

## APLICAÇÃO DA CASCA DA LARANJA PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS: UMA REVISÃO

Wallas Douglas de Macêdo Souza\*, Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira, Daniele da Silva Oliveira, Janete Jane Fernandes Alves.

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

### RESUMO

A poluição dos recursos hídricos, principalmente, por metais pesados, gera impactos socioambientais e constitui-se como um motivo de preocupação mundial, tanto no que se refere a escassez deste recurso, e consequentemente, ao elevado custo energético e financeiro atrelado ao seu tratamento, quanto aos riscos gerados para a saúde dos seres vivos. Como alternativa, várias técnicas de tratamento têm sido propostas para a remoção de metais de águas naturais, com destaque para as tecnologias de adsorção. A utilização de biossorbentes obtidos a partir da casca e do mesocarpo de diferentes frutos (laranja, banana, fibra de coco verde, entre outros), tem mostrado resultados bastante promissores. O presente trabalho apresenta uma revisão acerca da viabilidade da casca da laranja no processo de biossorção, por conta do alto potencial da biomassa não comestível deste fruto para o processo de tratamento de efluentes que contenham metais pesados. Em linhas gerais, estudos revelam que a casca da laranja pode ser utilizada em substituição ao carvão ativado comercial, que possui alto custo, mas que ainda é a técnica mais empregada para a remoção de metais em águas contaminadas. A modificação química da casca da laranja também tem mostrado excelentes resultados para a adsorção dos íons metálicos, porém estudos toxicológicos ainda necessitam ser realizados acerca dos riscos de contaminação com compostos secundários. A dessorção e regeneração dos biossorbentes tornam o processo de biossorção economicamente viável, uma vez que pode recuperar os metais e reduzir a exploração das reservas.

**Palavras-chave:** Metais pesados; Casca da laranja; Biossorção; Dessorção; Regeneração.

\*E-mail: [wallasdouglas\\_wdms@hotmail.com](mailto:wallasdouglas_wdms@hotmail.com)

## **ORANGE PEEL APPLICATION FOR HEAVY METALS REMOVAL: A REVIEW**

### **ABSTRACT**

The pollution of water resources, especially for heavy metals, generates environmental impacts and is constituted as a global concern, both as refers the upward lack this feature and, consequently, the high energy and financial costs linked to their treatment as to the risks posed to the health of living beings. Alternatively, several treatment techniques have been proposed for removal of natural waters metals, highlighting the adsorption technologies. The use of the biosorbents derived from mesocarp of the shell and of different fruits (orange, banana, coconut fiber, among others), have shown very promising results. This paper presents a review of the orange peel viability in the biosorption process, due to the high potential of this fruit inedible biomass to the treatment process of effluents containing heavy metals. In general, studies show that orange peel can be used to replace the activated charcoal trade, which has a high cost, but it is still the most used technique for the removal of metals from contaminated waters. The chemical modification of the orange peel has also shown excellent results for the adsorption of metal ions, however toxicological studies still need to be made about the contamination risks by secondary compounds. Desorption and regeneration of the biosorbent make the process economically viable biosorption since they can recover metals and to reduce the exploitation of reserves.

**Keywords:** Heavy metals; Orange peel; Biosorption; Desorption; Recovery.

### **1. METAIS PESADOS E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

O crescimento populacional, aliado aos processos industriais e a urbanização não planejada têm gerado sérios impactos ao meio ambiente, particularmente aos recursos hídricos, pois acompanhando essa expansão, vários poluentes vêm sendo constantemente difundidos pelas reservas, por meio de diferentes fontes antrópicas, limitando seus múltiplos usos. Entre os mais tóxicos, destacam-se os metais pesados, corantes, pesticidas, derivados

fenólicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, entre outros.<sup>1</sup> Uma vez dispersos no meio ambiente, esses poluentes podem atingir toda a cadeia trófica, sendo que aqueles que se encontram no topo da cadeia alimentar, como é o caso dos seres humanos, estão mais propensos à exposição dos níveis mais elevados.<sup>2</sup> Muitos pesquisadores têm investido esforços para compreender as diferentes vias de acesso e os mecanismos de distribuição dos metais pesados em águas para consumo humano, pelo seu elevado potencial bioacumulador e biomagnificador.<sup>3,4,5,6</sup>

Os efluentes domésticos e industriais estão entre as principais fontes de metais, como o chumbo (Pb), cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn) e níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg).<sup>7,8</sup> O Pb possui diversos efeitos no organismo humano, desde neurológicos até cardiovasculares.<sup>9</sup> O excesso de Cu no organismo humano leva a sua deposição no fígado e subsequentes vômitos, problemas respiratórios, entre outros.<sup>10,11</sup> Já o Cd, a exposição crônica pode levar à disfunção renal, bronquite, doenças gastrintestinais e até à morte.<sup>7</sup> No caso do Zn, quando em altas concentrações em um ambiente pode levar a dores de estômago, distúrbios pulmonares, febre, retardo do crescimento e até mesmo câncer.<sup>12</sup> Em pequenas quantidades o Ni é essencial, porém em altas concentrações aumentam-se as possibilidades de desenvolver câncer de pulmão, nariz, próstata, entre outras complicações.<sup>13</sup> Apesar do Cr (III) ser menos tóxico que o Cr (VI), à exposição prolongada pode causar problemas como alergias na pele e câncer.<sup>14</sup> A grande exposição ao Hg é capaz de afetar o sistema nervoso e renal, sendo a “doença de Minamata” um dos casos mais conhecidos mundialmente á respeito desses efeitos.<sup>5,15</sup> Em um efluente, os metais podem ser encontrados tanto na forma de íons-livres quanto como complexos organo-minerais solúveis e/ou adsorvido às partículas sólidas.<sup>16</sup> No Quadro 1, encontram-se os metais frequentemente encontrados em diferentes setores industriais, cuja prioridade de recuperação considerou o risco ambiental, taxa de esgotamento de reserva e a combinação de ambos os fatores.

