CAPÍTULO XIX

A Nanotecnologia como Método Alternativo para Remediação de Águas Contaminadas

*Fernanda A. Sampaio da Silva

Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ

*fernandasampaio@id.uff.br

<https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-19>

RESUMO

Devido ao aumento significativo das atividades urbanas e industriais nas últimas décadas, há uma crescente preocupação com questões relacionadas à qualidade dos corpos hídricos. A poluição hídrica constitui uma enorme ameaça à flora e à fauna aquática que pode levar ao surgimento de um desequilíbrio ambiental severo. Portanto, a implementação de medidas alternativas e de baixo custo, visando ao combate à poluição hídrica. Diversas alternativas têm sido estudadas com o intuito de livrar os rios, lagos e mares de poluentes perigosos, principalmente os metais pesados. Dentre as possíveis soluções, destaca-se o uso da nanotecnologia. É possível promover a degradação de poluentes a partir de partículas metálicas. Esta técnica utiliza nanopartículas de ferro com o intuito de promover uma reação de oxirredução e assim transformar íons maléficos em substâncias de menor potencial ofensivo. A aplicação do ferro metálico (Fe^0) como material descontaminante já se encontra em uso para remediação ambiental. Entretanto, em sua síntese convencional é necessário o uso de borohidreto de sódio (NaBH_4), uma substância agressiva ao ambiente e à saúde. O objetivo deste capítulo consiste em mostrar a importância da nanotecnologia na remediação dos corpos hídricos, bem como apresentar um modo alternativo de síntese de partículas de ferro a partir de uma rota ambientalmente favorável utilizando extratos vegetais como precursores. As partículas de ferro metálico incorporadas em fase orgânica mostra-se como uma solução eficaz e de baixo custo.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Remediação; Águas Contaminadas; Poluentes; Oxirredução

INTRODUÇÃO

A intensa atividade urbana e industrial contribui fortemente para a contaminação dos corpos hídricos. Portanto, a implementação de práticas que visem o desenvolvimento sustentável tornou-se um desafio mundial. Há crescente interesse no desenvolvimento de novas técnicas que visem à criação ou ao aperfeiçoamento de processos industriais já existentes, principalmente no que tange ao tratamento e aproveitamento de efluentes e resíduos sólidos.

Há uma constante preocupação com a qualidade das águas de rios e lagos, principalmente devido à contaminação por metais pesados. Esses contaminantes têm recebido atenção especial porque apresentam característica de toxicidade, não biodegradabilidade, além de oferecerem perigo à saúde humana em decorrência da bioacumulação. Felizmente, existem técnicas físico-químicas tais como a oxirredução ou a adsorção que são capazes de transformar esses elementos e reduzir seu potencial tóxico. Isto pode ser feito por intermédio de partículas com habilidades redutoras. Além disso, a remoção desses compostos pode ser facilitada pela utilização de materiais adsorventes.

O ferro em seu estado reduzido (Fe^0) constitui um dos principais elementos capazes de reduzir o número de oxidação de diversos metais contaminantes. A Equação 1 mostra como partículas de Fe^0 são capazes de degradar Cr^{6+} a Cr^{3+} :

A Equação 1 apresenta como partículas de Fe^0 são capazes de transformar a espécie Cr^{6+} (mais tóxica) na espécie Cr^{3+} (menos tóxica) (Xiaoying et al., 2018).

A aplicação de partículas de Fe^0 em águas contaminadas aumenta as chances de degradação de poluentes e conseqüentemente a redução no nível de toxicidade. Dentre os poluentes comumente passíveis de transformação pelo Fe^0 , encontram-se: os produtos farmacêuticos, os solventes clorados e os metais, dentre outros (Machado et al., 2015).

O elemento ferro é o quarto mais abundante na crosta terrestre. Desde a década passada, muitos esforços foram realizados para investigar a remoção de contaminantes pelo Fe^0 , devido ao baixo custo, abundância, características não tóxicas e fácil produção (Dyonisius e Hong, 2014 ; Devatha et al., 2016).

O Fe^0 apresenta-se como um metal reativo com potencial padrão de redução ($E_0 = -0,44 \text{ V}$). Portanto, constitui um agente redutor eficaz quando reage com contaminantes oxidados, tais como o Cr (VI) (Dyonisius e Hong, 2014 ; Devatha et al., 2016). O mecanismo de remoção dos contaminantes compreende a transferência direcionada de elétrons do ferro zero aos contaminantes que são transformados em espécies menos tóxicas (Devatha et al., 2016).

No entanto, a própria síntese convencional de partículas de Fe^0 emprega substâncias tóxicas ao ecossistema. E ainda, o método tradicional de produção inclui alguns inconvenientes importantes que não podem ser negligenciados, tais como a contaminação de precursores e liberação de subprodutos nocivos ao meio ambiente (Johari et al., 2016). Isto é devido ao fato de que o método tradicional envolve a reação entre soluções de ferro (III) e o ferro (II) com borohidreto de sódio (NaBH_4). Embora, a princípio, este método possa parecer muito simples e rápido, pois não há necessidade de equipamentos específicos, existem algumas preocupações com saúde e segurança. O uso de compostos tóxicos, tais como o borohidreto de sódio, requer ações específicas para proteger os operadores durante o processo de produção das partículas, bem como após a síntese para remoção dos contaminantes tóxicos. Além disso, o método tradicional produz hidrogênio, o que requer medidas de segurança para reduzir ou eliminar os riscos de combustão/explosão (Machado et al., 2015).

Portanto, é conveniente utilizar rotas ambientalmente amigáveis para síntese de partículas de Fe^0 . Pois, assim sendo, a produção de partículas despoluidoras de corpos hídricos torna-se sustentável e deixa de constituir em um paradoxo, já que a produção das nanopartículas convencionais acabam por também causar algum tipo de poluição.

