	0.0043	294.11	0.441	0.9940	2.0801	1.23	0.9953
350°C	0.0022	434.78	0.5111	0.9951	1.9107	0.8387	0.9612
450°C	0.0071	222.22	0.390	0.9283	1.0060	0.8078	0.9283

Observa-se valores de R^2 muito próximos de 1, principalmente para o carvão de 250°C. Nesse sentido os dados referentes a este tipo de carvão estão mais bem ajustados que os demais. Para o carvão de 450°C os valores de R^2 estão um pouco abaixo do ideal, porém ainda é válido para fins comparativos.

Analisando os valores referentes ao modelo de Langmuir é possível observar que todos eles apresentam fator de separação R_L , que é um parâmetro adimensional que permite prever a viabilidade do processo, num intervalo entre 0 e 1. Isso indica que em todos os casos os processos de adsorção para este tipo de carvão são favoráveis.

O parâmetro K_a indica a força de interação entre o carvão ativado e o benzeno. De acordo com os valores observados, o carvão de 450°C é o que apresenta maior poder de adsorção. Essa constatação está de acordo com os valores medidos no UV-VIS, onde ocorre maior adsorção das soluções de benzeno por esse carvão.

No modelo de isoterma de Freundlich o parâmetro n_f está relacionado a intensidade da interação do carvão ativado com o benzeno. Como o fator $1/n_f$ mensura o desvio da linearização de adsorção, verificamos que para as soluções contendo carvão ativado de 350°C e 450°C o valor de n_f é inferior a 1, indicando que o processo de adsorção é favoravelmente químico. Já para as soluções contendo carvão a 250°C o valor de n_f é superior a 1, indicando que o processo de adsorção é favoravelmente físico.

Dos modelos estudados a isoterma de Langmuir mostrou-se mais adequada levando-se em conta valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação R^2 e valores dentro do intervalo de 0 e 1 para o fator de separação R_L .

e. Cinética de Adsorção

O benzeno adsorvido pelos biocarvões de 250, 350 e 450°C são mostrados

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 6, n. 2, p. 368 - 384, jul./set. 2017.

nas Figuras 5, 6 e 7 e seus coeficientes de relação podem ser observados na Tabela 5. A maior quantidade de benzeno foi adsorvida pelo biocarvão durante as primeiras 24 horas de teste. Com o passar do tempo, a sorção de benzeno também aumentou.

Figura 5: Modelo Cinético da Adsorção do Benzeno por biocarvão de 250°C de casca de laranja.

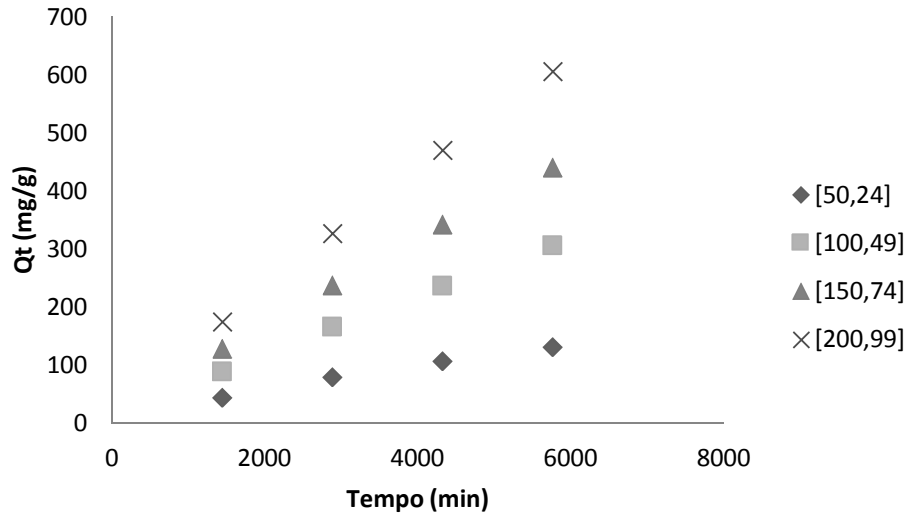
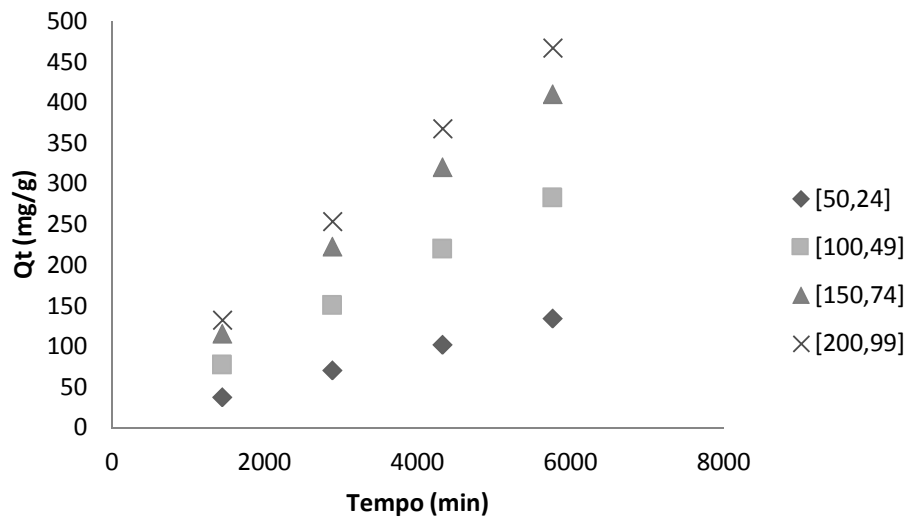