**Quadro 1-** Metais pesados encontrados nos efluentes de alguns setores industriais. (Adaptado)<sup>17</sup>

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

Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas e utilizadas para o tratamento de águas distribuição, entretanto, o alto gasto energético e financeiro empregado, se apresenta como aspecto negativo, já que isso também aumenta o custo de obtenção de água limpa, dificultando sua aquisição pela parcela da população que vive em condições de pobreza, principalmente nos países subdesenvolvidos, onde há escassez de água.<sup>18</sup>

Todavia, os despejos de águas residuais em condições e ambientes inadequados, contribuem severamente para o aumento da escassez de água potável para consumo humano, visto que em muitos países em desenvolvimento, as águas subterrâneas são as principais fontes de água potável, e na maioria dos casos, é a única fonte de água potável para comunidades rurais e grandes cidades.<sup>19</sup> Por esses motivos, e também preocupados com as sanções que podem ser aplicadas, as indústrias têm buscado tratamentos eficazes e menos dispendiosos para seus resíduos.

Quando se tratam de efluentes líquidos, diversas técnicas como a adsorção,<sup>20</sup> coagulação/floculação,<sup>21</sup> eletrocoagulação<sup>22</sup>, oxidação avançada<sup>23</sup>, precipitação química,<sup>24</sup> processo biológico, de troca iônica,<sup>25</sup> extração com solvente,<sup>26</sup> ultrafiltração,<sup>27</sup> deposição eletroquímica,<sup>28</sup> separação por membrana, entre outros, tem sido utilizado para a remoção dos metais pesados a partir de águas residuais,<sup>2</sup> todavia, a adsorção tem sido um dos métodos mais eficazes quando se deseja um processo mais avançado,<sup>18</sup> tendo em vista que os demais podem gerar grandes volumes de lamas, necessitando de um tratamento adicional ou até mesmo pelo custo do processo, bem como a eficácia.<sup>29</sup>

## 2. BIOSSORÇÃO

A adsorção é um processo que ocorre quando uma substância (adsorvato), presente em um líquido ou gás, permanece retida sobre a superfície de um sólido (adsorvente), em virtude de interações intermoleculares, eletrostáticas, dipolares, de Van der Waals, ou de um conjunto destas.<sup>21,30,31</sup> Essas interações dependem da natureza das espécies envolvidas, podem ocorrer de forma isolada ou simultânea, de modo que quanto mais fortes forem as interações mais efetivo será o processo de adsorção.<sup>2,30,31</sup> O avanço nas pesquisas com materiais adsorventes permite que a adsorção de metais possa se dar por diferentes vias, a exemplo da troca iônica, interação ácido-base, polarização de eletrônica, forças de dispersão, etc.

Quando se utiliza a biomassa como o adsorvente para retenção, remoção ou recuperação de metais, a técnica passa a ser denominada como bioadsorção ou sorção, e trata-se de uma tecnologia promissora que busca o desenvolvimento de materiais alternativos, com baixo custo e que sejam eficazes quando se objetiva o tratamento de águas residuais.<sup>17,2</sup> Além de exigir pouco processamento, a biomassa é abundante na natureza como resíduo ou subproduto.<sup>8</sup> Atualmente vem sendo testados vários tipos de biomassa para fins de adsorção de metais pesados, incluindo a biomassa fúngica, bacteriana, algas, turfa, madeira, casca, folhas, papel, resíduo de café, entre outros biomateriais.<sup>29,32,33,34</sup> A efetividade de um bioadsorvente depende de suas propriedades particulares, como a área superficial, o volume dos poros e sua distribuição de tamanho, bem como dos parâmetros operacionais, como pH, temperatura, concentração das espécies metálicas, tempo de contato e tamanho de partícula do adsorvente.<sup>8,43</sup>

## 3. REAPROVEITAMENTO DAS CASCAS DA LARANJA COMO BIOSSORVENTE

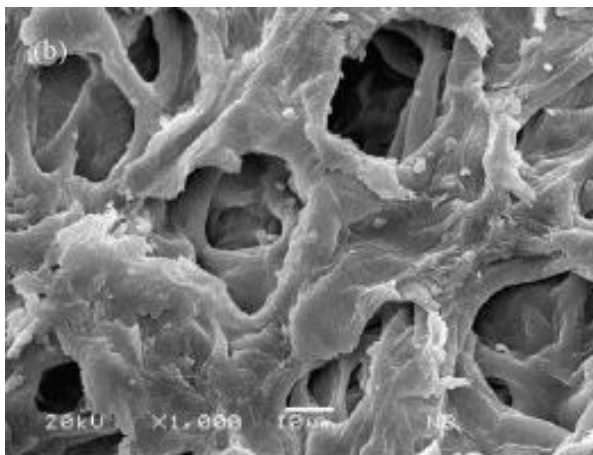
A utilização da biomassa vegetal para a adsorção de metais pesados é uma linha de pesquisa promissora, uma vez que diferentes espécies de casca mostraram alta capacidade de remoção de íons metálicos de soluções aquosas,<sup>36,37,38</sup> surgindo como uma fonte alternativa à resina de troca iônica e ao carvão ativado.<sup>29</sup> Além da eficácia para a remoção de íons de metais pesados, mesmo em concentrações mínimas, o baixo custo atrelado à aquisição desses materiais tem atraído a atenção de muitos pesquisadores.<sup>39,40,25,41</sup> Além disso, a recuperação do metal e regeneração do bioadsorvente para uma nova aplicação pode ser realizada mediante