Atualmente, existem pesquisas em desenvolvimento que utilizam extratos orgânicos (Johari et al., 2016) na produção de Fe^0 . O objetivo desses estudos consiste em extrair a matriz fenólica de plantas e aplicá-la como um agente

reduzidor natural. Desta forma, é possível seguir uma rota verde de produção, contribuindo para a preservação ambiental.

Além da aplicação do ferro metálico no tratamento dos corpos hídricos, há materiais capazes de adsorver contaminantes. Esses materiais têm despertado grande interesse principalmente pelo fato de que são constituídos por resíduos agrícolas, ou seja, materiais com pouco valor comercial. A biomassa proveniente desses compostos possui porosidade e distribuição de cargas elétricas favoráveis à adsorção de elementos com cargas opostas, contribuindo para a redução ou eliminação dos contaminantes presentes. São os chamados biossorventes (Gupta et al., 2012).

O objetivo deste capítulo é mostrar as vantagens do ferro metálico combinado com a biomassa, para que se aumente a efetividade das partículas na remoção/degradação de poluentes presentes nos corpos hídricos.

Teoria

Uso de Nanopartículas Metálicas na Despoluição de Corpos Hídricos

A poluição ambiental em certas áreas do mundo tem se tornado cada vez mais intensa. Em especial, a poluição da água constitui um fator extremamente preocupante, pois é um dos recursos naturais básicos para a manutenção dos organismos vivos. Com o processo de industrialização e urbanização, a utilização global de água tem se tornado intensa. As atividades industriais e urbanas têm aumentado a concentração de poluentes nos corpos hídricos, afetando a saúde de milhões de pessoas ao redor do mundo. Portanto, a bioremediação destinada ao tratamento de águas residuárias apresenta-se como uma alternativa moderna e de suma importância.

No contexto da biorremediação, a nanotecnologia apresenta-se como uma possível solução no tratamento de águas contaminadas. A nanotecnologia constitui uma extensa área que comporta inúmeras aplicações na indústria de alimentos, indústria farmacêutica, indústria têxtil, medicina (diagnóstica e reparadora), óptica, ambiental (Sravanthi et al., 2018), etc.

O ferro metálico nanoparticulado têm recebido bastante atenção em relação ao tratamento dos corpos hídricos devido a sua grande área superficial e seu baixo custo de produção (Sravanthi et al., 2018).

O Fe^0 é um dos materiais muito pesquisados atualmente devido a sua capacidade de transformar os poluentes, reduzindo sua toxicidade. Isto porque, a remoção de contaminantes pelo ferro metálico envolve uma reação de oxirredução que ocorre na superfície da partícula. Portanto, a área específica tem sido reportada como um fator de influência na cinética de sequestro dos contaminante pelas partículas de Fe^0 . Em geral, ao aumentar a área superficial, pelo decréscimo do tamanho de partícula, acredita-se que a remoção de contaminantes é facilitada (Sravanthi et al., 2018), conforme ilustrado na Fig. 1.

Fig. 1. Relação entre área superficial e tamanho de partícula

Entretanto, os métodos tradicionais de obtenção do ferro metálico envolvem reações químicas entre soluções de Fe^{3+} e Fe^{2+} com borohidreto de sódio (NaBH_4) (Devatha et al., 2016). Embora, apresente-se como um método rápido e simples para redução de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , o uso de compostos tóxicos, tais como o NaBH_4 , requer ações específicas durante o processo, a fim de se evitar possíveis impactos à saúde e ao meio ambiente. Além disso, pelo método tradicional de obtenção de Fe^0 é também produzido hidrogênio, o que

requer procedimentos de segurança para eliminar ou reduzir o risco de combustão e explosão (Devatha et al., 2016). Diante dos fatos, é conveniente a adoção de uma rota verde para a síntese das partículas de Fe^0 , na qual sejam reduzidos e/ou eliminados os riscos inerentes ao processo. Uma rota promissora consiste na utilização de extratos aquosos com alta capacidade de redução, obtidos a partir de produtos naturais, tais como extratos vegetais provenientes de folhas de árvores. O uso desses extratos apresenta vantagens em relação ao método tradicional: a matriz polifenólica presente nesses materiais atua como agente protetor das partículas, protegendo-as da oxidação precoce, bem como reduzindo a possibilidade de aglomeração, e ainda, valoriza a utilização de materiais naturais, evitando seu desperdício (Sravanthi et al., 2018).

Uma das formas mais eficazes de aplicação do ferro metálico na remediação de corpos hídricos consiste na combinação deste elemento com bioprodutos que também apresentem funcionalidade no processo de despoluição (Arshadi et al., 2014; Nagouda et al., 2010). Resíduos de biomassa apresentam-se como um material alternativo de baixo valor comercial com capacidade de adsorver íons metálicos de rios, lagos e mares. Vários estudos vêm sendo realizados com diferentes biomassas, tais como: bagaço de maçã, espigas de milho, cascas de coco, etc.

Agente Redutor: Extrato Orgânico

Os antioxidantes encontrados em alguns vegetais são capazes de atuar como agentes redutores na síntese de partículas de Fe^0 . Substâncias ricas em antioxidantes são capazes de reagir com os íons férricos, em solução, promovendo a formação de Fe^0 . As principais vantagens deste método ambientalmente favorável são:

1. Baixa toxicidade quando comparada ao método tradicional utilizando o borohidreto de sódio como agente redutor (Devatha et al., 2016);
2. A homogeneidade que a matriz polifenólica induz nas partículas de Fe^0 , prolongando sua reatividade;

3. A valorização de produtos de origem natural que, em alguns casos, são considerados resíduos indesejáveis e não possuem valoração comercial.

