

IV-031 - CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DAS FIBRAS DA CASCA DA LARANJA COMO BIORSORVENTE NA RECUPERAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR DERRAMAMENTO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO

Tatiana Martinez Moreira⁽¹⁾

Mestranda em Ciências no Programa em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Tecnóloga em Hidráulica e Saneamento Ambiental pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo; Técnica Química e Ambiental pela Escola Técnica Getúlio Vargas.

Emília Satoshi Miyamaru Seo⁽²⁾

Doutora e Mestre em Ciências no Programa em Tecnologia Nuclear pela Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Engenheira Química pela Fundação Armando Álvares Penteado, FAAP; Professora titular do Centro Universitário SENAC e Pesquisadora da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/SP.

Endereço^(1,2): IPEN – Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo – SP – Brasil – CEP: 05508-000 – Tel: +55(11) 3133-9240 – E-mail: tmartinez.moreira@gmail.com.

RESUMO

Com base no desenvolvimento sustentável, este trabalho, visou buscar materiais tecnológicos com enfoque na reciclagem, onde se destacam as fibras vegetais, como as da laranja, que possuem baixo custo e impacto ao meio ambiente, com boa eficiência quando utilizadas para o processo de bio-sorção. Este método vem sendo utilizado como um recurso para redução de problemas ambientais causados por contaminação em corpos hídricos, como córregos e rios urbanos, por derramamento de substâncias tóxicas, minimizando assim os impactos dos ecossistemas aquáticos, bem como a contaminação do solo. A preparação destas fibras foi feita por meio de tratamentos físicos e químicos, tais como: lavagem, secagem, moagem, mercerização (tratamento químico com agente alcalino que ataca a superfície da fibra, melhorando suas características de sorção), classificação granulométrica e caracterização. Esses procedimentos geraram um material que pôde ser empregado como um bio-sorvente. Como contaminantes, foram utilizados derivados do petróleo, tais como a gasolina e o óleo diesel. Na caracterização foram utilizadas técnicas de: Picnometria, Termogravimetria, Análise Elementar, Microscopia Eletrônica, Fluorescência de Raios X, Teor de Umidade e Cinzas, Retenção de água, Hidrofobicidade e Flutuabilidade. Para os ensaios práticos foram mensuradas a sorção de contaminantes tanto em sistema seco, onde os contaminantes estão em contato direto com os bio-sorventes, quanto aquoso, simulando um derramamento de óleo diesel e gasolina em um corpo hídrico. Os resultados demonstraram que o bio-sorvente testado possui boa capacidade sorção nos dois sistemas testados. Portanto, dada a sua origem renovável e de baixo custo, este material se mostrou eficiente para a finalidade proposta.

PALAVRAS-CHAVE: Bio-sorventes, fibras vegetais, descontaminação, saneamento ambiental, recursos hídricos.

INTRODUÇÃO

A bio-sorção vem sendo utilizada como uma alternativa para a solução de problemas ambientais na remoção de contaminantes presentes em corpos hídricos, consequentemente minimizando os impactos dos ecossistemas aquáticos, bem como a contaminação do solo.

As principais características desejadas para bio-sorventes são alta seletividade do soluto na superfície, boa capacidade de retenção e tempo de vida dos mesmos. No processo bio-sorção adotado nas últimas décadas vem sendo utilizada as fibras vegetais por serem: econômicas, abundantes na natureza, biodegradáveis, possuem baixa densidade, não serem prejudiciais à saúde humana e haver possibilidade de incremento na economia agrícola (ACHEER, 2002).

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores mundiais de laranjas. O bagaço de laranja in natura é um subproduto que, após a extração do suco, é abundante. Apesar do suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos, com valor comercial são obtidos durante o seu processo de fabricação, como ração animal, porém ainda há sobra desse material que é descartado (STROHER et al., 2012).

Neste sentido, a busca por novos materiais a base de carbono, biológicos, de baixo impacto ambiental e baixo custo vem sendo realizada por vários pesquisadores (POLLARD et al., 1992; HORSFALL et al., 2006; ARAVINDHAN et al., 2009). E a utilização de resíduos das cascas de laranja tem se destacado para o estudo da biossorção de metais como chumbo e resíduos de óleos, devido a seu baixo valor econômico e a característica de ser um produto renovável (SOUZA et al., 2010).

Esta pesquisa tem como objetivo a avaliação e caracterização de biossorbentes da casca da laranja para remoção de derivados do petróleo, tais como óleo diesel e a gasolina, em contaminação de corpos hídricos como rios e córregos urbanos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de laranja foram coletadas, higienizadas e secas em estufa a temperatura de 70°C. Foi realizado o processo de mercerização nas cascas secas, que consiste em um tratamento superficial com ataque químico, utilizando uma solução de hidróxido de sódio, sob agitação, em concentração de 3 a 4% em massa, de 2 a 3 horas; em seguida a neutralização com solução de ácido acético, sob agitação, de 2 a 3% em volume por 1 hora. Esse material foi seco em estufa a temperatura de 70°C, por aproximadamente 72 horas e posteriormente triturado em moinho de facas, para as granulometrias que variaram de <0,25 a 0,84 mm (figura 1).