uma lavagem ácida da casca, tendo em vista que nessa faixa de pH os grupos carbonilos, carboxilos ou grupos hidroxilos tornam-se protonados, impedindo a atração por íons metálicos (já que estes possuem cargas positivas), liberando os íons metálicos na solução de recuperação.<sup>42</sup> Em comparação aos métodos convencionais, esta técnica tem como vantagens: baixo custo operacional, alta eficiência de remoção, minimização química e/ou lodo biológico, regeneração do biossorvente, não exigência de nutrientes adicionais e possibilidade de recuperação de metal.<sup>8,35</sup>

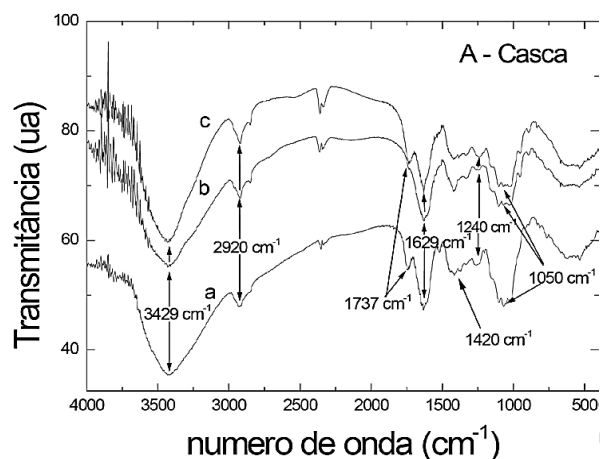
Muitos estudos vêm sendo conduzidos com a casca e o mesocarpo de diferentes frutos, como a laranja,<sup>44</sup> o limão,<sup>45</sup> banana,<sup>46</sup> maracujá,<sup>47</sup> fibra de coco verde,<sup>48</sup> melancia,<sup>49</sup> maçã,<sup>50</sup> entre outros. A grande ênfase dada à casca da laranja se deve à grande produção e consumo mundial deste fruto, mas que, lamentavelmente, gera um grande acúmulo de lixo orgânico formado, principalmente, pelas cascas. Sem um destino final adequado, esse resíduo constitui uma fonte rica em compostos fenólicos,<sup>41</sup> podendo comprometer o ecossistema do corpo receptor.

No Brasil, a laranja (*Citrus sinensis*) é produzida em grande escala, chegando a 16 milhões de toneladas ao ano.<sup>51,52</sup> A fruta pode ser consumida *in natura*, na forma de sucos ou ainda na preparação de diversos pratos culinários. Os óleos essenciais extraídos de sua casca são utilizados nas indústrias de perfume, cosméticos e de limpeza.<sup>53</sup> Atualmente, o país está entre os maiores produtores e exportadores de suco de laranja do mundo.<sup>54,52</sup>

A porosidade da biomassa a partir da casca da laranja encontra-se na zona de albedo, sendo essa a parte branca e esponjosa, consistindo em células parenquimáticas alargadas com grandes espaços intercelulares, conforme mostrado na microscopia eletrônica apresentada na Figura 1. No caso da zona de flavedo, a estrutura celular externa é mais compacta, contendo glândulas de óleo e coberta por uma camada de cera natural.<sup>55</sup>

**Figura 1-** Microfotografia eletrônica de varredura da casca da laranja. (Adaptada)<sup>55</sup>

De um modo geral, a casca da laranja é composta, principalmente, por celulose, pectina, ácido pécico, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outros compostos de baixo peso molecular.<sup>56,8</sup> Esses grupos possuem a capacidade de se ligar aos metais pesados pela doação de um par de elétrons, formando complexos com os íons metálicos em solução.<sup>57</sup> A caracterização desses materiais por espectroscopia na região do infravermelho pode ser visualizada na Figura 2, na qual observa-se uma banda larga e forte em  $3429\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação O-H. Já os picos em  $1240$ ,  $1629$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídos à ligação C-O. Identificou-se ainda um pico em  $2920\text{ cm}^{-1}$ , característico da ligação C-H. Desta forma, pode-se inferir que há presença da hidroxila, carbonila e dos grupos carboxílicos na casca da laranja. Na Figura 2, as letras a, b e c, representam a casca da laranja *in natura*, modificada com NaOH e modificada com NaOH e ácido cítrico, respectivamente.<sup>14</sup>

**Figura 2-** Espectro de infravermelho da casca da laranja. (Adaptada)<sup>14</sup>

Outra estratégia de adsorção bastante investigada é a modificação dos biossorbentes lignocelulósicos brutos por meio de tratamentos químicos. Este processo visa aumentar a capacidade de sorção, bem como variar as propriedades da celulose, tais como o carácter hidrofílico ou hidrofóbico, elasticidade, solvência em água, resistência ao ataque microbiológico e resistência térmica.<sup>58,59</sup> No geral, as modificações químicas consistem em fazer a deslignificação de biomassa, a esterificação de grupos carboxílicos e fosfato, metilação dos grupos amino e hidrólise de grupos carboxilato.<sup>60</sup> Apesar da grande utilização das cascas, ainda há poucas pesquisas que discorram a respeito das características anatômicas e químicas das cascas, bem como sobre o mecanismo do processo de adsorção,<sup>61,29</sup> impulsionando o investimento de mais pesquisas na área.