Nadagouda et al. (Nagouda et al., 2010) compararam partículas de Fe^0 produzidas com o uso de rota verde e pelo método tradicional (utilizando o NaBH_4). Eles observaram que algumas das partículas produzidas pela rota verde não apresentaram toxicidade quando comparadas com amostras controle preparadas pelo método convencional.

Sabe-se que as folhas das árvores, em especial as árvores frutíferas, possuem altos teores de polifenóis, uma substância que possui características antioxidantes. Portanto, os extratos dessas folhas contêm substâncias bastante promissoras como agentes redutores na produção de partículas de Fe^0 .

Em diversos estudos tem sido reportada a utilização de extratos vegetais como uma alternativa às técnicas químicas e físicas de produção das nanopartículas de ferro metálico. Extratos de chá verde, chá preto, eucalipto (Chao et al., 2014), hibisco, hortelã (Fazlzadeh et al., 2017), dentre outros, vêm sendo sistematicamente utilizados na redução de íons Fe^{3+} .

A utilização de extratos vegetais não tem apresentado toxicidade aos organismos vivos, além de serem provenientes de fontes renováveis e ambientalmente amigáveis, quando comparada a outras técnicas de síntese de nanopartículas (Fazlzadeh et al., 2017).

Portanto, é aconselhável empregar extratos de vegetais na preparação de partículas de Fe^0 . Este fato elimina o paradoxo existente na produção convencional, ou seja, são empregadas substâncias tóxicas para produção de partículas despoluidoras.

Fase Orgânica: Biomassa

Os resíduos agrícolas estão se tornando materiais atrativos como precursores para o desenvolvimento de adsorventes devido a sua abundância e baixo custo, além de sua preparação demandar um processo simples e de fácil reprodutibilidade (Chao et al., 2014). O uso de biosorventes produzidos a partir de materiais agrícolas de descarte constitui uma abordagem simples no

processo de remoção de metais pesados dos corpos hídricos (Olea-Mejía et al., 2017). Além disso, suas propriedades físico-químicas favorecem sua utilização como suporte à matriz metálica constituída por partículas de Fe^0 . Isto porque a biomassa é capaz de ancorar material com carga elétrica oposta, promovendo a formação de um compósito com dupla funcionalidade: adsorção e degradação.

O uso da biomassa tem atraído bastante atenção na questão de remoção de metais pesados devido a sua grande área superficial, distribuição organizada de poros e possibilidade de manipulação, por via química, de sua superfície (Chao et al., 2014).

Atualmente, várias tecnologias vêm sendo empregadas para reduzir a concentração de metais pesados presentes nos corpos hídricos (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018), com diferentes graus de sucesso no controle ou minimização desses poluentes (Shehzad et al., 2018). Dentre as tecnologias disponíveis incluem-se a coprecipitação, troca iônica, separação por membrana e eletrodialise (Olea-Mejía et al., 2017). A desvantagem desses métodos é o alto custo, geração de subprodutos tóxicos (Shehzad et al., 2018), além da dificuldade de reciclar os subprodutos posteriormente.

Recentemente, o método de adsorção tem sido considerado o mais efetivo e viável economicamente para a remoção de metais pesados em corpos hídricos contaminados (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018). Isto é devido a sua conveniência, facilidade de operação e simplicidade de design (Shehzad et al., 2018). Portanto, o processo de adsorção é indicado para remover ou minimizar diferentes tipos de poluentes e, assim sendo, possui uma ampla gama de aplicabilidade no controle da poluição hídrica (Shehzad et al., 2018). Uma grande variedade de adsorventes de baixo custo tem sido analisada pela sua capacidade de remover poluentes de rios, lagos e mares (Olea-Mejía et al., 2017; Shehzad et al., 2018).

Em geral, um adsorvente é classificado como de baixo custo se sua produção demandar pouco processamento, se se apresenta de forma abundante na natureza, ou se é um subproduto ou resíduo industrial. Por essa perspectiva, vários adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos a partir de diferentes matérias primas, entretanto, muitos apresentam um baixo potencial de adsorção para remoção de poluentes dispersos no meio aquático

quando comparados ao carvão ativado comercial. Portanto, as pesquisas referentes ao desenvolvimento de adsorventes eficientes estão em contínuo aperfeiçoamento (Shehzad et al., 2018).

O carvão ativado é, sem dúvida, considerado um adsorvente universal para tratamento de efluente e é comumente utilizado para a remoção de uma grande variedade de poluentes dos corpos hídricos. Entretanto, apesar de seu uso estar amplamente difundido no tratamento de águas residuárias, eventualmente seu uso é restrito devido ao alto custo (Shehzad et al., 2018).

Resíduos de biomassa apresentam-se como uma alternativa ao carvão ativado, já que são bioadsorventes de alta eficiência, baixo custo (Olea-Mejía et al., 2017) e são ambientalmente amigáveis devido a sua composição química única, sua disponibilidade em abundância e, principalmente, por constituírem em um recurso renovável (Shehzad et al., 2018). Portanto, são opções viáveis para a remediação de corpos hídricos.

Os resíduos da agroindústria são, usualmente, compostos por lignina, celulose e hemicelulose como constituintes em maior proporção. Também podem incluir outros grupos funcionais como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxilas, fenóis, dentre outros (Shehzad et al., 2018). Esses grupos possuem habilidades de se ligarem a poluentes aquáticos por intermédio de diferentes mecanismos de ligação (Shehzad et al., 2018).

Especialmente, a biomassa derivada de adsorventes carbonáceos constitui um material promissor no tratamento de corpos hídricos devido ao seu baixo custo e fácil acesso (Chao et al., 2014). Recentemente, vários biomateriais diferentes, tais como, casca de frutas e algodão estão sendo processados com o intuito de servirem como adsorventes para a remediação ambiental (Chao et al., 2014).

