



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
TOCANTINS
CAMPUS PALMAS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA CIVIL**

PAULO JONAS SILVA NAVES

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE LARANJA VISANDO PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE CORANTE
QUÍMICO**

**PALMAS
2022**

PAULO JONAS SILVA NAVES

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE LARANJA VISANDO PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE CORANTE
QUÍMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título
de Bacharel no Curso Superior de Engenheiro
Civil do Instituto Federal do Tocantins,
Campus Palmas.

Orientador: Dr. Marcelo Mendes Pedroza

**PALMAS
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas do Instituto Federal do Tocantins

N323d Naves, Paulo Jonas Silva

Degradação térmica de bagaço de laranja visando produção de carvão ativado e sua aplicação como adsorvente de corante químico / Paulo Jonas Silva Naves. – Palmas, TO, 2022.

38 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, Campus Palmas, Palmas, TO, 2022.

Orientador: Dr. Marcelo Mendes Pedroza

1. Bagaço da laranja. 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. I. Pedroza, Marcelo Mendes. II. Título.

CDD 624

FOLHA DE APROVAÇÃO

PAULO JONAS SILVA NAVES

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE LARANJA VISANDO PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE CORANTE QUÍMICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do curso de Engenharia Civil Instituto Federal do Tocantins - Campus Palmas, como exigência à obtenção do grau em Engenheiro Civil.

Aprovado em: 28/06/2022

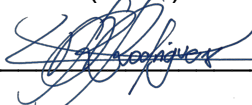
BANCA AVALIADORA



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Orientador
(IFTO)



Prof. Dra. Elaine da Cunha Silva Paz
(IFTO)



Prof. Me. Camila Ribeiro Rodrigues
(UNIRG)

RESUMO

O aumento da produção no setor industrial e agrícola, contribui para o crescimento da geração de resíduos. Além disso, atualmente, o Brasil é o maior produtor de laranja e exportador de suco de laranja do mundo, o que consequentemente o torna um grande gerador de subprodutos dessa indústria que muitas vezes não tem uma destinação adequada. Aliado a esses fatores, a dificuldade de acesso à água potável por um grande número de pessoas torna interessante a produção de carvão ativado a partir da casca da laranja para o tratamento de águas, de forma a possibilitar uma destinação adequada para o resíduo. O objetivo desse trabalho foi degradar termicamente a casca de laranja por meio da pirólise, a fim de obter carvão ativado, que posteriormente foi testado como adsorvente de corante químico. Para isso, a amostra foi ressecada em estufa e triturada para ser caracterizada em densidade, teor de carbono fixo, teor de cinzas, teor de material volátil, e umidade, além de ter sido feito um ensaio para a cinética de perda de massa. Em seguida, a casca de laranja foi pirolisada por meio de um reator de leito fixo, e após a obtenção do carvão ativado, foi feita a caracterização nos mesmos aspectos da amostra inicial, excluindo a cinética de perda de massa. O teste de adsorção foi feito em uma mesa de agitação com o carvão ativado produzido nessa pesquisa obtido na temperatura de 600 °C e taxa de aquecimento igual a 30 °C/min, na forma de pó, com granulometria de 0,45 mm. Foi aplicado um planejamento experimental do tipo Delineamento de Faces Centradas (DFC) para se verificar os efeitos de duas variáveis independentes (massa de carvão e concentração da solução do corante) no teste de adsorção. Os resultados mostram que para concentrações de corante de 10 a 20 mg/L, a massa de carvão foi o fator determinante no processo de adsorção, de forma que os melhores resultados para eficiência de remoção foram obtidos com massas próximas a 0,7g. Após a análise de resultados, foi verificado que a biomassa é adequada para a produção de carvão ativado através do processo de pirólise, e o carvão obtido tem alto poder de asorção.

Palavras-chave: Biomassa, Bagaço da laranja, Pirólise, Carvão ativado, Adsorção

ABSTRACT

The increase in production in the industrial and agricultural sector contributes to the growth of waste generation. In addition, currently, Brazil is the largest orange producer and orange juice exporter in the world, which consequently makes it a great generator of by-products of this industry that often does not have an adequate destination. Allied to these factors, the difficulty of access to drinking water for a large number of people makes it interesting to produce activated carbon from orange peel for water treatment, in order to allow an adequate destination for the residue. The objective of this work was to thermally degrade the orange peel through pyrolysis, in order to obtain activated carbon, which was later tested as a chemical dye adsorbent. For this, the sample was dried in an oven and crushed to be characterized in density, fixed carbon content, ash content, volatile material content and moisture, in addition to a test for the kinetics of mass loss. Then, the orange peel was pyrolyzed using a fixed bed reactor, and after obtaining the activated carbon, the characterization was carried out in the same aspects of the initial sample, excluding the kinetics of mass loss. The adsorption test was performed on a stirring table with the activated carbon produced in this research obtained at a temperature of 600 °C and a heating rate equal to 30 °C/min, in the form of a powder, with a granulometry of 0.45 mm. A Face-Centered Design (DFC) experimental design was applied to verify the effects of two independent variables (carbon mass and dye solution concentration) in the adsorption test. The results show that for dye concentrations from 10 to 20 mg/L, the carbon mass was the determining factor in the adsorption process, so that the best results for removal efficiency were obtained with masses close to 0.7g. After analyzing the results, it was verified that the biomass is suitable for the production of activated carbon through the pyrolysis process, and the, obtained carbon has high adsorption power.

Keywords: Biomass, Orange pomace, Pyrolysis, Activated Carbon, Adsorbent.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção mundial de laranja em milhões de toneladas em 2021/22.....	14
Tabela 2	Fatores e níveis empregados no ensaio de adsorção.....	25
Tabela 3	Ordem dos experimentos no planejamento experimental.....	26
Tabela 4	Comparativo das características da Biomassa e do Carvão Ativado.....	28
Tabela 5	Resultado do teste de adsorção em relação à massa de carvão e concentração de corante.....	30
Tabela 6	Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da eficiência de remoção do carvão ativado do bagaço da laranja.....	31
Tabela 7	ANOVA para eficiência de remoção das amostras de carvão ativado na adsorção de azul de metileno.....	32
Tabela 8	Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da razão de adsorção do carvão ativado do bagaço da laranja.....	34
Tabela 9	ANOVA para Razão de adsorção das amostras de carvão ativado na adsorção de azul de metileno.....	35

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Composição química da casca de laranja em percentual.....	13
Figura 2	Atividades a serem realizadas durante a pesquisa.....	16
Figura 3	Estrutura da Laranja.....	17
Figura 4	Estufa a ser utilizada para secagem da amostra.....	18
Figura 5	Sistema com reator de leito fixo.....	21
Figura 6	Biomassa antes do processo de pirólise.....	21
Figura 7	Escape da fração gasosa do processo de pirólise.....	22
Figura 8	Sistema de condensação da parte gasosa.....	22
Figura 9	Shaker TE 141 com amostras para ensaio de adsorção.....	24
Figura 10	Espectrofotômetro.....	24
Figura 11	Amostras das concentrações padrão para a curva calibração.....	25
Figura 12	Gráfico de perda de massa em função do tempo.....	27
Figura 13	Curva de calibração.....	29
Figura 14	Solução de concentração 10mg/L antes e após a adsorção.....	30
Figura 15	Gráfico de Pareto da Eficiência de remoção (E) do carvão.....	31
Figura 16	Valores analisados x valores esperados para Eficiência de remoção	33
Figura 17	Gráfico de superfície para a Eficiência de remoção do carvão.....	33
Figura 18	Gráfico em curvas de nível para a Eficiência de remoção.....	34
Figura 19	Diagrama de Pareto da Razão de Adsorção (Q) do carvão.....	35
Figura 20	Valores obtidos x valores previstos para Razão de Adsorção.....	36
Figura 21	Gráfico de superfície para a Razão de adsorção do carvão.....	37
Figura 22	Curvas de nível para a Razão de Adsorção do carvão.....	37

