

Universidade Federal de Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQUIM

Dissertação

Utilização da farinha da casca de Passiflora sp. (maracujá) como biossorvente para Cr(VI), Cd(II) e Pb(II), e filtro funcionalizado com pectina para Hg atmosférico.

Emylle Emediato Santos

Ouro Preto
2020



UFOP



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

**Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química
Programa de pós-graduação em química**



Utilização da farinha da casca de Passiflora sp. (maracujá) como biossorvente para Cr(VI), Cd(II) e Pb(II), e filtro funcionalizado com pectina para Hg atmosférico.

EMYLLE EMEDIATO SANTOS

Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química



UTILIZAÇÃO DA FARINHA DA CASCA DE *Passiflora sp.* (MARACUJÁ) COMO BIOSORVENTE PARA Cr(VI), Cd(II) E Pb(II), E FILTRO FUNCIONALIZADO COM PECTINA PARA Hg ATMOSFÉRICO.

Autora: **Emylle Emediato Santos**

Orientadora: **Prof.^a Dr.^a Roberta Eliane Santos Froes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:
Química Analítica

Ouro Preto/MG

Maio de 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S237u Santos, Emylle Emediato .

Utilização da farinha da casca de Passiflora sp. (maracujá) como biossorvente para Cr(VI), Cd(II) e Pb(II), e filtro funcionalizado com pectina para Hg atmosférico. [manuscrito] / Emylle Emediato Santos. - 2020.

96 f.: il.: color., gráf., tab.. + Equações.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Eliane Santos Froes.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Química Analítica.

1. Maracujá. 2. Biopolímeros. 3. Pectina. 4. Biorremediação. I. Froes, Roberta Eliane Santos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 543.9

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6-1589



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Emylle Emediato Santos

Utilização da farinha da casca de Passiflora sp. (maracujá) como biossorvente para Cr(VI), Cd(II), e Pb(II), e filtro funcionalizado com pectina para Hg atmosférico

Membros da banca

Daniela Santos Anunciação - Doutora - Universidade Federal de Alagoas
Robson José de Cássia Franco Afonso - Doutor - Universidade Federal de Ouro Preto
Roberta Eliane Santos Froes - Doutora - Universidade Federal de Ouro Preto

Versão final
Aprovado em 22 de Maio de 2020

De acordo

Roberta Eliane Santos Froes



Documento assinado eletronicamente por **Roberta Eliane Santos Froes, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/07/2020, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0067243** e o código CRC **2295E19B**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.005073/2020-37

SEI nº 0067243

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: 3135591707 - www.ufop.br

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria Aparecida e José Reis (*in memoriam*), por me incentivarem nos estudos desde criança e à minha tia Maria das Graças, por tornar possível a realização do mestrado e da graduação. Dedico-vos.

AGRADECIMENTOS

Mais uma vez posso dizer: Ebenezer! Até aqui nos ajudou o Senhor. Que a Ele seja dada toda honra e toda a glória. Obrigada, Senhor, por me conduzir até aqui.

Mãe, obrigada por compreender minha ausência. Tia Graça e Tio Ederândio, obrigada por tornarem isso possível. Serei eternamente grata! Tainah, obrigada por tudo o que não precisa ser escrito. Amo vocês.

À Profa. Dra. Roberta Froes, pela parceria desde a graduação, pela confiança e pela amizade! Muito obrigada por abrir as portas do LEAT para mim, acreditar, investir e apoiar minhas ideias (mesmo quando eu mesma não acreditava). Você foi fundamental na minha formação e é uma inspiração para mim! À Profa. Dra. Liliane Catone, também pela parceria, pela disponibilidade, pelas discussões valiosas, pelos trabalhos produzidos e pelo incentivo.

Aos amigos feitos no LEAT (Paulo Henrique, Júlia, Josiane, Rodrigo, Constanza, Ana, Tércio, Naira, Raphael, Natália, Jefferson e Emanuelli), cada um de vocês contribuiu de forma significativa para meu crescimento profissional e pessoal. Fiz amigos que levarei para o resto da vida! Aos alunos de intercâmbio Mariusz e Ugne, pelo auxílio, pela experiência e pela amizade.