Cabe ainda ressaltar que a biossorção não se dá por um único mecanismo, e que os mesmos diferem quantitativamente e qualitativamente, a depender da origem da biomassa, do processamento e da espécie utilizada. Podem ocorrer simultaneamente a complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); quelação (união entre complexos formados por um composto orgânico e um metal, por pelo menos dois sítios); troca iônica (formação de espécies moleculares através do intercâmbio de íons); adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico) e precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo) entre os diferentes cátions e a biomassa.<sup>16,62</sup>



#### 4. ESTUDOS DE CASO

Estudos foram realizados para a remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso, modificando quimicamente a casca da laranja com álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), saponificação alcalina ( $\text{NaOH}$ ) e sob diferentes concentração de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). O álcool isopropílico teve como função a remoção da cor e da polaridade de algum composto. O  $\text{NaOH}$  objetivou a remoção da hemicelulose, pigmentos, entre outros. Já o  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  objetivou a formação de anidrido, que seria combinado com o hidroxilo de celulose, formando uma ligação éster e introduzindo o carboxilo na celulose, aumentando por sua vez, a atração dos íons metálicos. Os resultados mostraram que a adsorção foi mais eficiente em pH 6,0 para os resíduos que foram modificados com  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), sob temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .<sup>44</sup> A adsorção dos íons metálicos na superfície da casca da laranja é possível graças à quantidade de sítios ácidos totais serem maior que os sítios básicos, possibilitando tal interação.<sup>63</sup> Nesse caso, o aumento dos sítios ácidos pode ser explicado pela modificação com o  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .<sup>64</sup> O acompanhamento do pH forneceu as seguintes conclusões: (1) em pH mais baixos, os íons  $\text{H}^+$  competem com os íons metálicos, ocupando com mais facilidade a superfície dos bioissorvente; (2) na faixa de pH entre 5,8 e 6,5, aumentaram-se as cargas negativas do bioissorvente, atraindo os íons metálicos; (3) com o aumento do pH houve a formação de complexos aniônicos de hidróxido, diminuindo a concentração do íons metálicos livres e, conseqüentemente, sua adsorção. Foi observado ainda que, à medida que o  $\text{Cd}^{2+}$  é adsorvido na superfície do bioissorvente, há liberação de  $\text{H}^+$  para a solução, o que faz o pH da mesma diminuir.

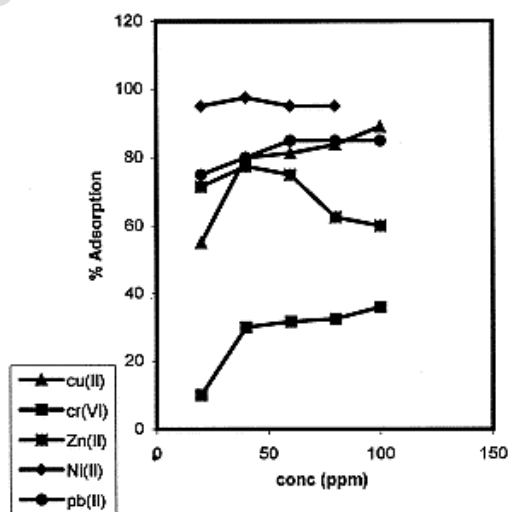
Um estudo realizado por Lugo-Lugo et al. (2009)<sup>55</sup> para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  com a casca de laranja quimicamente modificada corrobora com os relatos de Sen et al. (2015)<sup>29</sup> em relação ao efeito do pH, na qual, para um valor de pH 2,0, houve repulsão eletrostática entre a superfície do bioissorvente e o íon metálico, em consequência do excesso de íons  $\text{H}^+$ , e à medida que o pH do sistema aumentou, observou-se um favorecimento à adsorção dos metais, que se deu devido a atração eletrostática, sendo que a maior adsorção ocorreu em pH 5,0. Além disso, com o aumento do pH ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos e, como além da atração do adsorvato pela superfície do sólido necessita-se que haja um comportamento liofóbico (a sorção aumenta com o decréscimo da solubilidade) para a maioria dos metais, isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH.<sup>62</sup>

Almeida et al. (2012)<sup>53</sup> estudou soluções aquosas de nitrato de chumbo (10 g/L) e nitrato de prata (1 g/L), a fim de observar o percentual de remoção de cada íon a partir da casca da laranja bruta. A remoção de  $Pb^{2+}$  foi aproximadamente 100%, mas a remoção de prata não foi expressiva. Os resultados atestaram o observado por muitos pesquisadores, onde a capacidade adsortiva de cada material também pode variar de um metal para outro.