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, ACÔNOMOS, SIGLAS E SIMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
cm	Centímetro
DCCR	Delineamento de Composto Central Rotacional
E	Eficiência de Remoção
FAS	Federação Agrícola Estrangeira
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia Estatística
IFTO	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins
Km	Quilômetro
LARSEN	Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética
g	Gramma
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
MPa	Mega-Pascal
NBR	Norma Brasileira
Q	Razão de Adsorção
RPM	Rotação por Minuto
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
1.1.	PROBLEMA DE PESQUISA.....	12
1.2.	JUSTIFICATIVA.....	12
1.3.	OBJETIVOS.....	12
1.3.1	Objetivo Geral.....	12
1.3.2	Objetivos Específicos.....	12
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1.	CARACTERÍSTICAS FISIOLÓGICAS DA LARANJA.....	13
2.2.	BIOMASSA PARA CARVÃO ATIVADO.....	13
2.3.	PRODUÇÃO DE LARANJA NO TOCANTINS, NO BRASIL E NO MUNDO.....	14
2.4.	DEGRADAÇÃO TERMOQUÍMICA.....	15
2.5.	EXPERIMENTOS COM PIRÓLISE DA CASCA DE LARANJA.....	15
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1.	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	17
3.1.1.	Umidade.....	18
3.1.2.	Teor de Cinzas.....	19
3.1.3.	Material Volátil.....	19
3.1.4.	Teor de Carbono Fixo.....	20
3.1.5.	Densidade.....	20
3.1.6.	Cinética de perda de massa.....	20
3.2.	PIRÓLISE DA CASCA DE LARANJA.....	20
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO OBTIDO.....	23
3.3.1.	Densidade.....	23
3.3.2.	Teor de Cinzas.....	23
3.3.3.	Umidade.....	23
3.3.4.	Material Volátil.....	23
3.3.5.	Teor de Carbono Fixo.....	23
3.4.	ENSAIO DE ADSORÇÃO.....	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	26
4.1.1	Análise imediata do bagaço da laranja.....	26
4.1.2	Estudo cinético da perda de massa.....	27
4.2	RENDIMENTO DE CARVÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	28
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO.....	28
4.4	ENSAIO DE ADSORÇÃO.....	29
4.4.1	Eficiência de Remoção(E).....	31
4.4.2	Razão de adsorção(Q).....	34
5.	CONCLUSÃO.....	37
	REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

As revoluções industriais foram responsáveis por grandes mudanças nas mais diversas cadeias produtivas e no estilo de vida das pessoas. O aumento da produtividade gerado pelo desenvolvimento da tecnologia fez com que a indústria pudesse atender uma demanda muito maior. Apesar disso, para que o crescimento da capacidade produtiva fosse possível, foi necessário um aumento no consumo de água, tanto no setor agrícola quanto no setor industrial. Além desses fatores, problemas também vieram a surgir com o passar dos anos.

Em primeiro lugar, com o aumento na demanda por produtos e bens de consumo, o setor industrial precisa aumentar sua produtividade, o que provoca um aumento nos resíduos gerados no processo de produção. Na indústria de produção de suco de laranja por exemplo, 50% da massa da fruta é composta por casca, albedo e sementes. Ainda, no mesmo exemplo, o Brasil é responsável por 85% da exportação mundial de suco de laranja, além de possuir o título de maior produtor de laranjas do mundo (NEVES, 2011). Com essas informações pode-se inferir que o país é responsável por uma grande produção de resíduos nessa área.

Em segundo lugar, o consumo mundial de água tem passado por um aumento considerável desde 1960, chegando a 5200 km³ ao ano, e ainda assim, aproximadamente 1,1 bilhão de pessoas vive sem fácil acesso à água (PENA, 2022). Nesse sentido, percebe-se a necessidade de desenvolvimento de métodos e tecnologias para possibilitar o acesso à água por mais pessoas.

No cenário atual, em que o interesse por fontes de energia sustentáveis e a geração de resíduos orgânicos é grande, surge a ideia de biomassa como alternativa aos combustíveis fósseis, para que seja possível dar uma destinação final mais adequada aos resíduos ao mesmo tempo em que se obtém material com maior valor energético.

Por meio do processo de pirólise, isto é, a degradação termoquímica realizada na ausência parcial ou total de oxigênio, é possível converter a biomassa do bagaço da laranja em carvão ativado. Por isso, esse trabalho tem como objetivo degradar a casca da laranja termicamente, e avaliar a eficácia do carvão obtido como adsorvente de corante químico.

1.1. PROBLEMA DE PESQUISA

A necessidade da disponibilização de água potável e a grande quantidade de resíduos gerados pela indústria são problemas notáveis no Brasil. Uma indústria no Tocantins produz suco de laranja para exportação, e conseqüentemente gera uma grande quantidade de casca que poderia ser utilizada para a produção de carvão ativado. Assim, qual a eficácia do carvão ativado produzido a partir de cascas de laranja como adsorvente?

1.2. JUSTIFICATIVA

Devido a indústria de suco de laranja produzir um grande volume de casca que muitas vezes é descartada, é necessário dar uma finalidade a esse material. Ao realizar pesquisa em sites de busca, é possível encontrar valores médios de R\$ 15,00 para o kg do carvão ativado. Nesse sentido, é interessante avaliar o carvão ativado produzido a partir dessa biomassa como adsorvente, com o intuito de agregar valor a um resíduo produzido pela indústria e criar mais uma alternativa para filtração no processo de tratamento de água. Portanto, deseja-se estudar as características do carvão obtido através da pirólise da casca de laranja, com foco no poder de adsorção.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Geral

Degradar termicamente o bagaço de laranja para a produção de carvão ativado com a aplicação como adsorvente.

1.3.2. Objetivos Específicos

- I. Caracterizar a biomassa em estudo;
- II. Realizar a pirólise da biomassa em reator de leito fixo;
- III. Caracterizar o carvão ativado obtido;
- IV. Aplicar o carvão ativado em processo de adsorção de corante químico

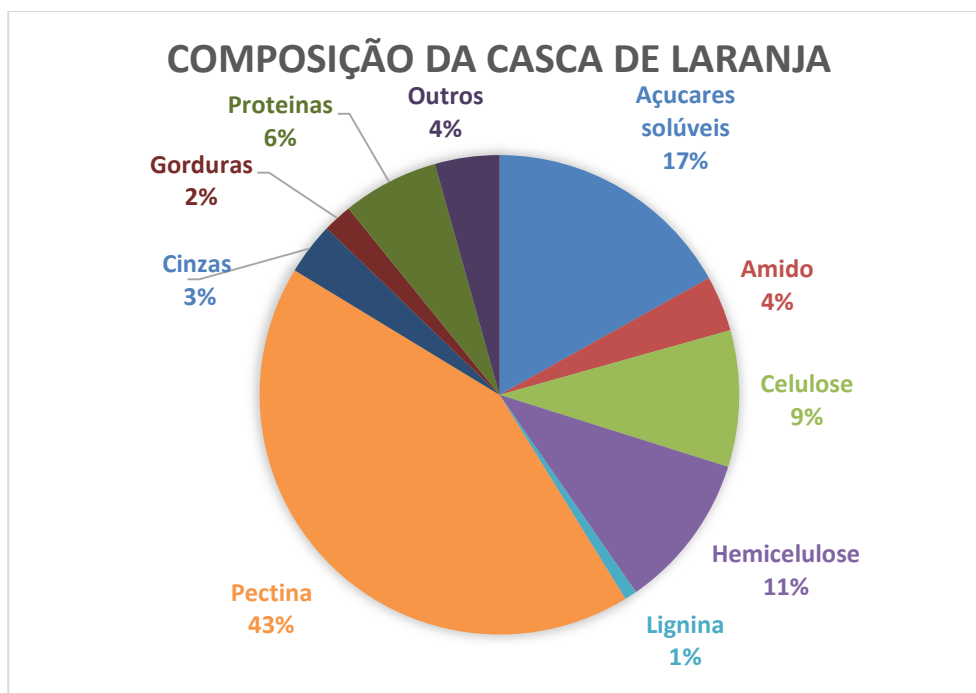
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. CARACTERÍSTICAS FISIOLÓGICAS DA LARANJA

A estrutura da laranja é dividida em endocarpo, mesocarpo, epicarpo e sementes. O mesocarpo é a camada branca e esponjosa de sabor amargo. Logo abaixo encontramos o endocarpo, região onde encontram-se os gomos do fruto separados por material membranoso. O epicarpo é a casca, que possui as moléculas responsáveis pelas características da laranja como aroma, cor e sabor (QUEIROZ; MENEZES, 2005).