Os principais mecanismos de remoção de íons metálicos por bioadsorção inclui troca iônica, complexação, quelação, adsorção e microprecipitação (Chao et al., 2014; Olea-Mejía et al., 2017). A capacidade de adsorção depende de grupos funcionais que precisam estar presentes na superfície do adsorvente e nas propriedades do adsorbato (Chao et al., 2014).

Resíduos agrícolas são transformados em bioadsorventes por intermédio de um processo de pré-tratamento que envolve secagem, moagem e

tratamento por via química (Chao et al., 2014). Um dos mais importantes resíduos agrícolas é a casca de diversas frutas, que possuem alto potencial para a remoção de diversos tipos de poluentes, especialmente os íons metálicos (Al-Qahtani et al., 2016).

Assim sendo, dentre os vários resíduos agrícolas que têm sido estudados como bioissorventes para tratamento de águas contaminadas, resíduos de casca de frutas e vegetais apresentam-se como materiais de grande importância, pois grande parte desses resíduos são descartados como lixo e não encontram aplicação em nenhum outro lugar, o que, às vezes, acarretam sérios problemas (Bhatnagar et al., 2015). Por ser um recurso renovável e um resíduo proveniente da indústria, as cascas de frutas são, portanto, um recurso promissor na tecnologia ambiental se aplicado no tratamento de água poluídas (Bhatnagar et al., 2015).

Portanto, ao se utilizar resíduos agrícolas, tais como a casca de frutas e a palha de coco (*Cocos nucifera*), como bioissorvente tem-se um material simples e de baixo custo para tratar os corpos aquáticos (Chao et al., 2014). E ainda, os resíduos de chá, de rosas e de clorella (Olea-Mejía et al., 2017) também têm sido pesquisados.

Como exemplo de reutilização de bagaços de frutas, pode-se citar a casca da lichia (*Litchi chinensis*) cujo peso representa, aproximadamente, 15% do peso total da fruta fresca. De fato, a maioria dos resíduos de casca de lichia é descartada, apenas uma pequena parte é utilizada. A casca da lichia contém fenóis, flavonóides, polissacarídeos, celulose, antocianinas e outras pequenas substâncias moleculares (Olea-Mejía et al., 2017). O resíduo de casca de lichia é usado para remoção de corantes (Olea-Mejía et al., 2017) e Cr^{6+} .

Vale ressaltar que a casca de frutas e vegetais consiste na maior porcentagem de resíduos encontrados nas lixeiras de cozinhas. Além disso, as frutas e vegetais processadas industrialmente geram resíduos por consequência dos processos, (seleção, classificação, fervura) (Bhatnagar et al., 2015).

O processamento de frutas e vegetais gera diferentes tipos de resíduos incluindo resíduos sólidos. Muitos desses resíduos gerados são descartados no lixo (Bhatnagar et al., 2015), em diversas ocasiões nem mesmo recebem tratamento adequado previamente ao descarte.

Os resíduos gerados em grande quantidade no processamento de alimentos representam um sério problema. Portanto, como exercem uma forte influência sobre o meio ambiente, precisam ser bem gerenciados.

A seguir são apresentadas algumas matérias-primas de especial interesse na produção de biossorvente:

Casca de cítricos

As cascas de resíduos cítricos são exemplos de materiais que podem ser utilizados na remediação de águas contaminadas.

A produção e consumo de cítricos ao redor do mundo têm aumentado tremendamente nas últimas décadas. Dados estatísticos da *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT)* revela que a produção de cítricos em 2010 foi de mais de 100 milhões de toneladas (Bhatnagar et al., 2015). A grande quantidade de resíduos cítricos é gerada pelo consumo dessas frutas, que pode ser mais de 50% do peso da fruta. Até agora, a maior quantidade de resíduos cítricos gerados é depositada, simplesmente incinerada ou utilizada como material para extração de substâncias ativas e alimentação animal, ocasionando uma séria poluição ambiental e grande desperdício de recursos (Bhatnagar et al., 2015).

Portanto, é altamente desejável o desenvolvimento de maneiras sustentáveis e economicamente viáveis para utilização desses resíduos, como forma de remoção do passivo ambiental e geração de valor.

Casca de Laranja (*Citrus sinensis*)

A casca de laranja é descartada em diversas indústrias de bebidas ao redor do planeta. A acumulação do resíduo proveniente dessas indústrias tem resultado em dois importantes problemas, são eles (Bhatnagar et al., 2015):

- Ocupação de espaço e;
- Contaminação dos recursos naturais por compostos fenólicos presentes nas cascas.

A casca da laranja é predominantemente composta por celulose, pectina, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outras substâncias de baixo peso molecular que contém muitos grupos funcionais, o que a torna um potencial adsorvente para diversos poluentes (Bhatnagar et al., 2015; Fikiru et al., 2018; Mohammed et al., 2018). A utilização da casca da fruta é bastante atrativa devido à grande quantidade produzida anualmente pela indústria de sucos, e ainda, pode ser considerada como um biomaterial de baixo custo (Olea-Mejía et al., 2017), capaz de remover diversos tipos de poluentes de soluções aquosas (Shehzad et al., 2018).

Desde que a casca de laranja se tornou disponível a partir dos processos industriais, muitos pesquisadores têm investigado seu potencial como adsorvente para remoção de vários poluentes aquáticos. A habilidade da casca de laranja em remover Zn, Ni, Cu, Pb e Cr de soluções aquosas por adsorção foi estudada (Bhatnagar et al., 2015). A adsorção, em ordem decrescente, ficou organizada da seguinte forma:

A adsorção de Ni (II) é dependente do pH (Bhatnagar et al., 2015) e o máximo de remoção ocorre em pH = 6.