Figura 6: Modelo Cinético da Adsorção do Benzeno por biocarvão de 350°C de casca de laranja.



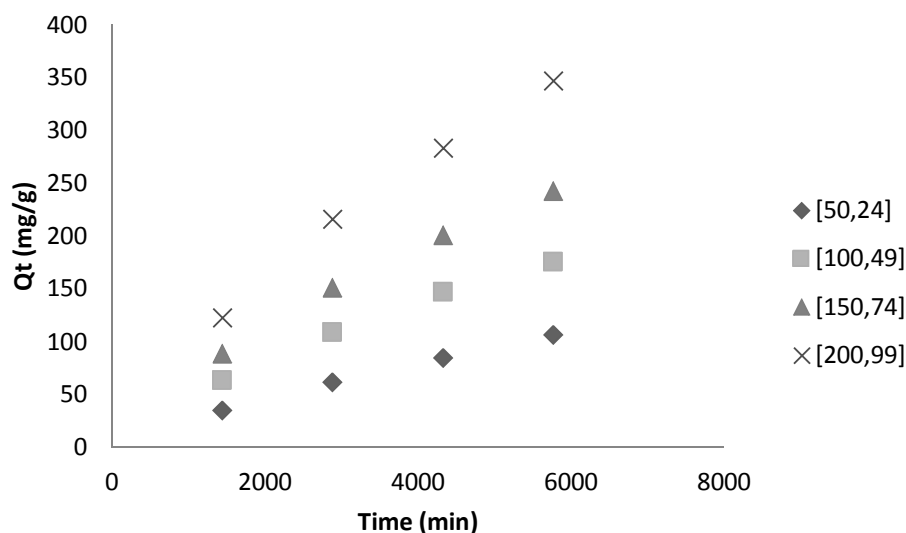


Figura 7. Modelo Cinético da Adsorção do Benzeno por biocarvão de 450°C de casca de laranja.

Tabela 5: Coeficiente de Relação de Adsorção do Benzeno por biocarvões de casca de laranja

Concentração mg.L ⁻¹	Temperaturas dos Biocarvões de Casca de Laranja		
	250 R ²	350 R ²	450 R ²
50.24	0.9994	0.9999	0.9982
100.49	0.9994	0.9988	0.9903
150.74	0.9994	0.9986	0.9916
200.99	0.9903	0.998	0.9911

Os modelos cinéticos foram utilizados para investigar a cinética de adsorção em benzeno pelos biocarvões de casca de laranja foram pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e a pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) e suas formas linearizadas estão representadas nas equações (6) e (7), respectivamente.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (7)$$

Onde k_1 (1/min) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e k_2 (g/mg.min) é constante de velocidade da pseudo-segunda-ordem.

A comparação entre o tempo experimental e o valor teórico calculado pela pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem para as diferentes concentrações utilizadas são mostradas na Figura 8 e 9.

Figura 8: Modelo cinético da Adsorção do Benzeno calculado pela Pseudo-primeira-ordem.