Figura 1: (a) cascas das laranjas secas (b) fibras das laranjas processadas.

Durante o processo de mercerização, o material expande-se e as cadeias de polissacarídeos são rearranjadas, a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta sorção devido a mercerização aumentar a área de superfície específica das fibras, fazendo com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose tornem-se mais facilmente acessíveis (GURGEL, 2007).

Os biossorbentes foram caracterizados por: picnometria a gás hélio, termogravimetria, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura, teor de umidade, retenção de água pela biomassa seca, hidrofobicidade, fluotabilidade, teor de cinzas, fluorescência de raios x por energia dispersiva e classificação granulométrica.

Nos ensaios de biossorção, foram utilizados como contaminantes o óleo diesel e a gasolina, sendo abordadas condições em sistema seco, onde os contaminantes estão em contato direto com os biossorbentes, em ausência de água e também sistema aquoso, simulando derramamento em um corpo hídrico, onde o óleo, mesmo em contato com a água, está separado da mesma por uma interface nítida, sendo neste caso, com sistema estático e dinâmico. Foram estabelecidos períodos distintos para verificação da eficiência do tratamento.

Os ensaios foram realizados na Universidade de São Paulo, pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, nos Centros de Pesquisa de Ciência dos Materiais, Combustível Nuclear e Química e Meio Ambiente, seguindo metodologia adaptada de ANNUNCIADO (2005), OLIVEIRA (2010) e RIBEIRO (2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biossorventes foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, os resultados são apresentados nas tabelas e figuras a seguir.

Os ensaios para determinação do teor de umidade realizados, demonstram que as fibras absorveram pouca porcentagem de umidade do ambiente, principalmente pelo fato de estarem corretamente estocadas em recipientes fechados, fator importante para o armazenamento desses materiais, podendo ter durabilidade elevada na sua conservação, se mantidos em embalagens e locais apropriados (tabela 1).

Os biossorventes apresentam baixa hidrofobicidade, ou seja, suas fibras tendem a absorver água além dos contaminantes, isso ocorre devido à alta porosidade do material. Já a fluutuabilidade diz respeito ao comportamento do biossorvente em condições estáticas e dinâmicas, ou seja, a verificação do comportamento do material parado e sob agitação, simulando o movimento de ondas em um meio líquido (RIBEIRO, 2000). Onde o biossorvente apresentou cerca de 25% de fluutuabilidade em sistema dinâmico e 33% em estático (tabela 1).

Em relação a densidade dos biossorventes, o resultado demonstra que está dentro dos parâmetros para fibras vegetais, que gira em torno de 1,2 a 1,6g/cm³. Já o teor de cinzas está relacionado com a quantidade de matéria inorgânica presente nos biossorventes. As fibras de laranja apresentam elevada quantidade de cinzas, devido a contribuição importante de elementos como Cálcio, Potássio e Sódio, a concentração desses minerais presentes no solo, se acumulam na planta como um todo (tabela 1).

Tabela 1: Resultados da caracterização dos biossorventes da laranja.

| Teor de Umidade(%) | Hidrofobicidade (%) | Flutuabilidade (%) | | Densidade (g/cm ³) | Teor de Cinzas(%) |
|--------------------|---------------------|--------------------|----------|--------------------------------|-------------------|
| | | Estático | Dinâmico | | |
| 2,0 | 7,5 | 25,3 | 33,9 | 1,54(± 0,001) | 11,50 % |

Os testes de retenção de água pela biomassa seca, dizem respeito à capacidade do biossorvente reter água após ser misturado sob ação mecânica, seguida de escoamento, ou seja, a retenção de água por meios forçados. A tabela 2 demonstra os resultados de capacidade de retenção de água dos biossorventes, as fibras da laranja obtiveram aumento de cerca de 6 vezes a sua massa inicial, no período de 5 minutos.

Os resultados obtidos por este método e pelo da fluutuabilidade são diferentes pois as questões envolvidas, são distintas. No caso da fluutuabilidade os biossorventes foram dispostos sobre a superfície da água e o escoamento ocorreu por gravidade. Neste método o biossorvente foi misturado mecanicamente com a água, sendo forçado o escoamento para drenagem do excesso do líquido.

Tabela 2: Retenção de água dos biossorventes (g/g) por tempo determinado.

| Retenção de água (g/g) | 5 min | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 5,94 (±0,12) | 6,29 (±0,16) | 6,34 (±0,03) | 6,36 (±0,03) | 6,76 (±0,12) |

Os resultados da análise elementar do conteúdo de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, carbono e enxofre para as amostras dos biossorventes (tabela 3), demonstram as concentrações de H (0,62%), N (0,88%), O (48,4%), C (43,2%) e S (0,32%). Estes valores podem se alterar em função de algumas características, como a variedade de frutos, grau de maturação, tipo de solo e local de cultivo.