Diferentes modificações químicas sob a casca de laranja foram preparadas para entender o mecanismo de adsorção de  $Cu^{2+}$  a partir de soluções de cloreto. A que obteve maior destaque foi a saponificação alcalina (álcool isopropílico aquoso), sob agitação com NaOH e  $(C_6H_8O_7) \cdot (0,6 \text{ mol L}^{-1})$  à 80 °C, com adsorção máxima de  $Cu^{2+}$  de  $1,22 \text{ mol kg}^{-1}$ .<sup>65</sup>

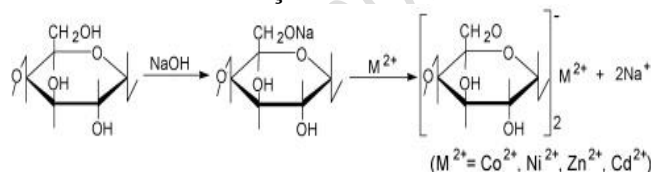
Em águas residuais, geralmente, existem vários metais disponíveis para a remoção, podendo até ocorrer a supressão da adsorção de algum desses, pois os cátions metálicos irão competir entre si, buscando ocupar os sítios ativos.<sup>6,29</sup> Estudos realizados com resíduos provenientes da galvanoplastia, contendo Zn, Ni, Cu, Pb e Cr, também demonstraram o potencial da casca da laranja como adsorvente. A adsorção máxima de  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  chegou a  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que a adsorção de  $Cr^{6+}$  manteve-se mínima ao longo de uma ampla faixa de concentração (20-100  $\text{mg L}^{-1}$ ), conforme mostra a Figura 3. Em baixas concentrações (20  $\text{mg L}^{-1}$ ), a ordem de adsorção foi  $Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{6+}$ . Na concentração mais elevada (100  $\text{mg L}^{-1}$ ), a ordem observada foi  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{6+}$ .<sup>67</sup>

**Figura 3-** Efeito da concentração de biossorvente sob a adsorção de metais.<sup>67</sup>



Li et al. (2008)<sup>68</sup> estudaram o efeito de diferentes modificações químicas sobre as propriedades adsorventes, incluindo saponificações alcalinas (NaOH, NH<sub>4</sub>OH e Ca(OH)<sub>2</sub>), ácidos (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e saponificação com NaOH (SNA), foram investigados para adsorção dos íons Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. Por meio dos espectros de FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier), percebeu-se que existem diferentes grupos funcionais em adsorventes que são capazes de reagir com os íons de metal em solução aquosa. As capacidades de adsorção máxima de Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> para o SPA (casca de laranja modificada com ácido fosfórico após SNA), SCA (casca de laranja modificada com ácido cítrico após SNA) e SOA (casca de laranja modificada com ácido oxálico após SNA) aumentaram 95%, 178%, 60% e 130%, respectivamente, em comparação com casca de laranja bruta. O mecanismo de troca iônica proposto para a adsorção de Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e outros cátions bivalentes, pode ser visualizado na Figura 4.

**Figura 4-** Proposição mecanística para o processo de adsorção de íons metálicos, utilizando cascas de laranja com diferentes modificações como bioissorvente.<sup>68</sup>



Após a saponificação alcalina, os íons de hidrogênio são liberados pra solução e, o Na<sup>+</sup> por sua vez, se liga à superfície do adsorvente. Ao se submeter o bioissorvente a uma solução concentrada com diferentes metais, o Na<sup>+</sup> é substituído devido à maior afinidade eletrônica destes pela superfície do bioissorvente.

Apesar de haver uma série de artigos publicados a respeito de bioissorventes, ainda há poucos estudos completos de comparação entre adsorventes, bem como, uma grande lacuna no estudo do sistema de adsorção competitiva. De tal forma, faz-se necessário: (i) prever o desempenho dos processos de adsorção para a remoção de metais pesados de efluentes industriais reais sob uma gama de condições operacionais, (ii) melhorar a compreensão dos mecanismos de bioissorção, e (iii) demonstrar a viabilidade do uso de bioissorventes em escala industrial.<sup>69</sup>

## 5. DESSORÇÃO E REGENERAÇÃO

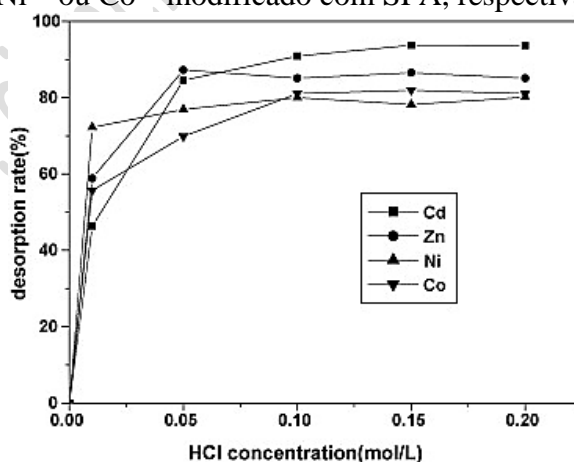
Um adsorvente eficaz e de potencial para a remoção de íons metálicos é caracterizado não somente pela sua boa capacidade de adsorção, mas também pela dessorção dos íons metálicos,<sup>70</sup> uma vez que a regeneração dos biossorventes para reutilização e recuperação dos adsorvatos, tornam o processo de tratamento economicamente viável.<sup>71,72</sup>