A casca de laranja modificada por agentes químicos pode ser utilizada para remover cádmio de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015). Dentre as modificações possíveis da casca pode-se citar a lavagem, saponificação alcalina, modificação de temperatura e concentração de agentes químicos.

Casca de tangerina (*Citrus reticulata*)

A tangerina possui mais fibras em sua casca que a maioria de outras frutas cítricas, gerando uma quantidade significativa de resíduos. Alguns fatores influenciam na adsorção promovida pela casca da tangerina, sejam eles: pH inicial, concentração inicial, tempo de contato e temperatura (Bhatnagar et al., 2015; Meisam et al., 2013).

Além de estudos com metais, também há pesquisas que utilizam a casca da tangerina para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de toranja (*Citrus paradise*)

A toranja é cultivada em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo com, aproximadamente, 4 milhões de toneladas sendo produzidas ao ano (Bhatnagar et al., 2015). Portanto, uma grande quantidade de casca de toranja está disponível ao redor do mundo.

A casca de toranja possui vários monômeros e polímeros solúveis e insolúveis. A fração solúvel contém glicose, frutose, sucrose e alguma xilose, enquanto pectina, celulose, hemicelulose e lignina constituem entre 50-70% da fração insolúvel (Bhatnagar et al., 2015). Esses polímeros são ricos em grupos funcionais de carboxila e hidroxila, que podem ancorar poluentes em soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

A casca de toranja *in natura* exibe uma boa eficácia na adsorção de urânio (Bhatnagar et al., 2015). A biossorção de cádmio e níquel também tem sido alvo de investigação dos pesquisadores (Bhatnagar et al., 2015). A análise em espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier tem demonstrado que os grupos carboxila e hidroxila estão envolvidos na biossorção de íons metálicos (Bhatnagar et al., 2015). A recuperação de íons Cd (II) e Ni (II) dos resíduos de casca de toranja pode ser realizado pela aplicação de HCl (0,1 M) (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de limão (*Citrus limon*)

A Índia é o maior produtor de limão do mundo (uma média de 1,5 milhões de toneladas de limão por ano) (Bhatnagar et al., 2015). O limão possui bastante relevância por causa do seu uso na culinária, adornos, sucos, bebidas carbonatadas e outros drinques. A fim de aproveitar o enorme potencial oferecido pela grande quantidade de resíduos de casca de limão, pode-se aplicá-la na remoção de poluentes aquáticos.

Há pesquisas que apontam o uso da casca de limão como adsorvente para remoção de corantes (Bhatnagar et al., 2015; Amit et al., 2010).

Casca de banana (*Musa*)

A banana é fruta tropical consumida ao redor de todo mundo. A casca da banana constitui corresponde a 30-40% a massa da fruta (Bhatnagar et al., 2015) e tem sido utilizada em compostagem, alimentação animal, produção de proteínas, etanol, metano, pectina e enzimas (Bhatnagar et al., 2015).

Em particular, estudos interessantes estão sendo realizados com casca de banana como material bioissorvente, por causa de suas propriedades peculiares e eficiência. A casca da banana constitui uma boa fonte de lignina (6%-12%), pectina (10%-21%), celulose (7.6%-9.6%) e hemicelulose (6.4%-9.4%) (Shehzad, K. et al., 2018). A pectina apresenta-se como um heterossacarídeo complexo contendo ácido galacturônico, arabinose, galactose e ramnose (Shehzad et al., 2018). Os grupos carboxílicos presentes no ácido galacturônico permitem que a pectina se una fortemente a cátions metálicos em soluções aquosas (Shehzad et al., 2018). Portanto, o pó de casca de banana pode ser utilizado como bioissorvente da forma solúvel de metais pesados presentes em corpos hídricos contaminados, cuja preocupação com a crescente contaminação vem aumentando nas últimas décadas (Shehzad et al., 2018). A adsorção de cádmio e chumbo tem sido investigada (Bhatnagar et al., 2015; Fikiru et al., 2018). A biomassa aplicada tem sido pesquisada na forma *in natura*, hidrolisada, além da forma exposta a altas temperaturas, na adsorção de Cr (VI) e Mn (II) de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de mandioca (*Manihot esculenta*)

A mandioca é conhecida como um dos mais importantes gêneros alimentícios em muitos países (Indonésia e Nigéria, por exemplo) (Bhatnagar et al., 2015). A mandioca é a base de produção de amidos e bolos. Suas folhas podem ser utilizadas como vegetais ou na medicina natural, pois contém altas quantidades de proteínas e outros compostos bioativos, e sua madeira frequentemente é utilizada como lenha para fogões (Bhatnagar et al., 2015).

A produção de amido de mandioca em larga escala gera uma quantidade considerável de resíduos sólidos (casca), cerca de 30% a 50% de seu peso em base seca (Ashok, P. et al., 2000), e o descarte incorreto desse tipo de material pode ocasionar graves problemas ambientais.

O uso da casca de mandioca como adsorvente tem sido estudado na remoção de corantes e metais de soluções aquosas (Bhatnagar et al., 2015).

Casca de jaca (*Artocarpus heterophyllus*)

A jaca é uma fruta que, quando atinge a maturidade, pode chegar a ter a massa de 10-25 kg em média, entretanto, há casos em que podem chegar a 50 kg (Bhatnagar et al., 2015).

Os resíduos do processamento da jaca não possuem valor comercial e, com certa frequência, sua disposição irregular causa sérios problemas ambientais (Bhatnagar et al., 2015). Portanto, ao utilizar a casca de jaca como adsorvente de baixo custo poderia aumentar seu valor econômico, reduzir seu descarte (Bhatnagar et al., 2015) e, além disso, reduzir a problemática da poluição ambiental por íon de metais pesados.