Tabela 3: Análise elementar dos biossorventes (% em massa).

| Análise elementar (%) | H (%) | N (%) | O (%) | C (%) | S (%) |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 0,62 (± 0,02) | 0,88 (± 0,02) | 48,4 (± 0,20) | 43,2 (± 0,10) | 0,32 (± 0,01) |

A análise quantitativa das cinzas dos bioadsorventes, foi determinada por Fluorescência de raios X, os resultados são apresentados na tabela 4. Os elementos encontrados em maior quantidade são o Sódio (Na), o Cálcio (Ca) e o Potássio (K), típicos de substâncias provindas do solo. Outros elementos como Fósforo (P), Ferro (Fe), e Enxofre (S), também estão presentes, porém em concentrações menores.

Tabela 4: Análise quantitativa dos elementos presentes nas cinzas dos bioissorventes.

| Elementos | Laranja (%) |
|-----------|-------------|
| Ca | 28,556 |
| Cu | 0,0750 |
| Fe | 0,1300 |
| K | 8,8150 |
| Na | 60,522 |
| P | 1,1560 |
| Rb | 0,0170 |
| S | 0,1990 |
| Sr | 0,3000 |
| Zn | 0,0750 |
| Zr | 0,1570 |

A curva de termogravimetria realizada nos bioissorventes, são apresentadas na figura 2, e demonstram temperatura de termo oxidação em torno de 200 a 250°C.

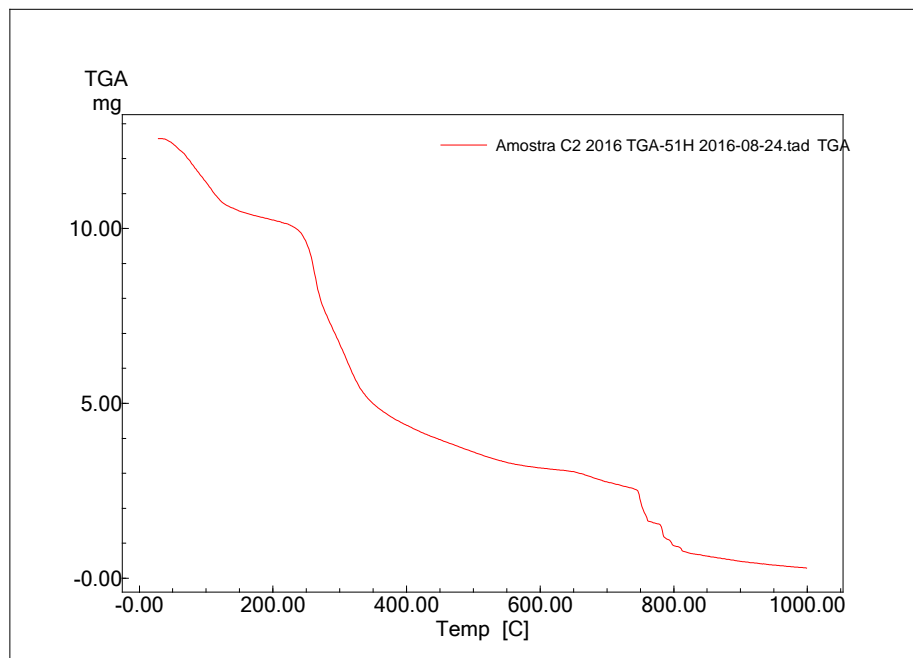


Figura 2: curva de termogravimetria.

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (figura 3) demonstram a morfologia do bioissorvente antes e depois do tratamento por mercerização. Observa-se a superfície dos grãos das fibras da laranja, sendo de A a D o material processado por mercerização e trituração, os grãos possuem formato arredondado, em granulometria que varia de <0,25 a 0,84mm e superfície porosa. As figuras E e F demonstram as fibras naturais da laranja, sem tratamento químico, a alta porosidade do material favorece no processo de sorção.

