

PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO A CASCA DE LARANJA COMO BIOSORVENTE

LEAD PRECIPITATION PROCESS USING THE ORANGE SHELL AS BIOSORBENT

EDUARDA FREITAS DIOGO **JANUÁRIO**^{1*}, TAYNARA BASSO **VIDOVIX**², JORGE RICARDO MOREIRA **CASTRO**³

1. Engenheira Química pelo Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá; 2. Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá, Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá; 3. Doutor em Ciências pela Universidade de São Paulo, docente no Instituto Federal de São Paulo.

* Avenida Colombo, 5790, Bloco E46, Sala 09, Jardim Universitário, Maringá, Paraná, Brasil. CEP: 87020-900. eduardafjanuario@gmail.com

Recebido em 11/03/2019/2019. Aceito para publicação em 15/04/2019

RESUMO

Os problemas ambientais são decorrentes do desenvolvimento populacional, em que muitos recursos são utilizados para produção de bens e serviços a fim de atender as necessidades do homem, ocasionando em despejo de metais pesados em recursos hídricos na forma de efluentes industriais. Os metais pesados mais encontrados em meios aquáticos são chumbo, cromo, zinco, cobre, arsênio e mercúrio, capazes de prejudicar a saúde humana e o meio ambiente, em função de suas características altamente tóxicas. Logo, o presente trabalho objetivou apresentar uma alternativa de tratamento mais eficaz que os métodos tradicionais para a retenção do chumbo, a adsorção. Para tal, utilizou-se a casca de laranja como material biosorvente, que possibilitou resultados satisfatórios, com um aumento de aproximadamente 30% de retenção de chumbo, sendo que a quantificação deste metal foi realizada por gravimetria. Além disso, a casca de laranja substitui o uso do carvão ativado comercial e propicia uma característica sustentável, visto que é um material renovável e que, possivelmente, seria descartado no meio ambiente. Já em escala industrial, a adsorção utilizando materiais biosorventes tem avançado significativamente, devido ao seu ótimo custo-benefício.

PALAVRAS-CHAVE: Chumbo, contaminação, laranja, biosorvente.

ABSTRACT

Environmental problems stem from population development, where many resources are used to produce goods and services to meet the needs of man, leading to the dumping of heavy metals into water resources in the form of industrial effluents. The heavy metals most commonly found in aquatic environments are lead, chromium, zinc, copper, arsenic and mercury, which are harmful to human health and the environment, due to their highly toxic characteristics. Therefore, the present work aimed to present a more effective treatment alternative than traditional methods for lead retention, adsorption. For this, the orange peel was used as biosorbent material, which allowed satisfactory results, with an approximately 30% increase in lead retention, and the quantification of this metal was performed by gravimetry. In

addition, orange peel replaces the use of commercial activated charcoal and provides a sustainable feature, since it is a renewable material and could possibly be disposed of in the environment. On the industrial scale, adsorption using biosorbent materials has advanced significantly, due to its great cost-benefit.

KEYWORDS: Lead, contamination, orange, biosorbent.

1. INTRODUÇÃO

O Atualmente, tem havido uma intensificação na degradação do meio ambiente, devido ao crescimento da população de forma exponencial que se utiliza dos recursos finitos e, com isso, há um aumento na emissão dos resíduos, causando danos aos seres vivos da atualidade e da geração futura. A poluição é o principal fenômeno atuante dos impactos ambientais, sendo possível visualizar suas consequências com o passar do tempo. Este fenômeno é responsável por transformações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, prejudicando a vida e as práticas dos seres vivos^{1,2}.

A poluição química se destaca por ser um problema ambiental predominante, resultante, principalmente, de emissões industriais em locais inadequados. Esta poluição é proveniente de elementos químicos tóxicos aos seres vivos e ao meio ambiente, que são constatados com concentrações distintas e baixa capacidade de degradação, com ênfase nos metais pesados³.