No processo de dessorção ou eluição, os metais pesados que se encontrem aderidos à superfície do adsorvente passam para a fase fluida. O solvente utilizado nesse processo passa a ser denominado como eluente.<sup>73</sup> O mecanismo de dessorção é semelhante ao da biossorção e, podem envolver a troca ou complexação de íons.<sup>74</sup>

O agente de extração selecionado para a dessorção deve ser de baixo custo, altamente eficiente e não prejudicial ao adsorvente.<sup>70</sup> A eficiência do eluente é fortemente dependente do tipo de biossorvente e mecanismo de biossorção;<sup>41</sup> e pode ser medida pela razão sólido-líquido (S / L).<sup>73</sup> Já a solução resultante, pode ser processada por outras técnicas como, por exemplo, a eletroquímica.<sup>75,48</sup>

Além dos parâmetros anteriormente citados, na Figura 5 pode-se visualizar que a dessorção também é dependente da modificação realizada sob o biossorvente.

**Figura 5-** Efeito de diferentes concentrações de HCl em taxas de dessorção de Cd<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup> modificado pela SCA e Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup> modificado com SPA, respectivamente.<sup>68</sup>



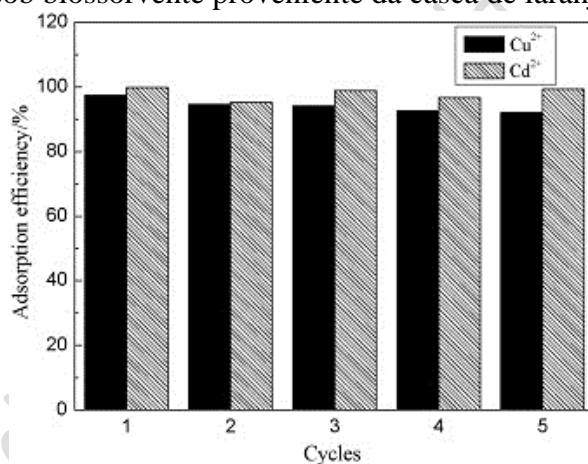
A interpretação da Figura 5 revelou que a SCA modificada quimicamente, permitiu a dessorção de 94% do Cd<sup>2+</sup> utilizando uma solução de HCl (0,15 mol L<sup>-1</sup>), enquanto para o Zn<sup>2+</sup> recuperou-se 87,23% com uma solução de HCl menos concentrada (0,05 mol L<sup>-1</sup>). Os

melhores resultados de dessorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  desse mesmo estudo, foram obtidos com SPA como modificador químico e  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como solução de eluição, recuperando 81,06 e 80,11% dos metais, respectivamente.<sup>68</sup>

A utilização da casca de laranja bruta também foi testada em outro estudo com vistas à biossorção do  $\text{Ni}^{2+}$ , demonstrando dessorção de 95,83% em uma coluna e 76% para o processo em operação descontínua, com uma solução eluente de  $\text{HCl}$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), possibilitando ainda, alta eficiência na regeneração do biossorvente e reciclagem em três ciclos. Quando avaliou-se em água residual da galvanoplastia, foi possível recuperar 93,33% do  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>67</sup>

A Figura 6 diz respeito a um estudo realizado visando conhecer o comportamento dos processos de adsorção-dessorção, após a regeneração do biossorvente.

**Figura 6-** Variação de eficiências de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em relação ao número de ciclo de adsorção-dessorção sob biossorvente proveniente da casca de laranja.<sup>76</sup>



Os resultados apresentados na Figura 6 demonstraram que ao se utilizar uma modificação do biossorvente com ácido mercaptoacético, a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  permaneceu praticamente constante por mais de cinco ciclos, e a regeneração foi realizada com uma solução de  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ),<sup>76</sup> mostrando-se semelhante a outro estudo que teve por modificação o  $\text{NaOH}$ , mas que também utilizou como solução dessorvente o  $\text{HCl}$  sob a mesma concentração.<sup>77</sup>

A dessorção também está ligada ainda ao tipo de metal que se deseja recuperar, pois para o  $\text{Cr}^{3+}$  as dessorções mostraram-se baixas, não ultrapassando sequer 30% da quantidade

total de metal adsorvido, tanto para o resíduo da laranja bruto, quanto sob diferentes modificações químicas.<sup>14</sup>

Para o  $Pb^{2+}$ , quando a casca de laranja foi modificada com  $HNO_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) conseguiu-se regenerar o bioissorvente e recuperar o metal com uma eficiência acima de 90% por até quatro ciclos, utilizando o  $HCl$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) como solução de eluição.<sup>48</sup>

Apesar de o carvão ativado comercial ser considerado um ótimo adsorvente de poluentes em águas e efluentes, o alto custo financeiro e energético, bem como a perda da sua capacidade, após ciclos de adsorção-dessorção, limita o seu uso, tornando os biomateriais mais atrativos.<sup>11,41</sup>

Finalmente, fazendo-se uma avaliação geral, percebe-se que as cascas de laranja podem ser utilizadas para substituir o carvão ativado comercial, bem como outros materiais utilizados para tal finalidade, possuindo eficácia igual ou superior aos mesmos, mesmo em concentrações traço do metal. Essa capacidade adsortiva pode apresentar melhorias significativas pela modificação da biomassa vegetal, mas a toxicologia desses materiais para o meio ambiente, após processo de saturação, ainda precisa ser investigada.