Ao observar a composição da casca da laranja, é possível notar os percentuais de compostos químicos apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Composição química da casca de laranja em percentual



Fonte: Rivas et. Al., (2008).

2.2. BIOMASSA PARA CARVÃO ATIVADO

Pode-se definir biomassa como toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, e biomassa energética como os materiais que, por serem biomassa, podem ser utilizados para fins energéticos (MESA-PÉREZ, 2004).

É possível utilizar biomassa lignocelulósica para produção dos mesmos produtos originários do petróleo, como combustíveis, solventes e outros produtos químicos (YAMAN, 2004). As propriedades do carvão produzido por materiais lignocelulósicos dependem do precursor e do método de produção usado. A composição desses materiais em relação à celulose, hemicelulose e lignina determina até certo ponto, o desenvolvimento de porosidade do carvão ativado produzido (NABAIS et al., 2013; THEYDAN; AHMED, 2012).

2.3. PRODUÇÃO DE LARANJA NO TOCANTINS, NO BRASIL E NO MUNDO

De acordo com o Serviço Agrícola Estrangeiro (FAS) do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção total de laranja no ano comercial 2021/22 deve totalizar 48,8 milhões de toneladas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Produção mundial de laranja em milhões de toneladas em 2021/22

Países	Produção
Brasil	16,524
China	7,6
União Europeia	6,101
Mexico	4,28
Estados Unidos	3,56
Egito	3
Turquia	1,82
África do Sul	1,7
Marrocos	1,15
Vietnam	1,017
Outros	2,086
Total	48,838

Fonte: Adaptado da USDA, (2022).

O Brasil atualmente é o maior produtor de laranja do mundo, ao possuir uma produção de 16,5 milhões de toneladas, o que corresponde a aproximadamente 34% da produção global. O Brasil exporta 8 mil toneladas e importa 24 mil toneladas por ano, de forma que 99,95% da produção nacional seja para uso interno (USDA, 2022).

O estado do Tocantins produziu 543 toneladas de laranja em 2020, produção superior somente ao do estado do Maranhão (IBGE, 2020).

2.4. DEGRADAÇÃO TERMOQUÍMICA

Em face aos problemas com relação à demanda mundial por combustíveis fósseis, a degradação termoquímica conhecida como pirólise da biomassa ganha espaço. É um método que torna possível a utilização de material de origem orgânica para produção de gás, óleo e carvão, elementos de alto valor energético com grande importância no atendimento das demandas energéticas globais.

Define-se pirólise como a degradação térmica de um material orgânico na ausência parcial ou total de agente oxidante, ou em ambiente que não ocorra a gaseificação intensiva do material por existência de concentração de oxigênio suficiente. Existem dois tipos de pirólise, a convencional e a pirólise rápida, que se diferenciam nas variáveis como taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa e os produtos desejados. Para a produção de carvão, é dirigido especificamente o processo de pirólise convencional (PEDROZA, 2011).

2.5. EXPERIMENTOS COM PIRÓLISE DA CASCA DE LARANJA

Moraes et al. (2011), fizeram a cromatografia gasosa bidimensional para analisar qualitativamente os componentes do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja. Eles identificaram 167 compostos, em que 26 possuíam concentrações superiores a 1%. Utilizaram da cromatografia e da ferramenta de deconvolução espectral, esta que por sua vez, possibilitou a separação de compostos nos casos que a separação cromatográfica não foi possível.

Concentino et al. (2017) verificaram a influência do tipo de aglutinante na resistência a compressão do briquete de carvão vegetal produzido a partir da pirólise do bagaço da laranja. Os aglutinantes testados foram pectina 30%, pectina 65% e amido de milho. Os resultados mostraram que o amido de milho proporcionou maior resistência à compressão, com um valor de 3,36 MPa, seguido pela pectina 30% com 2,117 MPa e da pectina 65% com 1,776 Mpa.

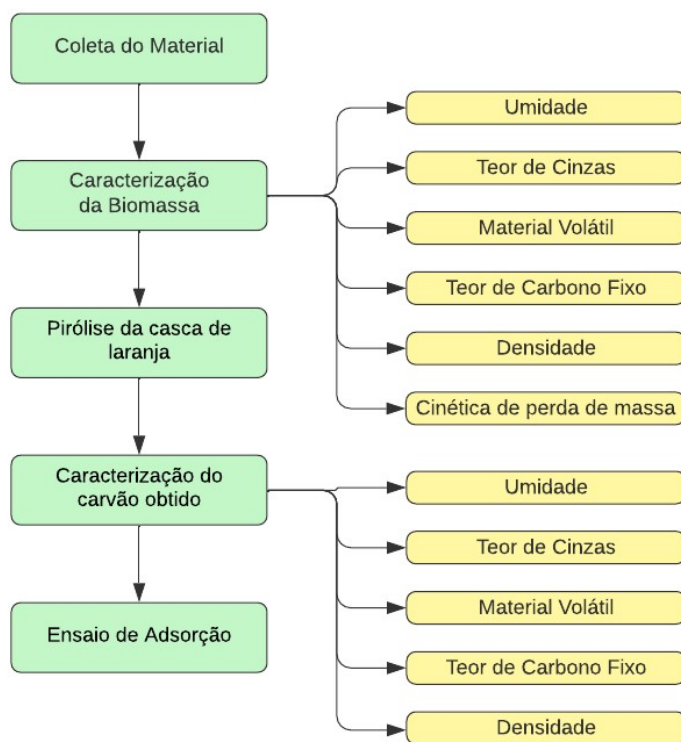
Santos (2015), caracterizou e avaliou o potencial de utilização de cascas de laranja pirolisadas como adsorventes de contaminantes inorgânicos. Os contaminantes utilizados foram Zinco, Alumínio, Cádmio, Cobre, Níquel e Chumbo. Por meio da microscopia eletrônica de varredura e de área superficial, pôde-se observar superfícies porosas e heterogêneas nos materiais, características que aumentavam com o aumento da temperatura da pirólise. Também foi possível observar que as interações contaminante-adsorvente ocorreram espontaneamente, e os processos adsortivos

possuíam natureza física pelos baixos valores de entalpia. Por fim, concluiu-se que era indicado o uso de cascas de laranja pirolisadas como material adsorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas durante esta pesquisa estão apresentadas na Figura 2. Os ensaios experimentais de caracterização da amostra foram realizados no Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) do IFTO, campus Palmas.

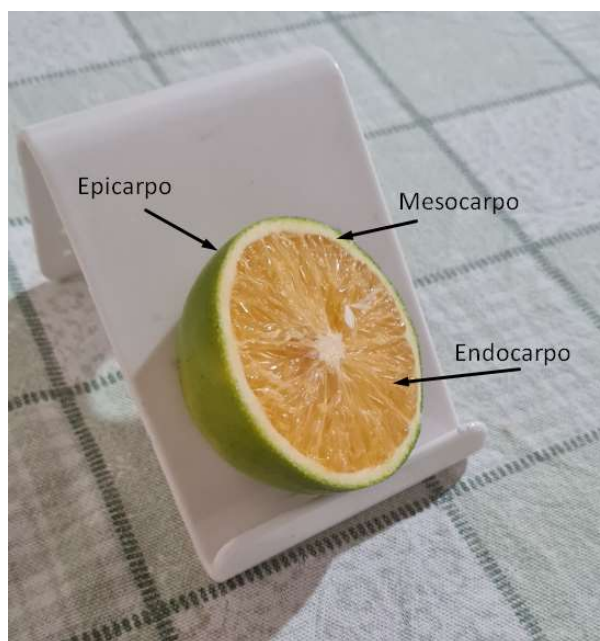
Figura 2 – Atividades realizadas durante a pesquisa



Fonte: Autor, 2022.