Os metais pesados são considerados riscos para o ambiente, pois apresentam muitos efeitos tóxicos aos seres vivos, além do acúmulo por toda a teia alimentar. Trata-se de uma poluição decorrente de usinas, mineradoras, entre outras indústrias, que são responsáveis pela descarga de uma ampla gama de metais pesados, como cobre, zinco, cádmio e chumbo. Em escala industrial, um elevado volume residual contém grande quantidade destes metais pesados, sendo necessário um procedimento eficiente para sua remoção e que possua um bom custo-benefício para as empresas^{4,5}.

Os metais pesados mais encontrados em efluentes

industriais estão dispostos no quadro abaixo (Figura 1), na qual a prioridade de recuperação está relacionada aos riscos ambientais que os mesmos favorecem, faixa de esgotamento de reserva e, por fim, a interação das duas fontes.

Indústria	Metais	Prioridade de recuperação	
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se Cr, Ni, Cd, Zn	Alta	Cd, Pb, Hg, Zn
Galvanoplastia			
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn Cu, Cd, Mn, Zn	Média	Co, Cu, Ni
Geração de energia elétrica pela queima de carvão			
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn	Baixa	Al, Cr, Fe
Fertilizantes			

Figura 1. Metais pesados, mais frequentes, presentes em efluentes industriais. **Fonte:** [6] adaptado de [5].

O chumbo é um metal pesado que, se ingerido pelos seres humanos, pode causar perturbações no sistema nervoso central, ocasionando perda de memória e deficiência nos músculos. Sua transmissão ao solo acontece quando este metal está em concentrações maiores que sua retenção, assim as plantas o absorve ou é percolado para os lençóis freáticos, contaminando as águas e alimentos⁷. Em efluentes industriais já foram constatados uma concentração de chumbo próxima a 90mg L⁻¹, índice preocupante relacionado aos danos deste metal⁸. Além disso, pode ser detectado na configuração de íons livres ou adsorvido em algum elemento sólido, no formato de complexos organominerais⁹. Segundo [10], a concentração máxima de chumbo permitida para lançamento de rejeitos é de 0,5mg.L-1.

Os rejeitos provindos de indústrias requerem tratamento de acordo com as características apresentadas, que podem ser: patógeno, inflamatório, corrosivo e tóxico, apresentando riscos aos seres vivos. Os metais pesados podem estar presentes nestes efluentes, e há vários métodos tradicionais para sua remoção, como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, e outros. Entretanto estes métodos não são eficientes em termos de remoção e custos¹¹.

A adsorção, por sua vez, tem se mostrado um método alternativo, conhecido e eficiente para retenção de metais pesados presentes em rejeitos industriais, pois apresenta uma versatilidade em seu processo, já que os íons metálicos presentes, com alto grau de toxicidade, podem ser retidos por inúmeros adsorventes¹². Neste método, define-se como adsorvente o material em que acontece o fenômeno de adsorção, já o elemento adsorvido é chamado de adsorbato¹³. Trata-se de um procedimento mais eficaz que os outros em relação à reutilização da água, no que diz respeito aos custos, maleabilidade, clareza de projetos e procedimentos. Deve-se selecionar, portanto, o material adsorvente de maneira que ele seja seletivo, eficiente, apresente longa vida útil, bom custo-benefício e alta disponibilidade¹⁴.

O processo de adsorção ainda apresenta inúmeros grupos funcionais, como a celulose, polioses, proteínas

e lignina, que compõem a biomassa. Assim, estes grupos apresentam compatibilidade com o metal a ser adsorvido, ocasionando interações eletrostáticas e formação de complexos entre eles¹⁵. As características dos elementos faz com que os mesmos interajam entre si, simultaneamente ou isoladamente, logo, a resistência dessa interação é proporcional à eficiência do processo adsorvente^{16,17,18}. De maneira mais simples, a adsorção se refere a uma metodologia de separação de uma fase aquosa e uma sólida, sendo o adsorvente capaz de reter os metais tóxicos presentes no fluido, que são concentrados na superfície deste material, portanto, quanto maior a área de contato, maior será a capacidade de adsorção do contaminante⁹.