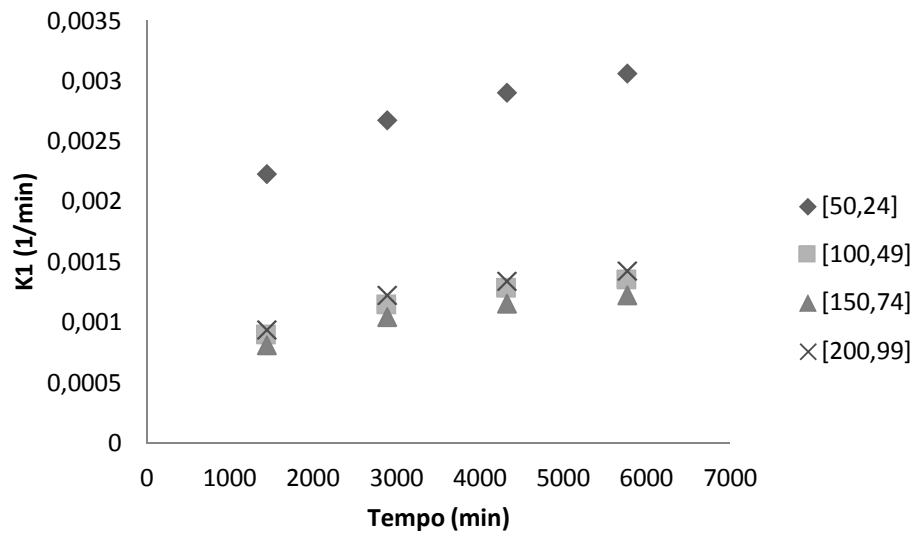
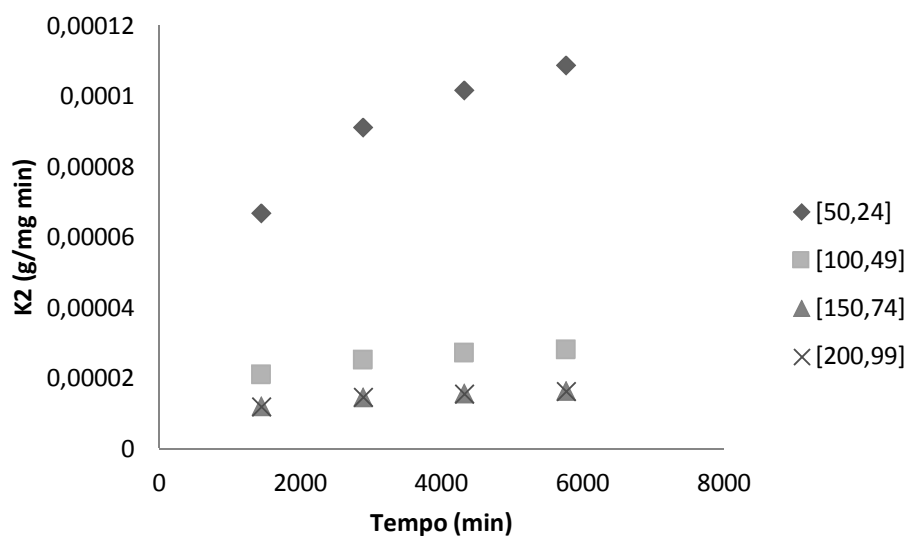


Figura 9: Modelo cinético da Adsorção do Benzeno calculado pela Pseudo-segunda-ordem.



Os dados experimentais de pseudo-primeira-ordem mostrou os melhores resultados. Isto é confirmado pelos maiores coeficientes de correlação (R^2) calculados pelo modelo de pseudo-segunda-ordem observados na Tabela 6. Isto sugere que o fator limitante para a adsorção de benzeno pelo biocarvão de casca de laranja é físico.

Tabela 6: Constantes do modelo de regressão e coeficientes de correlação para a adsorção de benzeno em biocarvões de casca de laranja

Concentrações mg.L ⁻¹	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem	
	K ₁ (1/min)	R ²	K ₂ (mg/g)	R ²
50.24	0.0027	0.9988	0.000092	0.9928
100.49	0.0046	0.9951	0.000025	0.9901
150.74	0.0042	0.995	0.000059	0.9896
200.99	0.0049	0.9915	0.000014	0.9809

4 CONCLUSÕES

O experimento mostrou também que o biocarvão pirolisado a 450°C possui maior capacidade de adsorção quando comparado aos biocarvões pirolisados à 350°C e 250°C. A solução mais concentrada de benzeno, não foi suficiente para saturar o poder de adsorção deste biocarvão, indicando assim o seu grande potencial.