A biomassa utilizada foi a parte da laranja referente ao Epicarpo e o Mesocarpo, apresentados na Figura 3, que corresponde ao material residual do processo de produção de suco de laranja.

Figura 3 – Estrutura da laranja



Fonte: Autor, 2022.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A casca de laranja foi analisada para a obtenção dos dados da amostra referentes à umidade, teor de cinzas, material volátil, teor de carbono fixo, densidade e foi feito um estudo de cinética de perda de massa. A amostra foi seca em estufa (Figura 4) a 60 °C e triturada em um liquidificador industrial. A parte da amostra utilizada foi aquela referente ao material passante na peneira de malha 16 e retido na peneira de malha 20.

Figura 4 – Estufa utilizada para secagem da amostra



Fonte: Autor, 2022.

3.1.1. Umidade

A determinação da umidade foi feita de acordo com a norma ASTM D 3173-85. Foi pesada uma massa de aproximadamente 1g de casca de laranja triturada que foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 105 °C por um período de 1 hora. Posteriormente o cadinho foi colocado em um dessecador por 15 minutos e pesado. A análise foi realizada em triplicata e o teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 1:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(A-B)}{(C)} * 100 \quad (\text{Equação.1})$$

A= peso do cadinho vazio + peso da amostra

B= peso do cadinho + peso amostra pós-aquecimento na estufa

C= peso da amostra

} (g)

3.1.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi calculado segundo o método sugerido por Sanchez *et al.*, (2009), em que uma massa de aproximadamente 1g de casca de laranja triturada em triplicata é adicionada a cadinhos de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 710 °C durante 60 minutos em um forno mufla da marca EDG Equipamentos, modelo W-One. Em seguida os cadinhos foram colocados em um dessecador por 1 hora para esfriar e posteriormente serem pesados. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ASTM 2415-66/86 e seus resultados foram obtidos através da Equação 2:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(A-B)}{(C)} * 100 \quad (\text{Equação.2})$$

A= peso do cadinho + peso amostra após calcinação
 B= peso do cadinho vazio
 C= peso da amostra

} (g)

3.1.3. Material Volátil

De acordo com método sugerido por Sanchez *et al.*, (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa da casca de laranja foi realizada em triplicata pesando cerca de 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em um forno mufla à temperatura de 850° C, na ausência de oxigênio por um período de 7 minutos. O teor de material volátil foi obtido de acordo com a Equação 3:

$$\text{Material Volátil (\%)} = \left(\frac{A-B}{C} \right) * 100 \quad (\text{Equação.3})$$

A= peso do cadinho vazio + peso da amostra
 B= peso do cadinho + peso amostra pós-aquecimento em forno mufla
 C= peso da amostra

} (g)

3.1.4. Teor de carbono fixo

Para determinação do teor de carbono fixo presente na biomassa foi efetuada a diferença descrita de acordo com a Equação 4:

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - [\text{Umidade(\%)} + \text{Cinzas(\%)} + \text{Material Volátil(\%)}] \quad (\text{Equação.4})$$

3.1.5. Densidade

Para a determinação da densidade aparente, foi acoplada a uma balança de precisão uma proveta de 100 mL. Posteriormente fixou-se a tara da balança e adicionou-se a biomassa de casca de laranja previamente seca e triturada. Foram obtidas as massas (g) nas sucessivas adições dos respectivos volumes de 10, 20, 30, 40 e 50 mL. A densidade aparente foi obtida através da Equação 5:

$$\text{Densidade} \left(\frac{g}{mL} \right) = \left[\frac{m(g)}{V(mL)} \right] \quad (\text{Equação.5})$$

3.1.6. Cinética de perda de massa

O estudo da cinética de perda de massa da casca de laranja foi feito ao adicionar aproximadamente 10g do material em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e o levar para a estufa a uma temperatura de 50 °C. Periodicamente a amostra foi retirada, pesada, e colocada novamente na estufa, a fim de se obter a perda de massa em função do tempo.

3.2. PIRÓLISE DA CASCA DE LARANJA

Foi realizada a conversão térmica a um reator de leito fixo tubular de aço, de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. O sistema com o reator de leito fixo pode ser observado na Figura 5. A biomassa foi inserida ao reator na forma ressecada e triturada, como observado na Figura 6, após passar por estufa a uma temperatura de 60 °C. O reator foi aquecido através de um forno bipartido reclinável, e foi operado em regime de batelada, sendo empregado vapor de água como o gás de arraste.

Figura 5 – Sistema com reator de leito fixo



Fonte: Autor, 2022.

Figura 6 – Biomassa antes do processo de pirólise



Fonte: Autor, 2022.

O tubo de aço é o compartimento onde foi introduzida a casca de laranja triturada. O vapor de água atravessou todo o comprimento do tubo durante o processo,

transportando os produtos gasosos obtidos na pirólise para fora do leito. Na Figura 7, pode ser observada a vazão da fração gasosa durante o processo de pirólise.

Figura 7 – Escape da fração gasosa do processo de pirólise



Fonte: Autor, 2022.

. Na extremidade de saída há um sistema de condensação para que parte dos vapores produzidos na reação sejam convertidos em líquidos, conforme pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Sistema de condensação da parte gasosa



Fonte: Autor, 2022.

Durante a pirólise, foi empregada uma temperatura de 600 °C e uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹. O tempo de reação do experimento foi de 30 minutos.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO OBTIDO

A caracterização do carvão foi realizada de acordo com os métodos descritos a seguir.

3.3.1. Densidade

Para determinação da densidade aparente, o método utilizado foi o mesmo definido para a determinação da densidade da casca de laranja triturada, porém, os volumes utilizados foram de 5, 10, 15, 20 e 25mL.

3.3.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas do carvão foi obtido de acordo com o método de Sanchez et al., (2009), descrito anteriormente para a determinação do teor de cinzas da casca de laranja triturada.

3.3.3. Umidade

A umidade do carvão foi obtida segundo a norma ASTM D 3173-85, de acordo com o método descrito anteriormente para a biomassa.

3.3.4. Material volátil

O teor de material volátil foi obtido ao utilizar o método de Sanchez et al., (2009), descrito anteriormente para a determinação do teor de material volátil da biomassa.

3.3.5. Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo foi calculado através da diferença descrita segundo a Equação 4 descrita anteriormente na caracterização da biomassa.

3.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO

O teste foi feito em uma mesa de agitação (Shaker TE 141) (Figura 9) com o carvão ativado produzido nessa pesquisa obtido na temperatura de 600 °C e taxa de aquecimento igual a 30 °C/min, na forma de pó, com granulometria de 0,45 mm. Este ensaio foi realizado no LARSEN-IFTO/Campus Palmas.

Figura 9 – Shaker TE 141 com amostras para ensaio de adsorção



Fonte: Autor, 2022.

A solução corante (Azul de Metileno), de fórmula química $C_{16}H_{18}N_3S \cdot 3H_2O$ foi empregada no teste, sendo utilizados um volume padrão de 30 mL de solução em todos os testes. Após o teste de adsorção, as amostras foram filtradas em papel analítico e a concentração de azul de metileno resultante foi determinada em espectrofotômetro, a 660 nm (Figura 10).

Figura 10 – Espectrofotômetro



Fonte: Autor, 2022.

Para o ensaio, foi feita a curva de calibração do espectrofotômetro, com as concentrações de corante de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 - Amostras das concentrações padrão para a curva calibração

Fonte: Autor, 2022.

Foi aplicado um planejamento experimental do tipo Delineamento de Faces centradas para se verificar os efeitos de duas variáveis independentes (massa de carvão e concentração da solução do corante) no teste de adsorção. A agitação foi mantida igual a 30 rpm e o tempo de adsorção foi de 30 minutos. A Tabela 2 representa os níveis dos fatores empregados.

Tabela 2 – Fatores e níveis empregados

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Massa do Carvão (g)	0,20	0,60	1
Concentração do Corante (mg/L)	10	15	20

Fonte: Autor, 2022.