Casca de romã (*Punica granatum*)

A romã é uma das frutas mais conhecidas ao redor do mundo devido ao seu sabor agradável, alto valor nutricional e muitas propriedades medicinais (Bhatnagar et al., 2015). O fruto da romã é consumido fresco ou processado na forma de sucos, geleias e vinho. A casca da romã, um subproduto da indústria de sucos, constitui de 5% a 15% de seu peso total (Bhatnagar et al., 2015). A casca do fruto é constituída por vários compostos, incluindo polifenóis, taninos e ácido gálico. A utilização da casca como biossorvente é recomendada. A remoção de chumbo e cobre de corpos hídricos pela aplicação da casca de romã vem sendo estudada (Bhatnagar et al., 2015; Mohammed et al., 2018; Figen e Bahar, 2018; Samia et al., 2017).

A aplicação da casca de romã também tem sido testada em íons de cobre, níquel, cádmio, zinco e cromo. A adsorção máxima foi observada em íons de Cu (II), seguido por Zn(II), Cd (II), Ni (II) e Cr (VI).

Casca de alho (*Allium sativum*)

A casca de alho constitui um resíduo da agroindústria facilmente disponível que poderia ser utilizado como uma alternativa no tratamento de águas residuárias. Devido ao alto consumo de alho, uma quantidade massiva

de resíduos de processamento de alho tem sido descartada, o que pode ocasionar sérios problemas ambientais.

Existem estudos que mostram a eficácia do uso da casca de alho na remoção de chumbo, cobre e níquel (Bhatnagar et al., 2015). Análises de espectrofotometria de infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão indicam que as cascas de alho que passam por um processo de mercerização (aumento da rugosidade e porosidade superficial) apresentam maior quantidade de poros ativos e locais de adsorção, além de grupos funcionais de hidroxila mais acessíveis que as cascas não merceirizadas (Bhatnagar et al., 2015).

Outros materiais vêm sendo pesquisados com o objetivo de ampliar o leque de possibilidades no tratamento de águas residuárias. Inúmeros pesquisadores têm observado que resíduos agrícolas ricos em fibras são bio sorventes com grande potencial. O bagaço da cana de açúcar também sido investigado como um possível bio sorvente (Chao et al., 2014). Nas últimas décadas, vários resíduos agrícolas têm sido explorados como adsorvente de baixo custo, seja na sua forma *in natura* ou com alguma modificação física ou química (Chao et al., 2014), tal como o processo de mercerização.

Nanocompósito

O objetivo das partículas compostas por uma fase orgânica (biomassa) e uma metálica (Fe^0) consiste na aplicação de um dispositivo bifuncional, ou seja, ao mesmo tempo que atrai e ancora íons nocivos pelo processo de adsorção, é capaz de transformar esses íons em espécies menos tóxicas, por intermédio de reações de oxidação e redução simultâneas.

A própria matriz orgânica, devido às suas características de porosidade, é capaz de tornar-se um leito para impregnação das nanopartículas de ferro metálico. A fase orgânica é composta por partículas maiores, visto que seu principal processo de obtenção é a moagem, ou seja, parte-se do material massivo até o material particulado. Essa técnica possui limitações, pois quando as partículas atingem um certo tamanho crítico não é possível que se prossiga com a cominuição do sólido. Já as partículas metálicas podem ser encontradas em tamanhos menores, inclusive em escala nano, visto que são produzidas por

reações químicas, cujos parâmetros podem ser devidamente controlados para que se obtenha uma estreita distribuição granulométrica.

Assim sendo, o compósito, além de adsorver os íons nocivos, possibilita a sua degradação, transformando-os em substâncias cuja tolerância seja maior.

Principais Poluentes Encontrados no Corpos Hídricos

As plantas de tratamento de efluentes municipais ou industriais possuem uma grande quantidade de materiais orgânicos e poluentes, incluindo metais tais como Cu, Zn, Cd e Pb (Al-Qahtani et al., 2016). O chumbo é um metal pesado extremamente tóxico, cujos órgãos-alvo são ossos, cérebro, sangue, rins e glândulas tireóides (Al-Qahtani et al., 2016). A presença de chumbo em águas de descarte e sua natureza tóxica causam outros diversos efeitos em corpos hídricos receptores no sistema aquático (Al-Qahtani et al., 2016). Até mesmo uma baixa concentração de metais pesados pode ser muito tóxica para a vida aquática. A principal fonte de chumbo e cádmio na água são os efluentes de processos industriais, como por exemplo, galvanoplastia, indústria de tintas e pigmentos, siderurgia, indústrias têxteis e de baterias (Al-Qahtani et al., 2016).

Chumbo (II), cádmio (II) e mercúrio (II) são comumente íons de metais pesados divalentes que são frequentemente encontrados no meio ambiente (Al-Qahtani et al., 2016). Eles causam danos no sistema nervoso central. Além disso, também podem prejudicar os rins, fígado e sistema reprodutivo, bem como processos celulares básicos e funções cerebrais (Wen et al., 2018). O limite máximo de contaminação por chumbo (Wen et al., 2018) nos EUA é de $15 \mu\text{g.l}^{-1}$.

O cádmio é principalmente utilizado na indústria de aço e de plástico. Esse elemento tem sido classificado como carcinogênico pela Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (Wen et al., 2018). A maioria do cádmio que entra no organismo fica acumulado no fígado, rins, pâncreas e ossos, e pode vir a causar uma série de doenças, tais como anemia, hipertensão, nefrite e desordem de secreção (Wen et al., 2018).

O mercúrio é conhecido pela sua alta toxicidade (Johari et al., 2016) e, portanto, tem sido estritamente regulado não somente para águas residuárias,

mas para água potável também (o limite permitido é de $0.002 \mu\text{g.l}^{-1}$ e $0.006 \mu\text{g.l}^{-1}$ como reportado pela *US EPA* e *World Health Organization (WHO)*, respectivamente (Wen et al., 2018). A exposição a altos níveis de Hg danifica as células, o sistema nervoso central e o sistema imunológico e pode inibir as atividades enzimáticas (Wen et al., 2018; Johari et al., 2016).