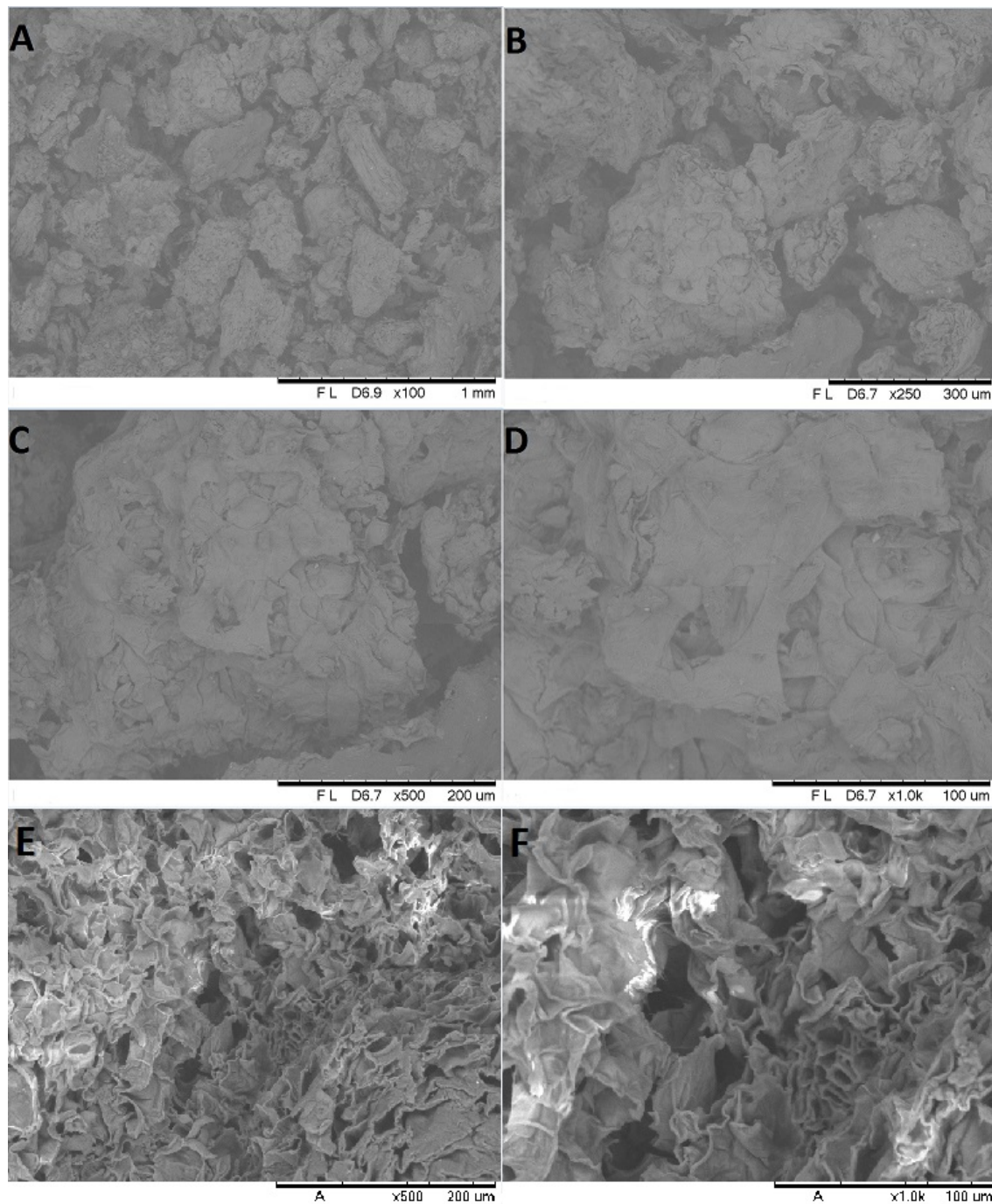


Figura 3: Microscopia da superfície do bioissorvente da laranja, sendo de A até D, após o tratamento por mercerização, com aumento de 100 vezes (a), 250(b), 500(c) e 1000(d) vezes; E e F a superfície natural da fibra, com aumento de 500(e) a 1000(f) vezes.

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina foram coletados na literatura, para os estudos das fibras da laranja foram encontradas concentrações que variaram entre 9 – 25% em celulose, 10 – 14% em hemicelulose e 0,8 – 4% em lignina (KIM et al., 2015; SÁNCHEZ et al., 2014; BENELLI, 2010).

Tabela 5: Teores de celulose, hemicelulose e ligninas dos bioissorventes (%).

| Bioissorventes | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
|----------------|---|--|--|
| | 25,1 ^A ; 11,9 ^B ; 9,2 ^C | 10,2 ^A ; 14,5 ^B ; 10,5 ^C | 4,3 ^A ; 2,2 ^B ; 0,84 ^C |

^A KIM et al., 2015; ^B SÁNCHEZ et al., 2014; ^C BENELLI, 2010.

As tabelas 6 e 7 e figuras 4 e 5 apresentam os resultados de bioissorção, separados por granulometria, de óleo diesel e gasolina em sistema seco, empregado nos bioissorventes na presença dos contaminantes e ausência de água. O sistema de sorção desempenhou melhor eficiência em óleo diesel do que em gasolina.

Segundo Oliveira (2010), a penetração do óleo no interior do bioissorvente é inversamente proporcional à sua viscosidade, assim, o óleo diesel apresentou maior sorção devido a aderência na superfície do material e dentro dos poros durante a drenagem. Já a gasolina, com baixa viscosidade é liberada pelo bioissorvente com mais facilidade, diminuindo assim sua eficiência. Neste sentido, é esperado uma menor sorção da gasolina em comparação ao óleo diesel devido a sua viscosidade distinta.