Foram realizados 11 ensaios, sendo 3 deles no ponto central do Planejamento Experimental, de acordo com a Tabela 3. As respostas obtidas foram: (a) absorbância do filtrado, (b) eficiência de remoção (E) e (c) razão de adsorção (Q).

Tabela 3 – Ordem dos experimentos no planejamento experimental

Ordem dos Experimentos	X ₁ (Massa de carvão)	X ₂ (Concentração do corante)
1	-1(0,20)	-1(10)
2	1(1,00)	-1(10)
3	-1(0,20)	1(20)
4	1(1,00)	1(20)
5	-1(0,20)	0(15)
6	1(1,00)	0(15)
7	0(0,60)	-1(10)
8	0(0,60)	1(20)
9	0(0,60)	0(15)
10	0(0,60)	0(15)
11	0(0,60)	0(15)

Fonte: Autor, 2022.

4. RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para caracterização da biomassa, foram obtidos os resultados da Análise imediata e do estudo de cinética de perda de massa, apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1. Análise Imediata do bagaço da laranja

A densidade aparente obtida para o bagaço da laranja foi de 0,414g/mL, o que pode indicar a necessidade de adensamento para transporte, a fim de viabilizar sua utilização em locais distantes da unidade geradora.

O teor de umidade é o percentual de massa de água perdida em relação à massa total quando a amostra é submetida a temperaturas próximas a 100 °C. Têm-se que a umidade está relacionada com a capacidade de combustão do material, sendo grandezas inversamente proporcionais. Almeida (2008), definiu que biomassas com umidade inferior a 10% como adequadas para processos de transformação termoquímica. Foi obtido um valor de 6,145% para o teor de umidade do bagaço da laranja, levando a concluir que após a secagem, é uma biomassa adequada para combustão e processos como pirólise por apresentar uma baixa umidade.

O teor de cinzas diz respeito ao percentual de compostos inorgânicos na biomassa, dentre estes, cálcio, ferro, fósforo, magnésio e sódio, por exemplo. Para a obtenção desse valor, submete-se a biomassa a uma combustão em temperaturas na faixa de 800 °C, na qual os componentes orgânicos reagem com o oxigênio, restando

somente material inorgânico. Para o bagaço da laranja, o valor obtido para esse parâmetro foi de 2,589%

No caso do teor de material volátil, é obtido o percentual dos materiais que se volatilizam nas temperaturas de 850°C, e o valor é diretamente proporcional à reatividade da biomassa. Nesse parâmetro, o valor obtido para a casca da laranja foi de 75,102%.

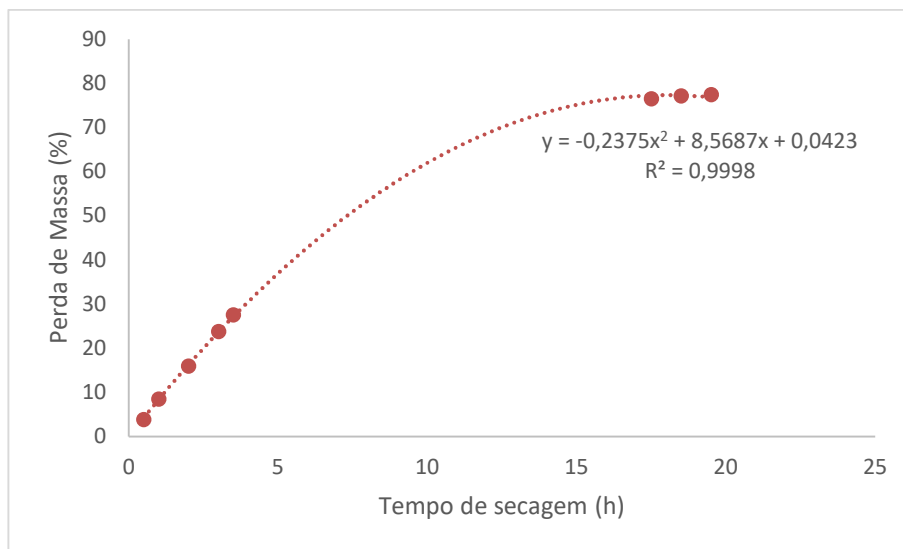
O teor de carbono fixo do bagaço da laranja triturado foi de 16,165%, e diz respeito ao material restante após a liberação dos materiais voláteis, sem a umidade e as cinzas. Esse parâmetro está diretamente associado ao teor de lignina, explicado possivelmente pelo fato deste composto ser mais resistente à degradação térmica, ao ser comparado com a celulose e à hemicelulose.

Maia (2021), produziu carvão ativado a partir da pirólise da casca da castanha de caju, e obteve resultados de adsorção que apontam para o uso no tratamento de águas cinzas. A autora obteve baixos valores de umidade (6,1%) e altos valores de material volátil (75,1%), da mesma forma que o bagaço da laranja, indicando que essa biomassa é adequada para o processo de pirólise e o carvão obtido tem alto poder de adsorção.

4.1.2. Estudo cinético da perda de massa

Os resultados obtidos na cinética de perda de massa estão apresentados de forma gráfica na Figura 12.

Figura 12 – Gráfico de perda de massa em função do tempo



Fonte: Autor, 2022.

Obteve-se um modelo quadrático para a cinética de perda de massa da biomassa em função do tempo na temperatura controlada em estufa de 50°C com coeficiente de ajuste (R^2) de 0,9998. Observa-se a tendência de estabilização da perda de massa após as 19 horas, com uma perda de 77,47% ao final do processo. Com essa perda de massa, é possível obter aproximadamente 225,3kg de biomassa para pirólise para cada tonelada de bagaço de laranja de resíduo da indústria. Machado (2019), produziu carvão ativado a partir do sabugo de milho, com propriedades adequadas para adsorção de cloro residual, e obteve uma perda de massa da amostra úmida de 79% na temperatura de 50°C, ou seja, para cada tonelada de biomassa seria obtido 210kg de material adequado para a pirólise.

4.2. RENDIMENTO DE CARVÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

O rendimento de carvão da casca de laranja pirolisada com a taxa de aquecimento de 30°C/min na temperatura de 600 °C foi de 26,2%. Esse dado nos mostra que com uma tonelada de resíduo bruto, é possível obter 59,03kg de carvão ativado através do processo de pirólise nas condições apresentadas nesse estudo.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da análise imediata do carvão obtido e da biomassa, para fins comparativos.

Tabela 4 – Comparativo das características da Biomassa e do Carvão Ativado

Material	Biomassa	Carvão Ativado
Densidade (g/cm ³)	0,414	0,221
Umidade (%)	6,145	0,562
Cinzas (%)	2,589	11,413
Material Volátil (%)	75,102	21,036
Carbono Fixo (%)	16,165	66,988

Fonte: Autor, 2022.

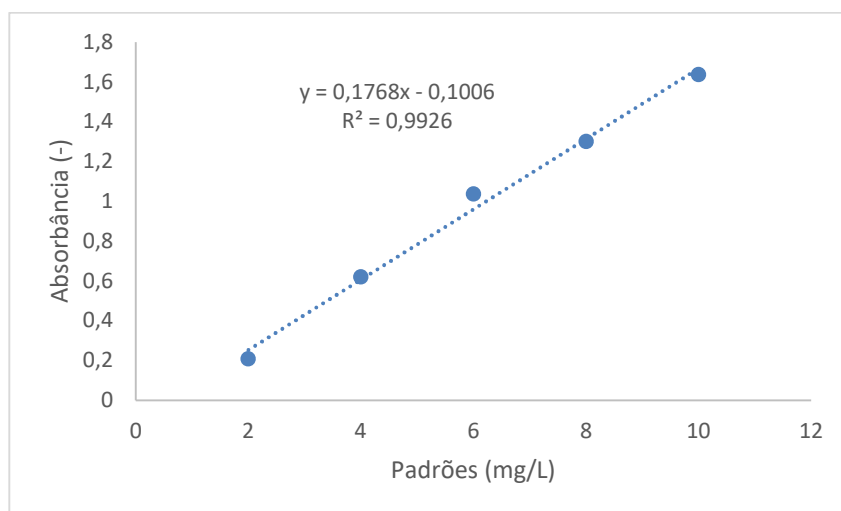
Percebe-se uma diminuição de 90,85% no teor de umidade, redução prevista em decorrência da amostra ser submetida a altas temperaturas. Após a pirólise da biomassa, o teor de material volátil teve uma redução de 71,99%, o teor de cinzas apresentou um aumento de 340,82% e o carbono fixo teve um incremento de 314,4%.