## 6. CONCLUSÕES

A aplicação da casca da laranja como adsorvente agrega valor a mesma e, contribui para o crescimento da economia local. Este bioissorvente apresenta elevada eficiência para a remoção de diferentes metais, com atenção especial para metais pesados como Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Co e Pb, em diferentes concentrações, demonstrando remoção igual ou semelhante ao carvão ativado comercial. A modificação do biomaterial pode promover grandes melhorias no processo de troca iônica. O desenvolvimento de pesquisas para aplicação do tratamento em macroescala, de modo que viabilize a recuperação dos metais e regeneração dos biomateriais, tem atraído o interesse dos pesquisadores e tornado a bioissorção uma área em constante ascensão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; *Materials*. 2014, 7, 1.

[2] ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z.; *J. Mol. Liq.* 2015, 209, 1.

- [3] HE, J.; CHARLET, L.; *J. Hydrol.* 2013, 492, 1.
- [4] KEDZIOREK, M. A. M.; ETCHEBERS, O.; REYNAL-PREUD'HOMME, C.; BOURG, A. C. M.; *Procedia Earth Planet. Sci.* 2013, 7, 1.
- [5] WU, M. D. J.; YING, T.; SHEN, Z.; WANG, H.; *Pediatr. Neurol.* 2014, 51, 1.
- [6] RAZAK, N. H. A.; PRAVEENA, S. M.; ARIS, A. Z.; HASHIM, Z.; JEGH (2015), doi:10.1016/j.jegh.2015.04.003.
- [7] FU, F.; WANG, Q.; *J. Environ. Manage.* 2011, 92, 3.
- [8] SAKA, C.; SAHIN, O.; KÜÇÜK, M. M.; *IJEST.* 2012. 9, 2.
- [9] MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; *Rev. Panam. Salud Publ.*, 2004, 15, 2.
- [10] AKAR, S. T.; AKAR, T.; KAYNAK, Z.; ANILAN, B.; CABUK, A.; TABAK, O.; DEMIR, T. A.; GEDIKBEY, T.; *Hydrometallurgy.* 2009, 97, 1-2.
- [11] BILAL, M.; SHAH, J. A.; ASHFAQ, T.; GARDAZI, S. M. H.; TAHIR, A. A.; PERVEZ, A.; HAROON, H.; MAHMOOD, Q.; *J. Hazard. Mater.* 2013, 263, 1.
- [12] CAPRARESCU, S.; RADU, A. L.; PURCAR, V.; IANCHIS, R.; SARBU, A.; GHIUREA, M.; NICOLAE, C.; MODROGAN, C.; VAIREANU, D. I.; PÉRICHAUD, A.; EBRASU, D. I.; *Appl. Surf. Sci.* 2015, 329, 1.
- [13] ALOMÁ-VICENTE, I. de la C.; BLÁZQUEZ-GARCÍA, G.; CALERO-DE-HOCES, M.; MARTÍN-LARA, A.; RICO, I. L. R.; RONDA-GÁLVEZ, A.; *Rev. Cubana Quím.* 2013, 25, 3.
- [14] SOUZA, J. V. T. M. de; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, C. D.; *Semin., Ciênc. Exatas Tecnol. (Online).* 2012, 33, 1.
- [15] KUSHWAHA, S.; SREEDHAR, B.; BHATT, R.; SUDHAKAR, P. P.; *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2015, 46, 1.
- [16] PIETROBELLI, J. M. T. de A. *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil, 2007.*
- [17] VOLESKY, B.; *Hydrometallurgy.* 2001, 59, 2-3.
- [18] REDDY, D. H. K.; LEE, S. M.; *J. Environ. Anal. Toxicol.* 2012, 2, 5.

- [19] BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R.; Adv. Colloid. Interfac. 2010, 160, 1-2.
- [20] SHYAM, R.; PURI, J. K.; KAUR, H.; AMUTHA, R.; KAPILA, A.; J. Mol. Liq. 2013, 178, 1.
- [21] LAKHERWAL, D.; IJERD. 2014, 4, 1.
- [22] RINCON, G. J.; LA MOTTA, E. J.; J. Environ. Manage. 2014, 144, 1.
- [23] WANG, L.; YUAN, X.; ZHONG, H.; WANG, H.; WU, Z.; CHEN, X.; ZENG, G.; Chem. Eng. J. 2014, 258, 1.
- [24] MELLA, B. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2013.
- [25] NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; YUE, Q. Y.; LI, Q.; NGUYEN, T. V.; Bioresour. Technol. 2013, 148, 1.
- [26] KUL, M.; OSKAY, K. O.; Hydrometallurgy. 2015, 155, 1.
- [27] QIU, Y. R.; MAO, L. J.; Desalination. 2013, 329, 1.
- [28] TANG, X.; ZHANG, Q.; LIU, Z.; PAN, K.; DONG, Y.; LI, Y.; J. Mol. Liq. 2014, 191, 1.
- [29] SEN, A.; PEREIRA, H.; OLIVELLA, M. A.; VILLAESCUSA, I.; Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015, 12, 1.
- [30] BEDIAKO, J. K.; WEI, W.; KIM, S.; YUN, Y. S.; J. Hazard. Mater. 2015, 299, 1.
- [31] GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M.; Arabian J. Chem. 2015, 8, 1.
- [32] PUJOL, D.; BARTROLÍ, M.; FIOL, N.; TORRE, F. de la; VILLAESCUSA, I.; POCH, J.; Chem. Eng. J. 2013, 230, 1.
- [33] SIMATE, G. S.; NDLOVU, S.; J. Ind. Eng. Chem. 2015, 21, 1.
- [34] SINGHA, A. S.; GULERIA, A.; EAEF. 2015, 8, 1.
- [35] PINO, G. H. TOREM, M. L.; Tecnol. Metal. Mater. Miner. 2011, 8, 1.
- [36] HEGAZI, H. A.; HBRC Journal. 2013, 9, 3.
- [37] SONG, S. T.; SAMAN, N.; JOHARI, K.; MAT, H.; Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 36.