Os materiais mais utilizados como adsorventes, são o carvão ativado, muito comum devido seu comércio, e os materiais renováveis, também conhecidos como biossorventes, que estão sendo estudados recentemente. Os materiais biossorventes são promissores nos processos de adsorção, uma vez que apresentam uma alta porcentagem de remoção, possibilitando um ótimo custo-benefício para empresas. A biossorção, utilizada para tratamento de emissões industriais, é capaz de remover íons metálicos específicos existentes em uma solução aquosa, pois os íons presentes nesta solução interagem fisicamente com os grupos funcionais da superfície do material biossorvente, além da formação de complexos¹⁹. Assim, a adsorção utilizando biossorventes, pode ocorrer devido à troca de íons, interação ácido-base, entre outros, sendo também considerado um método eficiente, econômico, em termos de custo, e sustentável, uma vez que o material é renovável, e possibilita o resgate de metais presentes nos efluentes¹⁵ e com, isso reduz os impactos ambientais²⁰.

Nos processos de bioadsorção para retenção de metais pesados, existem alguns elementos que podem causar interferência, como: pH, característica do cátion metálico, propriedades e concentração do adsorvente, sais presentes na solução aquosa, quantidade de carbono orgânico dissolvido na solução, capacidade do sistema aquoso neutralizar ácido e, por fim, a competição entre os cátions²¹. Sendo assim, a seleção do material adsorvente está relacionada com o funcionamento da biossorção. Segundo pesquisadores, partes que seriam descartadas de frutas, como as cascas e bagaços, de banana²², laranja^{7,23}, abacaxi e tangerina²⁴ são ricas em lignina, celulose, hemicelulose e sítios ativos, elementos eficazes para a adsorção de metais^{3,25}.

No Brasil, a produção da laranja (*Citrus sinensis*) pode chegar a 16 milhões de toneladas por ano^{26,27}. Em comparação com outros países produtores de laranja, o Brasil é conhecido com um dos maiores fornecedores de suco desta fruta^{27,28}. Seu consumo se dá no seu estado natural, sucos ou na culinária. Sua casca é muito utilizada para produção de óleos essenciais que são empregados em cosméticos e produtos de limpeza²⁹. Além disso, alguns pesquisadores evidenciam que as cascas de laranja podem ser usadas como material biossorvente para remoção de íons metálicos por meio da adsorção, devido à sua característica renovável³⁰,

substituindo o uso da resina para a troca iônica e o carvão ativado³¹. Para seu emprego, torna-se ideal, inicialmente, a secagem de suas cascas, a fim de determinar suas propriedades específicas de adsorção e também para dificultar o processo de contaminação por microrganismos e garantir um armazenamento adequado³².

O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente, pelo método da análise gravimétrica, a eficiência da casca da laranja na biossorção de íons de chumbo em solução aquosa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a capacidade de adsorção de íons de Pb (II) pela casca de laranja, empregada como biossorbente, utilizou-se a análise gravimétrica, que consiste em um método analítico quantitativo, cujo objetivo é isolar e realizar a pesagem de um elemento ou composto definido em sua forma mais pura, sendo separado de uma quantidade ou amostra previamente conhecida. Este método é realizado em diversas etapas para garantir a correta quantificação da substância desejada. Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido a um precipitado pouco solúvel ou insolúvel, que é recuperado por filtração, lavado de forma conveniente para retirar impurezas e o excesso de solvente, seco e então pesado. A partir da massa da substância obtida se determina a concentração e/ou a quantidade da espécie contida na amostra original³³.