Maia (2021), também observou em seu trabalho com a casca da castanha de caju, redução no teor de umidade e no teor de material volátil, além de um aumento no teor de cinzas e no carbono fixo, apresentando assim, resultados esperados de um processo de pirólise.

4.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO

A Figura 13 mostra a curva de calibração do espectrofotômetro obtida para o comprimento de onda de 660 nm, com os valores de absorbância medidos nos padrões de concentração de corante de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L.

Figura 13 – Curva de calibração



Fonte: Autor, 2022.

A curva de calibração gerou coeficiente de ajuste (R^2) de 0,9926, apontando um bom ajuste dos resultados a linha de tendência.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados do ensaio de adsorção realizado com o delineamento de faces centradas, conforme apresentado na metodologia, para diferentes concentrações de corante e quantidade de carvão

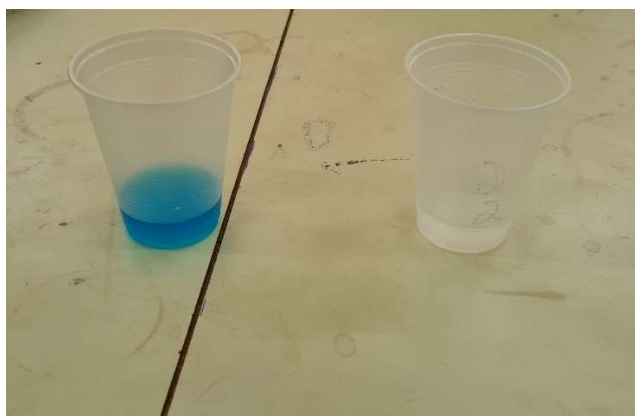
Tabela 5 – Resultado do teste de adsorção em relação à massa de carvão e concentração de corante

Experimentos	Massa do Carvão (g)	Concentração do Corante (mg/L)	Absorbância do filtrado	Eficiência de remoção (%)	Razão de adsorção (mg/g)
1	0,20	10	0,26	19,36	0,29
2	1	10	0,01	94,36	0,28
3	0,20	20	1,3	0	0
4	1	20	0,08	86,42	0,52
5	0,20	15	0,52	0	0
6	1	15	0,01	95,47	0,43
7	0,60	10	0,01	93,49	0,47
8	0,60	20	0,38	42,09	0,42
9	0,60	15	0,04	89,84	0,67
10	0,60	15	0,03	91,01	0,68
11	0,60	15	0,04	90,43	0,68

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 14 mostra a solução de corante com concentração de 10mg/L antes e após o ensaio de adsorção com a massa de carvão de 1g.

Figura 14 – Solução de concentração 10mg/L antes e após a adsorção



Fonte: Autor, 2022.

4.4.1. Eficiência de Remoção(E)

As respostas obtidas para essa variável indicam a eficiência da remoção do corante pelo carvão nas condições em que ele foi submetido. Os coeficientes de regressão do planejamento experimental para a resposta de Eficiência de remoção(E) estão apresentados na Tabela 6.

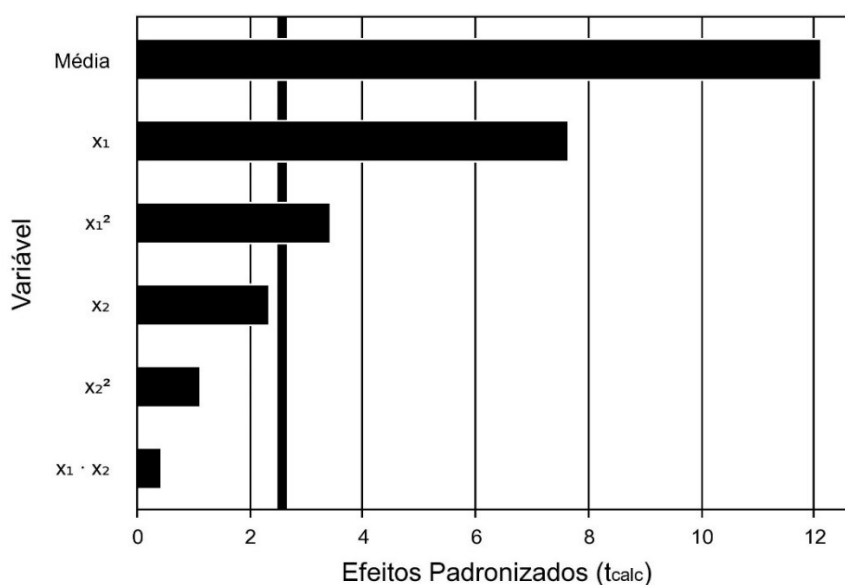
Tabela 6 – Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da eficiência de remoção do carvão ativado do bagaço da laranja

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t-calculado	p-valor
Média	85,18	7,04	12,10	0,0001
X_1	42,81	5,60	7,64	0,0006
X_1^2	-29,57	8,62	-3,43	0,0186
X_2	-13,12	5,60	-2,34	0,0662
X_2^2	-9,51	8,62	-1,10	0,3201
$X_1 - X_2$	2,86	6,86	0,42	0,6944

Fonte: Autor, 2022.

Já o efeito significativo de cada variável atribuído à eficiência de remoção está apresentado no gráfico de Pareto da Figura 15, que demonstra que somente a variável massa de carvão apresentou uma influência considerável na variável nas situações estudadas.

Figura 15 – Gráfico de Pareto da Eficiência de remoção (E) do carvão



Fonte: Autor, 2022.

O baixo p-valor (0,0006) apresentado pela variável massa de carvão, indica que essa variável é significativa para o modelo, gerado pela análise de regressão, apresentado abaixo para a variável Eficiência de remoção.

$$E = 85,18 + 42,81 X_1 - 29,57 X_1^2 - 13,12 X_2 - 9,51 X_2^2 + 2,86 X_1 X_2 \text{ (Eq. 6)}$$

Onde: X_1 = massa do carvão (g); X_2 = concentração do corante (mg/L);
E = Eficiência de remoção(%).

A análise de variância (ANOVA) da Eficiência de remoção(E) das amostras de carvão produzido da casca da laranja quando utilizado azul de metileno está demonstrada na Tabela 7.

Tabela 7 – ANOVA para eficiência de remoção das amostras de carvão ativado na adsorção de azul de metileno

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F calculado	P valor
Regressão	15103,4	5	3020,7	16,1	0,00424
Resíduos	941	5	188,2		
Falta de ajuste	940,3	3	313,4	927,3	0,00108
Erro puro	0,7	2	0,3		
Total	16044,4	10			

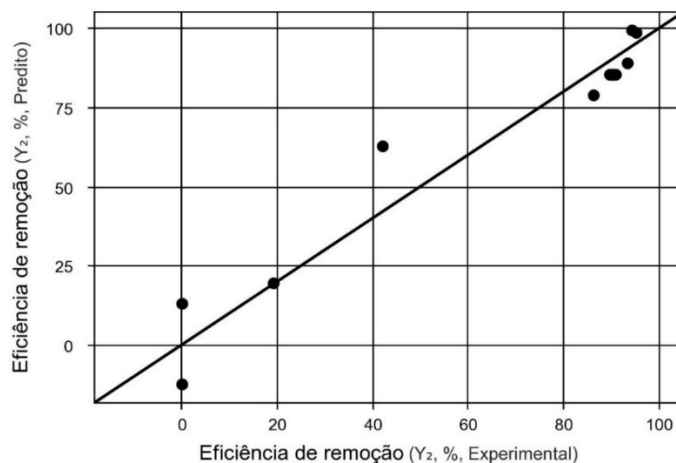
$R^2 = 94,14\%$

Fonte: Autor, 2022.