- [38] SAMAN, N.; AZIZ, A. A.; JOHARI, K.; SONG, S. T.; MAT, H.; *Process Saf. Environ. Prot.* 2015, 96, 1.
- [39] FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J.; *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, 1.
- [40] LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S.; *Solid State Sci.* 2012, 14, 2.
- [41] BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A.; *Chem. Eng. J.* 2015, 270, 1.
- [42] HORSFALL JUNIOR, M.; OGBAN, F. E.; AKPORHONOR, E. E.; *Electron. J. Biotechno.* 2006, 9, 2.
- [43] GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; *Inc. Soc.* 2013, 6, 2.
- [44] LI, X.; TANG, Y.; XUAN, Z.; LIU, Y.; LUO, F.; *Sep. Purif. Technol.* 2007, 55, 1.
- [45] HUSOON, Z. A.; AL-AZZAWI, M. N. A.; AL-HIYALY, S. A. K.; *JNUS.* 2013, 16, 2.
- [46] WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M.; *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 10.
- [47] CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 5.
- [48] SILVA, K. M. D. da; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A. da; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S.; *Engevista.* 2013, 15, 1.
- [49] LAKSHMIPATHY, R.; SARADA, N. C.; *Int. J. Miner. Process.* 2013, 122, 1.
- [50] CHAND, P.; BAFANA, A.; PAKADE, Y. B.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2015, 97, 1.
- [51] BRASIL. [http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/projecoes\\_2013-2014\\_2023-2024.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/projecoes_2013-2014_2023-2024.pdf), acessada em setembro 2015.
- [52] MAPA. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/citrus>, acessada em setembro 2015.
- [53] ALMEIDA, J. da S. M de; FRANCO JR., M. R.; ROCHA, N. R. A. F.; ROSSI, A. S.; *Rev. CTA.* 2012, 8, 1.
- [54] ZULIAN, A.; DÖRR, A. C.; ALMEIDA, S. C.; REGET. 2013, 11, 11.
- [55] LUGO-LUGO, V.; LÓPEZ, S. H.; DÍAZ, C. B.; NÚÑEZ, F. U.; BILYEU, B.; *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 2-3.
- [56] XUAN, Z.; TANG, Y.; LI, X.; LIU, Y.; LUO, F.; *Biochem. Eng. J.* 2006, 31, 2.

- [57] PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; VEGLIÒ, F.; TORO, L.; Chem. Eng. Sci. 2003, 58, 20.
- [58] MCDOWALL, D. J.; GUPTA, B. S.; STANNETT, V. T.; Prog. Polym. Sci. 1984, 10, 1.
- [59] O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F.; Bioresour. Technol. 2008, 99, 15.
- [60] DEMIRBAS, A. J.; Hazard. Mater. 2008, 157, 2-3.
- [61] RAJA RAO, P.; BHARGAVI, C. H.; IJCE. 2013, 3, 3.
- [62] SILVA, J. L. B. C. da; PEQUENO, O. T. B. de L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O. de; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M.; Ciênc. Saúde Colet. 2014, 3, 3.
- [63] VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E.; Bioresour. Technol. 2001, 78, 2.
- [64] RANGEL-MENDEZ, J. R.; STREAT, M.; Water Res. 2002, 36, 5.
- [65] LU, D.; CAO, Q.; LI, X.; CAO, X.; LUO, F.; SHAO, W.; Hydrometallurgy. 2009, 95, 1-2.
- [66] BULUT, Y.; TEZ, Z.; J. Environ. Sci. 2007, 19, 2.
- [67] AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; AHMAD, R.; AHMAD, J.; J. Hazard. Mater. 2000, 79, 1-2.
- [68] LI, X.; TANG, Y.; CAO, X.; LU, D.; LUO, F.; SHAO, W.; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008, 317, 1-3.
- [69] GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; JECE. 2014, 2, 1.
- [70] AKPOMIE, K. G.; DAWODU, F. A.; ADEBOWALE, K. O.; AEJ. 2015, 54, 3.
- [71] IGBERASE, E.; OSIFO, P.; OFOMAJA, A.; JECE. 2014, 2, 1.
- [72] AKPOMIE, K. G.; DAWODU, F. A.; BJBAS. 2015, 4, 1.
- [73] MOURA, M. C. P. A. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2001.
- [74] NJIKAM, E.; SCHIEWER, S.; J. Hazard. Mater. 2012, 213-214.

[75] MONTEIRO, R. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2009.

[76] LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q.; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2009, 73, 1.

[77] KHORMAEI, M.; NASERNEJAD, B.; EDRISI, M.; ESLAMZADEH, T.; J. Hazard. Mater. 2007, 149, 2.

*Química: ciência, tecnologia e sociedade*