Análises experimentais

Inicialmente, lavaram-se as laranjas com detergente neutro para a remoção de eventuais agrotóxicos e impurezas, que pudessem interferir no experimento. Em seguida, retiraram-se as cascas das laranjas e as colocaram em uma Placa de Petri, levando-as para a estufa (Sterilifer-Digital time) a uma temperatura de 50°C, durante 72 horas. Após secas, as cascas foram acondicionadas em um dessecador, para que não houvesse interferência de umidade, e logo após, triturou-as.

A solução de Iodeto de Potássio foi preparada adicionando-se 16,65 gramas deste composto químico (IK, Synth), previamente pesado em balança analítica de precisão (Shimadzu), em 1000mL de água deionizada, agitando-se até a completa dissolução, obtendo uma solução de aproximadamente 16,65g.L⁻¹.

Preparou-se uma solução de Nitrato de Chumbo (Pb(NO₃)₂, Anidrol) na concentração desejada, 4 g.L⁻¹, pesando-se 4,00 gramas do respectivo reagente em 1000mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se 30mL de solução de Iodeto de Potássio para propiciar a precipitação do Iodeto de Chumbo II. Visto que, a reação entre o Iodeto de Potássio e o Nitrato de Chumbo II resulta na precipitação de um composto sólido, de coloração amarelo brilhante, denominado Iodeto de Chumbo II (PbI₂), sendo o produto da reação pouco solúvel em água (Figura 2), o qual apresenta uma

constante de produto de solubilidade (K_{ps}) de 8,7.10⁻⁹, de acordo com [34]. A reação é conhecida por dupla troca, ou seja, quando há troca de partes entre dois reagentes compostos originando dois produtos compostos, como se pode verificar na Equação I. Logo após a formação do precipitado, filtrou-se a vácuo, a fim de separar o material sólido, para em seguida, acondicionar em uma estufa de circulação de ar, na temperatura de 150°C, durante 24 horas, segundo metodologia adaptada de [34]. Além disso, vale salientar que este ensaio foi realizado a título de comparação.

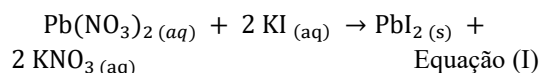


Figura 2. Iodeto de Potássio.

O mesmo procedimento de precipitação foi realizado em triplicata, porém, adicionou-se 1 g de casca de laranja em 1000mL de solução de nitrato de chumbo (4g.L⁻¹). Na sequência, adicionou-se 30mL de Iodeto de Potássio para formação do precipitado na solução, que em seguida, foi filtrado a vácuo e seco em estufa à 150°C, durante 24 horas. As amostras depois de secas (Figura 3) foram pesadas, para obtenção dos resultados.



Figura 3. Amostras, dos precipitados, já filtradas e secas.

3. RESULTADOS

Os precipitados em base seca foram pesados e os valores estão descritos na tabela a seguir (Tabela I), a qual permite verificar um aumento significativo na retenção de chumbo ao adicionar as cascas de laranja. Vale destacar, que as massas das cascas de laranjas, utilizadas como bioissorventes, foram subtraídas após as amostras serem secas, logo o peso do precipitado corresponde somente ao PbI_2 .

Em seguida, determinou-se a quantidade de Chumbo (Pb) presente, a partir da massa de Iodeto de Chumbo II (PbI_2) e através da relação estequiométrica apresentada na Equação (I). Visto que, a massa molar do PbI_2 e do Pb são 461 g.mol^{-1} e 207 g.mol^{-1} , respectivamente. Logo, o precipitado de PbI_2 sem o uso de bioissorvente, por exemplo, apresenta $0,3927 \text{ g}$ de PbI_2 , que corresponde a $0,1763 \text{ gramas}$ de Pb. Além disso, calculou-se a porcentagem de retenção de chumbo, também apresentado na Figura IV, em que a média das três amostras de precipitado de PbI_2 utilizando bioissorvente foi de $47,06\%$.

Tabela 1. Quantidade de Iodeto de chumbo retida em cada uma das amostras de precipitados.