Os íons de metais pesados de valência variável mais comuns são o cromo (Yi et al., 2017) (III, IV) e o arsênio (III, V) (Chao, H.P. et al., 2014), (Wen et al., 2018).

O cromo é um contaminante natural de corpos hídricos devido à sua ampla aplicação em galvanoplastia, curtimento de couro, impressão, pigmentos, polimento, dentre outras (Wen et al., 2018). O cromo ocorre em dois estados de oxidação: o cromo hexavalente (Cr^{6+}) e o cromo trivalente (Cr^{3+}). O cromo VI é mais carcinogênico e tóxico para os humanos que o cromo III (Wen et al., 2018; Yi et al., 2017). Em geral, o cromo III não é particularmente tóxico para os organismos aquáticos nem para os seres humanos, e também, não acumula-se nos tecidos. Entretanto, o cromo VI, que é facilmente solúvel, é bastante tóxico para os humanos, bem como, para os organismos aquáticos. O cromo também se comporta como uma fitoxina e causa a inibição do crescimento, degrada os pigmentos fotossintéticos, desequilibra a relação entre nutrientes e água, além de induzir ao estresse oxidativo (Wen et al., 2018). O cromo VI normalmente é encontrado sob as formas indicadas na Tab. 1:

Tab. 1. Relação entre Cr VI e pH (Wen et al., 2018).

Espécie	pH
H_2CrO_4	$\text{pH} < 1$
HCrO_4^-	$1 < \text{pH} < 6$
CrO_4^{2-}	$\text{pH} > 6$

O arsênio, bastante conhecido como um carcinogênico, representa uma séria ameaça ao meio ambiente. A longo prazo, a ingestão de água e alimentos contaminados causa sérios danos à saúde, incluindo hiperpigmentação,

doença cardiovascular, distúrbios do sistema nervoso, bem como câncer de pele, pulmão e bexiga (Wen et al., 2018).

A especiação de arsênio é controlada pelo pH da solução, conforme mostrado na Tab. 2 e Tab. 3.

Tab. 2. Relação entre espécies de As (III) e pH (Wen et al., 2018)

Espécie	pH
H_3AsO_3	$\text{pH} < 9.2$
H_2AsO_3^-	$9 < \text{pH} < 12$
HAsO_3^{2-}	$12 < \text{pH} < 13$
AsO_3^{3-}	$\text{pH} > 13$

Tab. 3. Relação entre espécies de As (V) e pH (Wen et al., 2018)

Espécie	pH
H_3AsO_4	$\text{pH} < 3$
H_2AsO_4^-	$3 < \text{pH} < 6$
HAsO_4^{2-}	$8 < \text{pH} < 10,5$
AsO_4^{3-}	$\text{pH} > 11$

Vale ressaltar, que o cobre também constitui uma relevante fonte de contaminação aquática. Nas últimas décadas, devido ao aumento da demanda de produtos provenientes do cobre, tais como: componentes elétricos, tubos e máquinas para automóveis (Rzetala, 2015), houve uma proliferação da contaminação desse elemento pelo descarte de águas industriais em corpos hídricos.

Em geral, os metais pesados apresentam efeitos danosos aos seres humanos (Neira et al., 2013). As espécies aquáticas podem se tornar extremamente vulneráveis à intoxicação por cobre. Os efeitos negativos do cobre na fauna aquática incluem: interrupção dos processos reprodutivos, redução das taxas de alimentação e sobrevivência, inibição de enzimas digestivas, anormalidades morfológicas, reação prejudicada à predação,

seleção de habitat prejudicada e inibição do assentamento larval²⁹. Portanto, é necessário atenção ao tratar desses resíduos.

Portanto, é de fundamental importância para os corpos hídricos o estudo de materiais adsorventes eficazes, de baixo custo e acessíveis.

Remoção de Contaminantes pelo Nanocompósito

A remoção de contaminantes pelo compósito ferro metálico/biomassa é realizada por intermédio de reações de oxirredução (na matriz metálica) e por adsorção (Bhatnagar et al., 2015; Al-Senani e Al-Fawzan, 2018; Vilardi, 2018), (na matriz orgânica). O objetivo primordial das partículas consiste em ancorar os íons de metais pesados na biomassa e transformá-los, por reações de oxirredução, em espécies menos tóxicas. Um exemplo dessa dinâmica pode ser ilustrado pela redução de íons Cr^{6+} (relacionado a diversos casos de câncer) a íons Cr^{3+} (menos tóxico, com limites de tolerância maiores). A Fig. 2 ilustra o mecanismo que ocorre na superfície da matriz orgânica.

Fig. 2. Esquema do mecanismo de adsorção/degradação de metais pesados pelo compósito

Vale ressaltar que as partículas são capazes de ancorar outros tipos de elementos, não somente os metais pesados, como, por exemplo, corantes têxteis e outras substâncias orgânicas.

Segundo a Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, estão tabelados os valores totais permitidos de substâncias, presentes em efluentes, capazes de causar danos consideráveis ao meio ambiente e à saúde. Vale ressaltar, que a manutenção dos valores legalmente permitidos deve ser cumprida de forma sistemática, visto que quantidades muito pequenas podem produzir efeitos devastadores à fauna e à flora aquática, causando desequilíbrio ambiental.

Dentre os metais pesados, que podem causar danos aos corpos hídricos, é importante salientar a questão do cobre, cuja a quantidade máxima permitida varia de acordo com seu número de oxidação, podendo ser até dez vezes menor a tolerância para o cromo VI.