Os resultados demonstram que as granulometrias menores são mais eficientes tanto em sorção de óleo diesel, quanto de gasolina por terem uma área de superfície específica maior. Nesse caso o melhor tempo de sorção variou pouco entre 5 e 60 minutos, assim pode-se ter boa eficiência do material entre 5 a 15 minutos.

O teste em óleo diesel (tabela 6) para a granulometria de 0,25mm com 5 minutos de imersão, teve sorção de 1,95g de diesel em 1g de adsorvente, ou seja, quase o dobro do seu peso em massa. Para as mesmas condições, com gasolina (tabela 7), teve sorção de 1,62g do contaminante em 1g de adsorvente. Nos dois resultados houve considerável sorção do material.

Tabela 6: Bioissorção via sistema seco, nos tempos indicados (minutos), por granulometria (mm) em óleo diesel (g/g).

| (mm) | 5 min | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| < 0,25 | 1,64 (±0,03) | 1,85 (±0,01) | 1,74 (±0,08) | 1,61 (±0,08) | 1,60 (±0,09) |
| 0,25 | 1,95 (±0,01) | 1,95 (±0,02) | 1,86 (±0,05) | 1,80 (±0,08) | 1,84 (±0,09) |
| 0,50 | 1,79 (±0,02) | 1,87 (±0,08) | 1,78 (±0,06) | 1,77 (±0,06) | 1,83 (±0,03) |
| 0,84 | 1,40 (±0,07) | 1,39 (±0,09) | 1,41 (±0,02) | 1,40 (±0,08) | 1,38 (±0,06) |

Tabela 7: Bioissorção via sistema seco, nos tempos indicados (minutos), por granulometria (mm) em gasolina (g/g).

| (mm) | 5 min | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| < 0,25 | 1,41 (±0,04) | 1,42 (±0,02) | 1,45 (±0,09) | 1,46 (±0,10) | 1,60 (±0,07) |
| 0,25 | 1,62 (±0,01) | 1,64 (±0,04) | 1,64 (±0,03) | 1,64 (±0,05) | 1,60 (±0,04) |
| 0,50 | 1,49 (±0,08) | 1,55 (±0,03) | 1,57 (±0,06) | 1,51 (±0,08) | 1,56 (±0,10) |
| 0,84 | 1,22 (±0,08) | 1,21 (±0,10) | 1,23 (±0,09) | 1,36 (±0,09) | 1,59 (±0,08) |

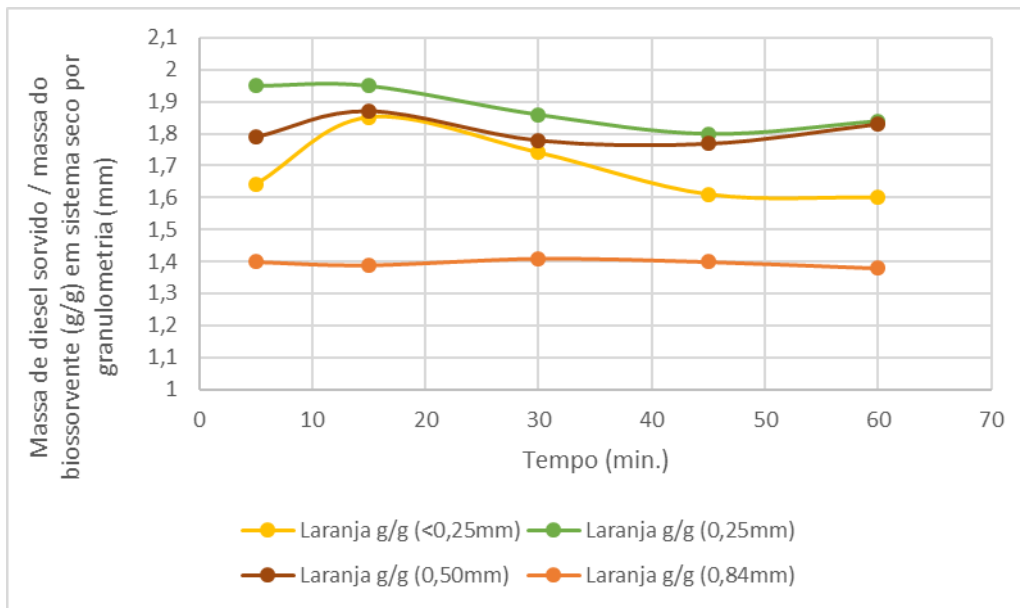


Figura 4: Bioissorção via sistema seco, nos tempos indicados (minutos), por granulometria (mm) em óleo diesel (g/g).