Precipitado de PbI_2	Quantidade de PbI_2 retido (gramas)	Quantidade de Pb retido (gramas)	Porcentagem de Retenção (%)
Sem uso de bioissorvente	0,3927	0,1763	17,63
Bioissorvente (Amostra 1)	1,0833	0,4864	48,64
Bioissorvente (Amostra 2)	0,9940	0,4463	44,63
Bioissorvente (Amostra 3)	1,0673	0,4792	47,92

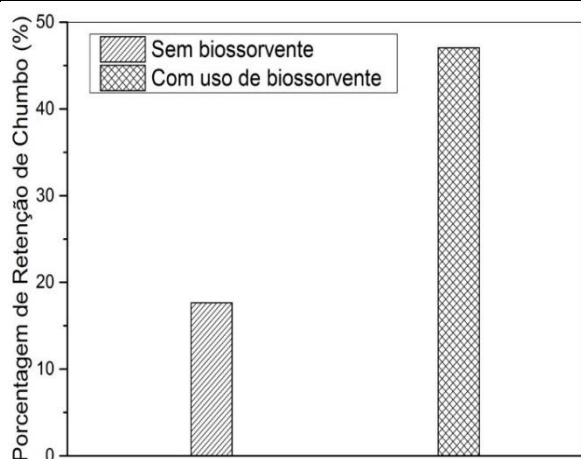


Figura 4. Gráfico de Porcentagem de Retenção de Chumbo.

4. DISCUSSÃO

Os resultados apresentados acima indicam que a utilização do bioissorvente, casca de laranja, é uma excelente alternativa de tratamento de águas e efluentes no que se refere à remoção de chumbo. Isso porque, as análises mostram um aumento de aproximadamente

30%, valor equivalente a $29,43 \text{ g}$, de retenção deste metal pesado, extremamente tóxico e prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, como pode ser observado na Figura 4 e na Tabela 1.

O aumento da retenção de chumbo também é evidenciado na Figura 3, visto que é visível a grande diferença da primeira amostra (sem a presença do bioissorvente), bastante amarelada em função do precipitado formado pelo iodeto de chumbo, para as outras três amostras, em que foi adicionado o bioissorvente. Em consequência, a coloração amarela diminuiu drasticamente, indicando um aumento na retenção do chumbo. Além disso, deve-se salientar que o uso de cascas de laranja, como material bioissorvente é um recurso sustentável, em função da sua natureza e possível descarte (resíduo orgânico).

O método gravimétrico, por sua vez, mostrou-se uma técnica eficiente para determinação de chumbo, pois permitiu uma exatidão elevada, utilizando somente instrumentação simples e de baixo custo, não dependente de padrões. Tendo em vista que, o objetivo desta técnica foi a extração de um componente químico presente nas amostras estudadas, tornando-se, portanto, um método quantitativo adequado, isso porque, utilizou-se balança analítica de alta precisão, sendo possível identificar as razões que possivelmente acarretariam erros ao longo do procedimento.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir através do presente trabalho que a casca da laranja, quando utilizada como material bioissorvente, foi eficaz na retenção do chumbo, visto que, os experimentos realizados, por quantificação gravimétrica, propiciaram resultados satisfatórios, se comparados com a amostra sem adição deste material. Além disso, o uso da casca de laranja foi usado com o intuito de colaborar com a sustentabilidade, pois utilizou-se um resíduo orgânico para retenção de um íon metálico extremamente tóxico para a saúde humana. Vale salientar ainda que, a concentração máxima permitida de despejo de chumbo é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, logo, o monitoramento deste rejeito deveria ser mais rigoroso, principalmente no âmbito industrial, aplicando dessa forma, medidas de prevenção e mitigação dos possíveis impactos ambientais, visando atingir valores finais menores que o determinado pela legislação vigente.

REFERÊNCIAS

- [1] Braga B, Hespanhol I, Conejo JGL, Mierzwa JC, Barros MTL, Spencer M. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. 2ª edição. São Paulo: Ed Prentice Hall, 2002.
- [2] Mota S. Introdução à engenharia ambiental. In: Introdução à engenharia ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2003.
- [3] Silva NCR. Utilização da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, Paraná, 2014.