Para a variável Eficiência de remoção (E), o valor de Fcalculado (16,1) foi superior ao valor do Ftabelado (5,05), o que indica que para a ANOVA, possui alta significância sobre a precisão do método.

A Figura 16 compara os valores obtidos com os valores pressupostos para o teste de adsorção do índice de azul de metileno.

Figura 16 – Valores analisados x valores esperados para Eficiência de remoção

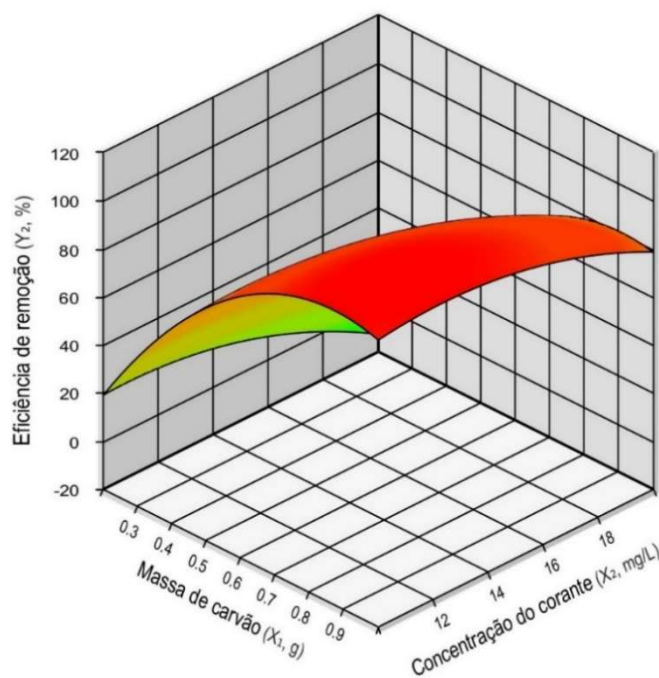


Fonte: Autor, 2022.

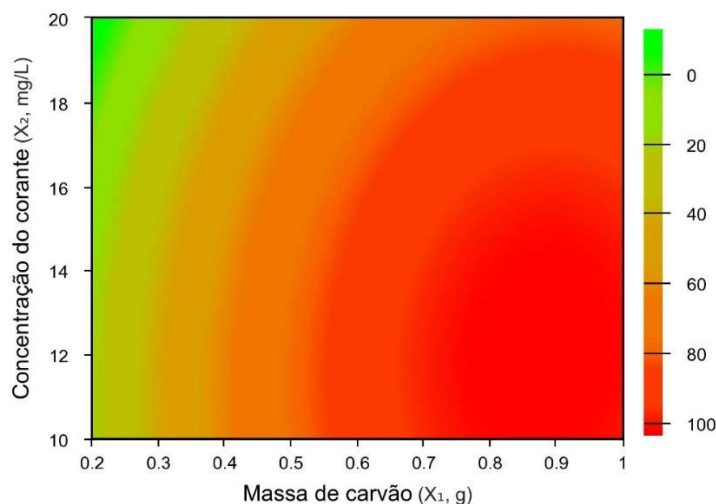
Os pontos do gráfico apresentaram proximidade a linha central, constatando-se que mudanças na variável preditora interferem na variável resposta. Como verificado anteriormente, o baixo p-valor também justifica essa relação.

Ao analisar as Figura 17 e 18, pode-se perceber que valores mais altos de eficiência de remoção são encontrados em maiores massas de carvão, sofrendo pouca influência da concentração do corante.

Figura 17 – Gráfico de superfície para a Eficiência de remoção do carvão



Fonte: Autor, 2022.

Figura 18 – Gráfico em curvas de nível para a Eficiência de remoção

Fonte: Autor, 2022.

4.4.2. Razão de adsorção (Q)

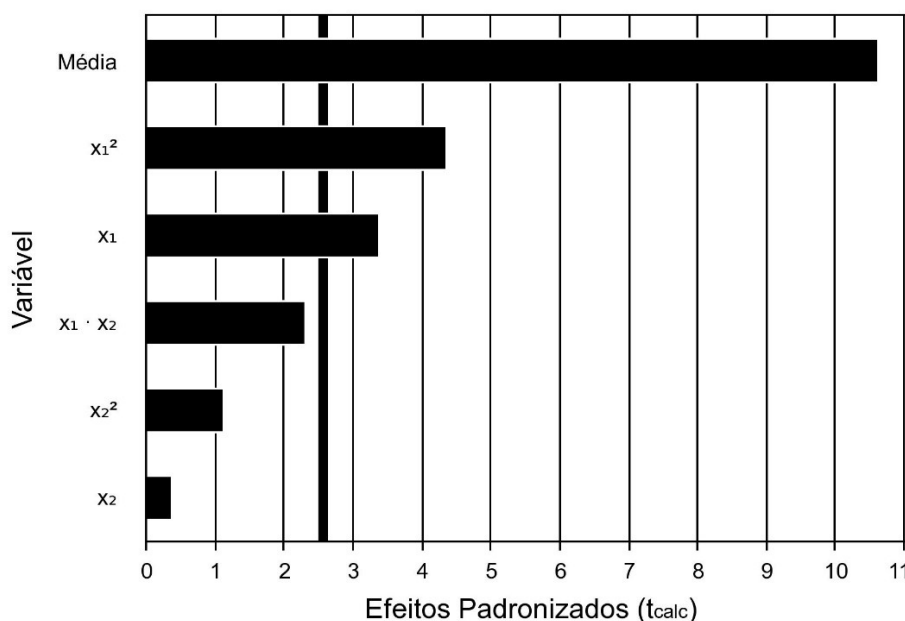
Para a Razão de adsorção, obteve-se um modelo gerado a partir de regressão linear, que nos permite observar as relações entre as variáveis. Na Tabela 8, pode-se observar os coeficientes de regressão do modelo para a Razão de adsorção(Q).

Tabela 8 – Coeficientes de regressão do Planejamento DFC para definição da Razão de adsorção do carvão ativado do bagaço da laranja

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t-calculado	p-valor
Média	0,62	0,06	10,61	0,0001
X_1	0,16	0,05	3,39	0,0195
X_1^2	-0,31	0,07	-4,35	0,0074
X_2	-0,02	0,05	-0,37	0,7296
X_2^2	-0,08	0,07	-1,13	0,3110
$X_1 - X_2$	0,13	0,06	2,32	0,0680

Fonte: Autor, 2022.

Por meio do Diagrama de Pareto da Figura 19, pode-se analisar as variáveis mais significativas do modelo para o valor da Razão de adsorção do carvão obtido da pirólise do bagaço da laranja. Nesse caso, é possível perceber que, assim como para a eficiência de remoção, somente a variável massa de carvão teve efeito significativo nos resultados.

Figura 19 – Diagrama de Pareto da Razão de Adsorção (Q) do carvão

Fonte: Autor, 2022.

A Equação 7 representa o modelo obtido e demonstra a relação estatísticas entre os fatores influentes na variável Razão de adsorção.

$$Q = 0,62 + 0,16 X_1 - 0,31 X_1^2 - 0,02 X_2 - 0,08 X_2^2 + 0,13 X_1 X_2 \text{ (Eq. 7)}$$

Onde: X₁ = massa do carvão(g); X₂ = concentração do corante(mg/L);

A Tabela 9 apresenta a análise de variância (ANOVA) da Razão de adsorção do carvão ativado na adsorção do azul de metileno.