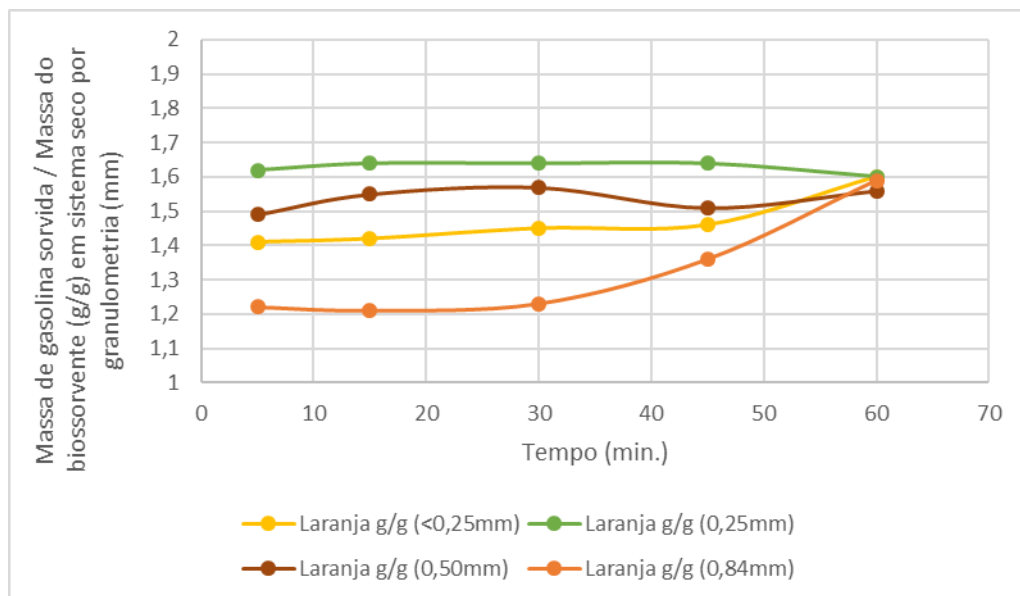


Figura 5: Bioissorção via sistema seco, nos tempos indicados (minutos), por granulometria (mm) em gasolina (g/g).

As tabelas 8 e 9 e figuras 6 e 7 apresentam os resultados de bioissorção, separados por granulometria, de óleo diesel e gasolina em sistema aquoso estático e dinâmico, ou seja, em presença de água, simulando um derramamento em corpo hídrico, com água parada e em movimento.

Neste sistema o tempo de bioissorção das fibras foi reduzido para segundos devido a rápida eficiência do material. Observou-se que o processo de sorção dos contaminantes se deu rapidamente, onde logo teve que ser removido do soluto, para que a parcela onde o contaminante foi transferido, não se depositasse no fundo do béquer. Assim, os bioissorventes possuem efeito imediato na sorção do óleo contaminante sobre o efluente tratado.

Houve grande variação para os resultados, sendo encontrada melhor eficiência entre os tempos de 45 e 60 segundos. No ensaio com óleo diesel, a eficiência da bioissorção variou em média entre 1,5 e 1,6g/g, nas granulometrias de <0,25 e 0,50mm, tanto em sistema estático, quanto dinâmico, com destaque para

granulometria de 0,25mm estático, que chegou a atingir 1,97g/g (tabela 8/figura 6). No ensaio com gasolina os sistemas variaram em média entre 1,5 e 1,8g/g, com destaque para a granulometria de 0,25mm estático e dinâmico, onde atingiram a concentração de 1,67 e 1,78g/g respectivamente (tabela 9/figura 7).

Assim, a granulometria que apresentou melhor eficiência para os sistemas testados, foi a de 0,25mm, com tempo de ação de 60 segundos, tanto em contaminação com óleo diesel, quanto com gasolina. Sendo destaque para bioissorção em óleo diesel.

Tabela 8: Bioissorção via sistema aquoso (dinâmico e estático), nos tempos indicados (segundos), por granulometria (mm), em óleo diesel (g/g).

| <i>Bioissorventes (g/g)</i> | 10 seg | 20 seg | 30 seg | 45 seg | 60 seg |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <i>Granulometria/sistema</i> | | | | | |
| <0,25mm - Dinâmico | 1,18(±0,05) | 1,28(±0,03) | 1,10(±0,06) | 0,76(±0,01) | 0,77(±0,06) |
| <0,25mm - Estático | 1,23(±0,01) | 1,47(±0,05) | 1,23(±0,07) | 1,36(±0,06) | 1,53(±0,02) |
| 0,25mm - Dinâmico | 1,25(±0,03) | 1,48(±0,07) | 1,56(±0,05) | 1,46(±0,02) | 1,50(±0,06) |
| 0,25mm - Estático | 1,24(±0,03) | 1,45(±0,01) | 1,46(±0,06) | 1,73(±0,01) | 1,97(±0,04) |
| 0,50mm - Dinâmico | 1,15(±0,10) | 1,43(±0,03) | 1,42(±0,01) | 1,52(±0,08) | 1,51(±0,06) |
| 0,50mm - Estático | 1,12(±0,03) | 1,32(±0,05) | 1,49(±0,08) | 1,51(±0,08) | 1,60(±0,03) |