Dessa forma, o biocarvão feito a partir da casca de laranja pode se tornar uma alternativa economicamente viável e ambientalmente correta para o Brasil, tendo em vista que o país é o maior produtor mundial de suco de laranja e gera grande quantidade de resíduos neste processo.

USING INDUSTRIAL WASTE IN WATER DECONTAMINATION: KINETIC STUDY OF BIOCHAR OF ORANGE PEEL

ABSTRACT

In the present study the possibility of using orange peels, agroindustrial residue of the production of fruit juice, as a possible sorbent of the contaminant monoaromatic

extremely toxic benzene was investigated. The adsorption of benzene onto activated carbons from orange peels was studied in relation to the initial benzene concentration, contact time and sorbent dose. Adsorption kinetics and equilibrium adsorption isotherm were fitted by pseudo first and second orders kinetic model and Langmuir and Freundlich isotherms, respectively. The activated carbon from orange peel pyrolyzed at 450°C showed the best rate of sorption compared to the pyrolyzed activated carbons at temperatures 250°C and 350°C, with approximately 78% removal of the contaminant. The adsorption of benzene by different activated carbons was better adjusted to the Langmuir isotherm compared to Freundlich, presented coefficients ratio close to 1. These results suggest that this product has potential application for removal of the organic contaminants in aqueous solution.

Keywords: Industrial waste; Water Decontamination; Biomass; Pyrolysis; Isotherms.

REFERENCIAS

AJMAL, M. et al., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 86, n. 2, p. 147-149.

ANOOP KRISHNAN, K.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S., 2011. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 22, p. 10239-10247.

AYRANCI, E.; DUMAN, O., 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *Journal of Hazardous Materials*, vol.136, p.542.

BISHNOI, N. et al., 2004. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, v. 91, n. 3, p. 305-307.

CHONG, H CHIA, P.; AHMAD, M., 2013. The adsorption of heavy metal by Bornean oil palm shell and its potential application as constructed wetland media. *Bioresource Technology*, v. 130, p. 181-186.

CONVERTI, M., BORGI, M., FERRAILOLO, G., 1992. Fly ash as sorbent for COD and suspended solid abatement from industrial waste waters. *Chem.Biochem. Eng.* 16, 195–200.

COSTA, A. S.; ROMAO, L. P. C.; ARAUJO, B. R.; LUCAS, S. C. O.; MACIEL, S. T. A.; WISNIEWSKI, A.; ALEXANDRE, M. R, 2012. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresour.Technol.*, 105, 31–39.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 6, n. 2, p. 368 - 384, jul./set. 2017.

FENG, N. et al., 2011 Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 49-54.

FREUNDLICH, H.M.F., 1906. Uber die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57, 385–470.

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

HINDARSO, H.; ISMADJI, S.; WICAKSAMA, F.; MUDJIJATI; INDRASWATI, N., 2001. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 788–791.

HO, Y.S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, 2010. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/mapa_site.php

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. Publicado 07/02/2013. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12563>

LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24, 1–39.

LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B., 2010. Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 81, p. 335-339.

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

ROBBERSON, K.A.; WAGHE, A.B.; SABATINI, D.A.; BUTLER, E.C., 2006. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere*, vol,63, p.934.

ROHRICHT, M.; KRISAM, J.; WEISE, U.; KRAUS, U.R.; DURING, R.A., 2009. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *Clean, Soil, Air and Water*, vol.37, p.638.

SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C., 2011. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. *Water, Air, and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 216, n. 1/4, p. 351-359.

SORJA, C.; SIRSHENDU, D.; SUNANDO, D.; JAYANTA, K.B., 2005. Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. *Chemosphere*, vol. 58, p.1079-1086.

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

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

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

YU, F.; WU, Y.; LI, X.; MA, J., 2012. Kinetic and Thermodynamic Studies of Toluene, Ethylbenzene, and m-Xylene Adsorption from Aqueous Solutions onto KOH-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes. *J Agric Food Chem* 60:12245-12253.