- [4] Leusch A, Holan ZR, Volesky B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1995;62(3):279-288
- [5] Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 2001;59(2-3):203-216.
- [6] Souza WDM, Alves JFF, Oliveira TMBF, Silva DO. Potencial da casca da laranja como biossorvente alternativo para remoção de metais pesados em águas residuais. *Blucher Chemistry Proceedings*, 2015;3(1):619-629.
- [7] Montanher SF. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. *Dissertação (Doutorado)*. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, Paraná, 2009.
- [8] Matos AT, Fontes MPF, Jordao CP, Costa LM. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, 1996;20(3):379-386.
- [9] Pietrobelli JMTA. Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa*. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Paraná, 2007.
- [10] Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 430/11. Seção II e III. 2011. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 18 de Fevereiro de 2019.
- [11] Costa CA, Schneider IAH, Rubio J. Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento ambiental*, 1999;59:50-56.
- [12] Pang Y, Zeng G, Tang L, Zhang Y, Liu Y, Lei X et al. G PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. *Desalination*, 2011;281:278-284.
- [13] Porpino KKP. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. *Dissertação (Doutorado)*. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba, 2009.
- [14] Immich APS. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2006.
- [15] Rodrigues RF, Trevenzoli RL, Santos LRG, Leao VA, Botario VR. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2006;11(1):21-26.
- [16] Ghorbel-Abid I, Trabelsi-Ayadi M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015;8(1):25-31.
- [17] Anastopoulos I, Kyzas GZ. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 2015;2019: 77-86.
- [18] Bediako JK, Wei W, Kim S, Yun YS. Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber. *Journal of hazardous materials*, 2015;299:550-561.
- [19] Kuyucak N, Volesky B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology letters*, 1988;10(2):137-142.
- [20] Luceno GL, Silva AG, Honorio LMC, Santos VD. Cinética de adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes. *Scientia Plena*, 2012;8(9).
- [21] Thome LCP. Bioacumulação de íons de Pb²⁺ na macrófita *Salvinia auriculata*. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Paraná, 2008
- [22] Cruz MAR. Utilização da casca de banana como biossorvente. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, Paraná, 2009.
- [23] Li X, Tang Y, Xuan Z, Liu, Y, Luo F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2007;55(1):69-75.
- [24] Barros TRB. Estudo de adsorção do chumbo(II) de efluentes utilizando a casca de abacaxi como biomassa adsorvente. *Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso)*. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, Paraíba, 2014.
- [25] Pagnanelli F, Mainelli S, Veglio F, Toro L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 2003;58(20):4709- 4717;
- [26] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio (MAPA): Brasil 2013/2014 a 2023/2024 projeções de longo prazo, Brasília, DF, set., 2014. 100p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/projecoes_2013-2014_2023-2024.pdf> Acesso em: 21 de Fevereiro de 2019.
- [27] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Citrus. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/citrus>> Acesso em: 21 de Fevereiro de 2019.
- [28] Zulian A, Dorr AC, Almeida SC. Citricultura e agronegócio cooperativo no Brasil. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 2013;11(11):2290-2306.
- [29] Almeida JSM, Junior MRF, Rocha NA, Rossi AS. Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. *Revista Ciências do Ambiente On-Line*, 2012;8(1):1- 6.
- [30] Kurniawan TA, Chan GY, Lo WH, Babel S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the total environment*, 2006;266(2-3):409-426.
- [31] Sen A, Pereira H, Olivella MA, Villaescusa I. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015;12(1):391-404.
- [32] Camargo GA, Haj-Isa N, Queiroz MR. Avaliação da qualidade de tomate seco em conserva. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2007;11(5):521-526.
- [33] Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch, S. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2008.
- [34] Vogel AI. *Química Analítica Qualitativa*. 1ª edição. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.