Tabela 9 – ANOVA para Razão de adsorção das amostras de carvão ativado na adsorção de azul de metileno

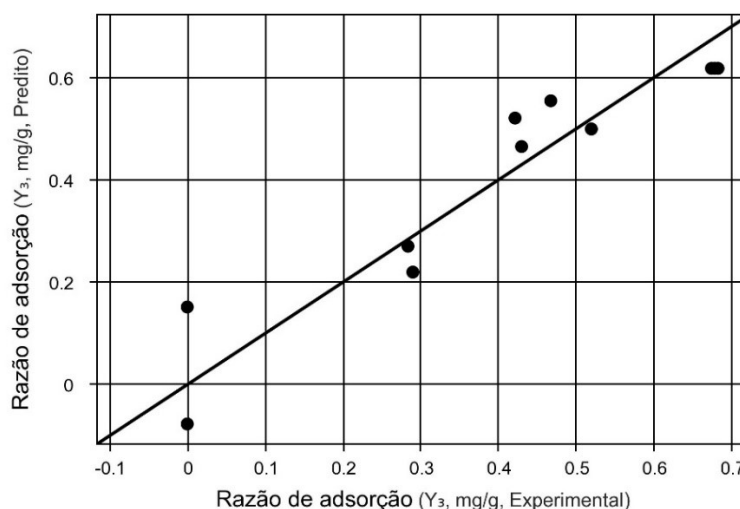
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F calculado	P valor
Regressão	0,5	5	0,1	8,3	0,01822
Resíduos	0,1	5	0,00		
Falta de ajuste	0,1	3	0,0	1124,5	0,00089
Erro puro	0,0	2	0,0		
Total	0,6	10			

R²= 89,26%

Fonte: Autor, 2022.

Pode-se notar um valor de $F_{\text{calculado}}$ (8,3) superior ao valor de F_{tabelado} (5,05), o que indica que a regressão é significativa. A Figura 20 mostra uma comparação dos valores previstos pelo modelo com os valores observados no experimento. Observa-se que os pontos dos valores experimentais se apresentam próximos a linha dos valores esperados para a razão de adsorção.

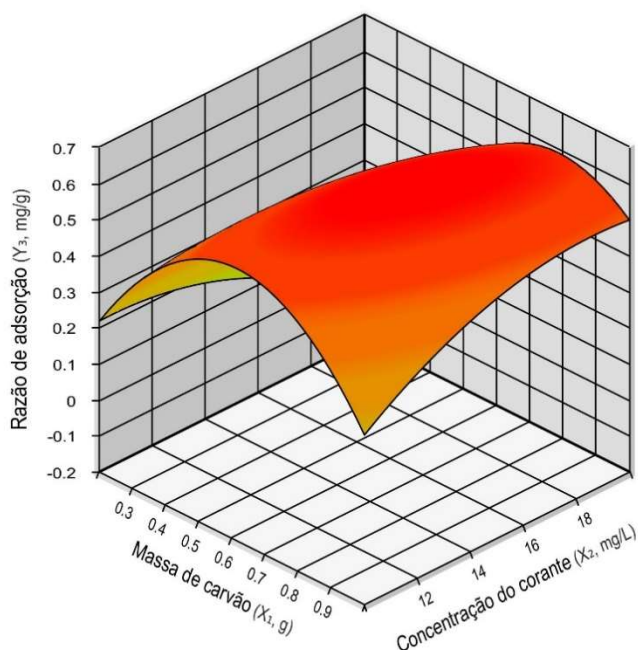
Figura 20 – Valores obtidos x valores previstos para Razão de Adsorção



Fonte: Autor, 2022.

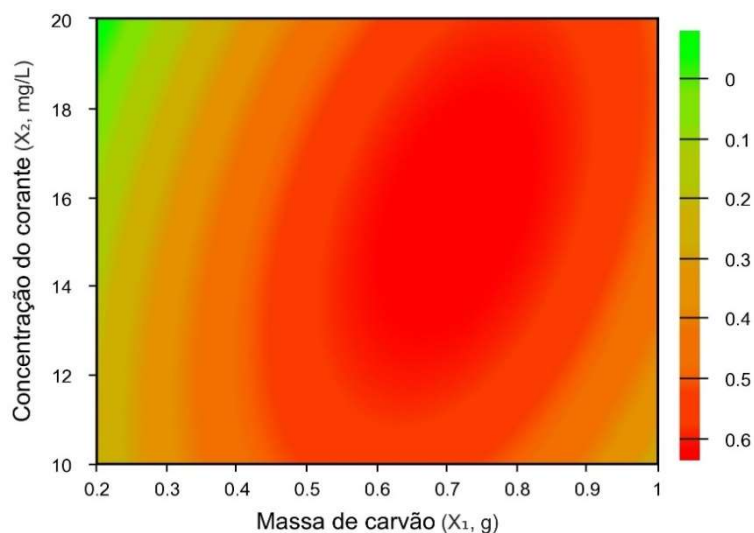
Foi gerado um gráfico de superfície e a curva de nível do mesmo gráfico a partir do planejamento experimental, que estão apresentados nas Figura 21 e 22, respectivamente. A partir deles é possível notar que os maiores valores de Razão de adsorção foram obtidos com massas de carvão por volta de 0,7g, e observa-se que a concentração de corante foi pouco significativa para os valores de razão de adsorção.

Figura 21 – Gráfico de superfície para a Razão de adsorção do carvão



Fonte: Autor, 2022.

Figura 22 – Curvas de nível para a Razão de Adsorção do carvão



Fonte: Autor, 2022.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho para a caracterização da biomassa, rendimento da pirólise do bagaço de laranja, caracterização do carvão obtido e para o ensaio de adsorção, foi possível tirar seguintes conclusões:

O bagaço da laranja apresentou baixo teor de umidade (6,145%) e alto teor de material volátil (71,102%), o que aponta o uso desse material na produção de carvão ativado através do processo de pirólise.

Após a secagem de uma tonelada de material úmido podem ser obtidos 225,3kg de material seco para a realização do processo de pirólise, e a partir desse material, é possível obter uma massa de 59,03kg de carvão ativado.

Ao analisar aos resultados obtidos no ensaio de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado obtido da pirólise do bagaço da laranja, pôde-se perceber que para concentrações de corante que variam de 10 a 20mg/L em um volume de 30mL a massa de carvão ideal para a adsorção está em torno de 0,7g, sendo que, a concentração de corante nessa faixa tem pouca influência sobre os valores de razão de adsorção e eficiência de remoção.

Nas condições estudadas nesse trabalho, o carvão ativado produzido do bagaço da laranja possui alto poder de adsorção.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, MBB de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** Rio de Janeiro: UFRJ, 2008.

CONCENTINO, V. O.; ZANELLA¹, K.; TARANTO, O. P. **Avaliação do tipo de aglutinante na resistência a compressão do carvão vegetal obtido pela pirólise do bagaço de laranja.** 2017

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal.** Rio de Janeiro: IBGE, 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>. Acesso em: 01 abril 2022.

MACHADO, Paulo Ricardo Silva. **Prospecção de bioprodutos a partir da degradação termoquímica do sabugo de milho visando aplicação industrial.** 2019. 92f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Palmas, 2019

MAIA, Danielma Silva. **Aproveitamento do carvão ativado obtido da casca de castanha de caju no processo de tratamento de águas cinzas.** 2021.

MESA PEREZ, Juan Miguel. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leite fluidizado: critérios para sua otimização.** 2004

MORAES, Maria Silvana Aranda et al. **Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja**. Sci Chromatogr, v. 3, p. 301-314, 2011.

NEVES, M. F. et al. **O retrato da citricultura brasileira**. Ribeirão Preto: FEA/USP, 2011.

NABAIS, JM Valente et al. **Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass**. Applied surface science, v. 265, p. 919-924, 2013.

PEDROZA, Marcelo Mendes. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011.

PENA, Rodolfo F. Alves. **"Consumo de água no mundo"; Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/consumo-agua-no-mundo.htm>. Acesso em 04 de abril de 2022.

QUEIROZ, C. E.; MENEZES, H. C. Suco de laranja. In: VENTURINI FILHO, W. G. (Coord.) **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p. 221-254

RIVAS et al.. **Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate**. J Agric Food Chem. 2008 Apr 9;56(7):2380-7. doi: 10.1021/jf073388r. Epub 2008 Mar 6.

SANTOS, Carolina Monteiro. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. 2015.

USDA (2022) - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (jan/2022). **Citrus: World Markets and Trade**. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf> . Acesso em: 01 de abr. de 2022

YAMAN, Serdar. **Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks**. Energy conversion and management, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.