Tabela 9: Bioissorção via sistema aquoso (dinâmico e estático), nos tempos indicados (segundos), por granulometria (mm), em gasolina (g/g).

| <i>Bioissorventes (g/g)</i> | 10 seg | 20 seg | 30 seg | 45 seg | 60 seg |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <i>Granulometria/Sistema</i> | | | | | |
| <0,25mm - Dinâmico | 1,20(±0,09) | 1,41(±0,09) | 1,39(±0,05) | 1,54(±0,07) | 1,64(±0,05) |
| <0,25mm - Estático | 1,15(±0,05) | 1,50(±0,07) | 1,53(±0,03) | 1,49(±0,05) | 1,51(±0,05) |
| 0,25mm - Dinâmico | 1,26(±0,03) | 1,31(±0,09) | 1,48(±0,06) | 1,64(±0,04) | 1,67(±0,07) |
| 0,25mm - Estático | 1,19(±0,04) | 1,51(±0,03) | 1,56(±0,06) | 1,71(±0,02) | 1,78(±0,07) |
| 0,50mm - Dinâmico | 1,09(±0,02) | 1,20(±0,04) | 1,41(±0,07) | 1,53(±0,01) | 1,50(±0,06) |
| 0,50mm - Estático | 1,10(±0,05) | 1,55(±0,05) | 1,50(±0,07) | 1,52(±0,08) | 1,56(±0,07) |

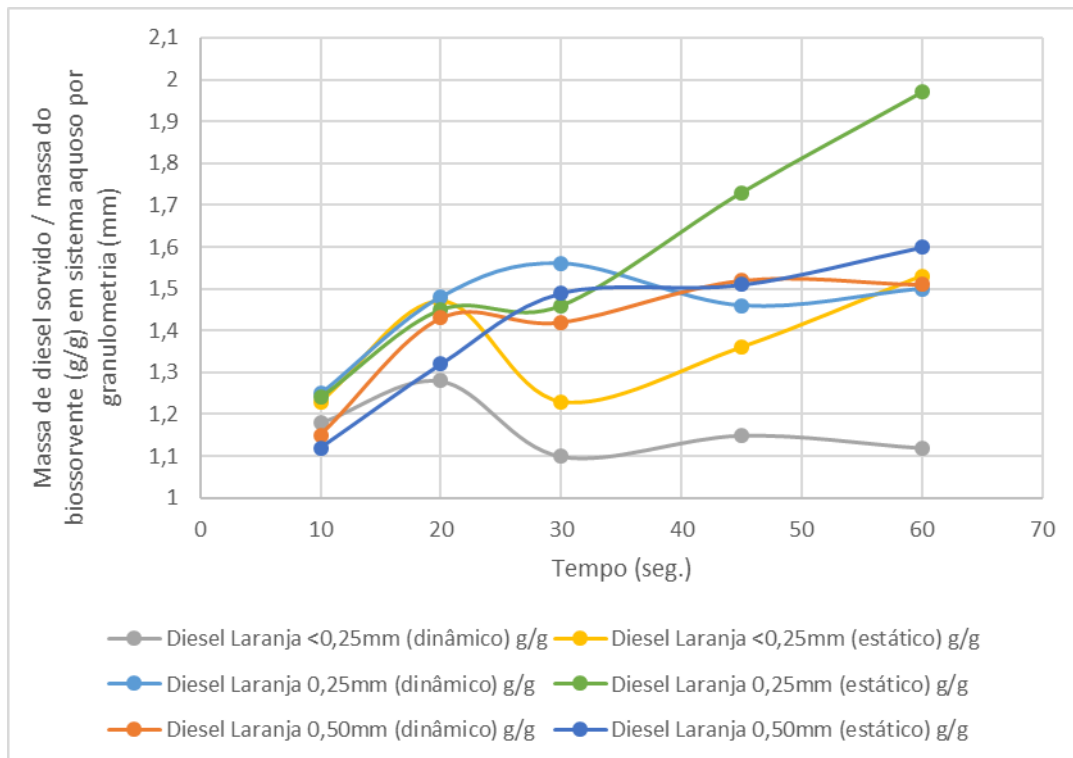


Figura 6: Biossorção via sistema aquoso (dinâmico e estático), nos tempos indicados (segundos), por granulometria (mm), em óleo diesel (g/g).