A Tab. 4 traz alguns exemplos de metais potencialmente perigosos:

Tab. 4. valores permitidos em lançamento de efluentes (Resolução nº 397/2008)

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu

Portanto, há limites a serem respeitados ao depositar o efluente no corpo receptor. Como esses limites podem ser facilmente ultrapassados, a nanotecnologia se apresenta como um meio alternativo para conter o avanço das contaminações (Crane e Scott, 2012), principalmente, por metais pesados.

CONCLUSÃO

A degradação de substâncias tóxicas geradas por atividades urbanas e industriais constitui um dos mais importantes desafios da sociedade nos dias atuais. Um dos mais significantes poluentes que afetam os corpos d'água são os metais pesados. Esses íons metálicos representam um risco significativo aos humanos e aos animais devido a sua alta toxicidade, seja a altas ou baixas concentrações, no solo e na água, e ainda devido à bioacumulação.

A nanotecnologia tem se apresentado como uma solução alternativa para a remediação de corpos hídricos contaminados. Nesse contexto, inserem-se os compósitos constituídos de uma matriz orgânica na qual estão ancoradas nanopartículas de Fe^0 . Devido à natureza da sua composição essas partículas apresentam atividade bifuncional, já que são capazes de adsorver os poluentes e degradá-los por reações de oxidação e redução.

As matérias-primas empregadas na síntese das partículas são produtos de baixo valor comercial, tais como resíduos agrícolas, o que torna o processo economicamente viável e agrega valor ao produto final. A casca de algumas frutas e até mesmo vegetais podem desempenhar um excelente papel na adsorção de íons de cargas opostas. E ainda, vale ressaltar, que a rota de síntese empregada é ambientalmente amigável e substâncias tóxicas utilizadas na produção convencional são substituídas por extratos vegetais.

Portanto, os compósitos enriquecidos com nanopartículas metálicas constituem uma solução relevante e de baixo custo para a remediação de corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Qahtani, K. M., 2016. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science*. 10, 700–708.

Al-Senani, G. M. , Al-Fawzan, F.F., 2018. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *Egyptian Journal of Aquatic Research*. 44, 187-194.

Amit, B., Minocha, A.K., Mika, S., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*. 48, 181-186.

Arshadi, M., Soleymanzadeh, M., Salvacion, J.W.L., Salimivahid, F., 2014. Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) supported on sineguelas waste for Pb(II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 426, 241–251.

Ashok, P. et. al., 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. *Bioresource Technology*. 74, 81-87.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A., 2015. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*. 270, 244-271.

Brasil. Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente.

Chao,H.P., Chang, C.C., Nieva, A., 2014. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20, 3408-3414.

Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 211-212, 112-125.

Devatha, C.P., Thalla, A.K., Katte, S.Y., 2016. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production*. 139, 1425-1435.

Dyonisius, F.F., Hong Liu, D., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 267, 194-205.

Fazlzadeh, M. et. al., 2017. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*. 28, 122-130.

Figen, G., Bahar, B., 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 243, 790-798.

Fikiru, T., Nigus, G., Omprakash, S., 2018. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. *Surfaces and Interfaces*. 12, 151-159.

Gupta, A., Yunus, M., Sankararamakrishnan, N., 2012. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems. *Chemosphere*. 86, 150–155.

Johari, K., Saman, Norasikin, Song, Shiow Tien, Chin, Cheu Siew, Kong, Helen, Mat, Hanapi, 2016. Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 109,45-52.

Katata-Seru, L., Moremedi, T., Samuel Aremu, O., Bahadur, I., 2018. Green synthesis of iron nanoparticles using *Moringa oleifera* extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against *Escherichia coli*. *Journal of Molecular Liquids*. 256, 296-304.

Machado, S., Pacheco, J.G., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2015. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*. 533, 76-81.

Meisam T.M., Mehdi, A., Alirezal, H., 2013. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44, 295-302.

Mohammed E.M.A., Hazem, A., Nabila, S. A., Hanan, S. I., 2018. Response surface methodology for optimization of the adsorption capability of ball-milled pomegranate peel for different pollutants. *Journal of Molecular Liquids*. 250, 433-445.

Mohammed, N. et. al., 2018. Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6, 2528-2539.

Nagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S., 2010. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem*. 12, 114–22.

Neira, C., Levin, L. A., Mendoza, G., Zirino, A., 2013. Alteration of benthic communities associated with copper contamination linked to boat moorings. *Marine Ecology*. 35, 46-66.

Olea-Mejía, O., et.al., 2017. Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water. *Applied Surface Science*. 423, 170-175.

Rzetala, M. A., 2015. Assessment of Toxic Metal Contamination of Bottom Sediments in Water Bodies in Urban Areas. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 24, 49–63.

Samia, B., Imen, J., Souad, S., Abdel, M.Q., 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*. 142, 3809-3821.

Shehzad, K. et al., 2018. Facile synthesis of novel calcined magnetic orange peel composites for efficient removal of arsenite through simultaneous oxidation and adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 511, 155-164.

Sravanthi, K., Ayodhya, D., Yadgiri Swamy, P., 2018. Green synthesis, characterization of biomaterial-supported zero-valent iron nanoparticles for contaminated water treatment. *Journal of Analytical Science and Technology*. 9:3, 1-11.

Sun, Y., Li, J., Huang, T., Guan, X., 2016. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Research*. 100, 277–295.

Vilardi, G., Di Palma, L., Verdone, N., 2018. Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 26, 455-464.

Wen, J., Fang, Y., Zeng, G., 2018. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metaleorganic frameworks: A review of studies from the last decade. *Chemosphere*. 201, 627-643.

Xiaoying, J. et al., 2018. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions via reduction and absorption by green synthesized iron nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*. 176, 929-936.

Yi, Y. L., j. Liu, Y. Wu, G., 2017. Synthesis and application of modified Litchi peel for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 225, 28–33.