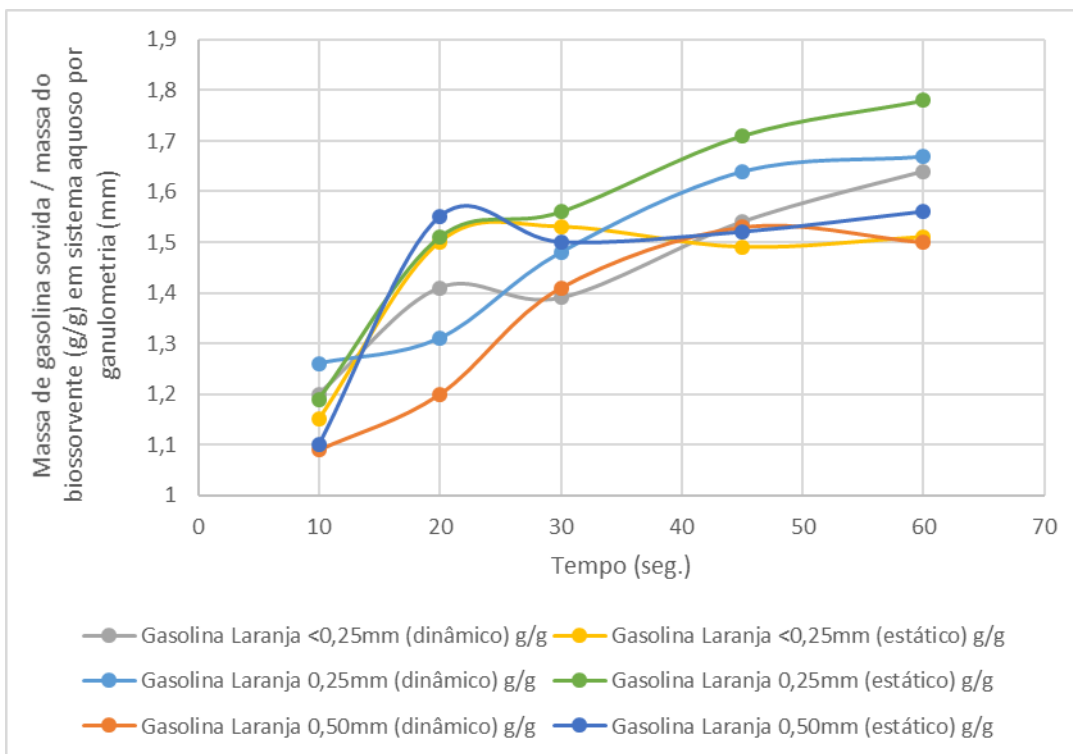


Figura 7: Biossorção via sistema aquoso (dinâmico e estático), nos tempos indicados (segundos), por granulometria (mm), em gasolina (g/g).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que foram produzidos biossorventes a partir das cascas da laranja tratadas quimicamente e processadas mecanicamente. Estes materiais foram caracterizados e testados para biossorção de contaminantes derivados do petróleo, como o óleo diesel e a gasolina, tanto em sistema seco, quanto aquoso, simulando um derramamento em córregos e rios urbanos. Dada a sua origem renovável e de baixo custo se mostrou eficiente para a finalidade proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. 2002. Tese de doutorado apresentado à UNICAMP, Campinas, 2002.
2. ANNUNCIADO, T.R. Estudo da *chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. 2005. 106 f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. 2005.
3. BENELLI, P.; Agregação de valor ao bagaço de laranja (*citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
4. GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química da celulose e bagaço da cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr (VI) e Cu (II). 2007. Dissertação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. 2007.
5. HORSFALL, M.J.; ABIA, A.A.; SPIFF, A.I.; Kinetic studies on the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta cranz*) tuber bark waste. *Bioresour.Technol.* v.97, 2006, p. 283 e 291.
6. KIM, Y. M.; LEE, H. W.; KIM, S.; WATANABE, C.; PARK, Y.K; Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel. *Bioenergy Research*, n. 8, p. 431-439, 2015.
7. OLIVEIRA, A. F.; Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleo diesel e biodiesel. 2010. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. UNESP campus Botucatu, SP. 2010.
8. POLLARD, S.J.T.; FOWLER, G.D.; SOLLARS, C.J.; PERRY, R. Low cost adsorbents for waste and waste water treatment: a review. *Sci.Tot. Environ.*116, 1992, p. 31 e 52.
9. RIBEIRO, T. M. H.; Sorção de petróleos na biomassa seca do macrófito aquático. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.
10. SÁNCHEZ, R. O., HERNÁNDEZ, P. B., MORALES, G. R., NÚÑEZ, F. U., VILLAFUERTE, J. O., LUGO, V. L., RAMÍREZ, N. F., DÍAZ, C. E. B., VÁSQUEZ, P. C.; Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. *BioResource*, v. 9, p. 1873-1885, 2014.
11. SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATO, C. L.; DINIZ, K. M.; PASCOAL, E. C.; DRAGUNSKI, D. C. Uso da casca e do bagaço de laranja como bioadsorvente de chumbo. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2010. Universidade Paranaense. 2010.
12. STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. 2012. *e-xacta*, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27-37. (2012). Editora UniBH.
13. TIBOLLA, H.; Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática. 2014. Dissertação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, SP. 2014.