Aos amigos de Ouro Preto (especialmente as Deusas, Jussara, Mariana, Raphael, Rafaela, Juliana, Octávio e Jacqueline), obrigada por tornarem o fardo mais leve! Por me ouvirem, pelos cafés, comidas e pelo forró! “Sodades.”

Aos amigos de Belo Vale (Matheus Filipe, Thaís, Ana, Karina, Gabriel, Wendel, Eduarda, Debora, Matheus Tibúrcio, Leonardo, Paulo, Laís, Raphaela), por fazerem de cada momento um motivo para celebrarmos! Em especial ao Isaac, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho.

Aos professores Jason, Laurent, Rute, Camila, por inúmeras vezes permitirem o uso da infraestrutura de seus respectivos laboratórios para execução de alguma etapa do projeto.

À CAPES pelo suporte financeiro, à UFOP, ao PPGQuim e à PROPP, obrigada!

E àqueles que porventura não foram mencionados, saibam que só tenho gratidão pelo que exerceram durante esta jornada!

“Deem graças a Deus, o Senhor, porque Ele é bom e porque seu amor dura para sempre” Salmos, 118-1.

RESUMO

Diante das inúmeras formas de contaminação que são causadas pelo homem, a utilização de um resíduo agroindustrial como subproduto de interesse científico e tecnológico é a abordagem deste trabalho. A farinha da casca do maracujá (PFPF) foi utilizada como bissorvente para Pb(II), Cd(II) e Cr(VI), e como matéria-prima para extração de pectina. Os estudos cinéticos indicaram que Pb(II) e Cr(VI) se ajustaram a um modelo de pseudo-segunda ordem e Cd(II) a um modelo de pseudo-primeira ordem. O estudo das isotermas de adsorção indicou que para todos os analitos o modelo de Langmuir foi mais bem ajustado, com $Q_{\max}=70,9 \pm 2,2 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II), $Q_{\max}=76,3 \pm 5,0 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $Q_{\max}=265 \pm 38 \text{ mg g}^{-1}$ para Cr(VI). Por meio da isoterma de Dubinin-Radushkevich houve indícios que os processos envolvidos na adsorção de Pb(II) e Cd(II) são influenciados majoritariamente por um fenômeno de fisissorção. A aproximação do cálculo de energia livre de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$) indicou que a adsorção acontece de forma espontânea. O estudo de adsorção bicomponente evidenciou o efeito sinérgico na adsorção dos íons, contribuindo especialmente no aumento da adsorção de Pb(II). Nos testes em amostras de efluentes reais observou-se que a eficiência de remoção foi de 100% para Pb (II), em torno de 30% para Cd(II) e acima de 70% para Cr(VI). A partir do estudo de dessorção do sistema, observou-se que para eluição de Pb(II) a melhor solução foi de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para Cd(II) foi a mistura composta por 27% de água, 52% de HNO_3 e 21% de NaNO_3 , e para Cr(VI) apenas água deionizada. Além disso, a PFPF é uma boa matéria prima para a extração de pectina. Os resultados obtidos pelo planejamento composto central (CCD) mostraram que foi possível obter pectina de alto teor de metil-esterificação (HDM), em menor tempo e com rendimento maior que aqueles reportados na literatura com o mesmo solvente, obedecendo aos princípios de química verde. A partir das amostras geradas pelo planejamento CCD, foi possível agrupar as amostras em 5 *clusters* de acordo com os grupos funcionais identificados *via* análise de FTIR e comparáveis a padrões comerciais. A pectina extraída foi utilizada para a funcionalização de filtros de vidro visando à adsorção de vapor de mercúrio. Com este novo material foram realizadas caracterizações que indicaram a eficiência do recobrimento dos filtros com a pectina HDM. Os testes de adsorção de vapor de Hg apresentam resultados promissores.

Palavras-chave: Maracujá, biopolímero, pectina, contaminantes inorgânicos, biorremediação, biossorção.

ABSTRACT

In view of the numerous forms of contamination caused by human, the use of agro industrial waste as a scientific and technological by-product is the approach of this work. Passion fruit peel flour (PFPF) was used as a biosorbent for Pb (II), Cd (II) and Cr (VI), and as a raw material for pectin extraction. Kinetic studies indicated that Pb (II) and Cr (VI) fit a pseudo-second order model and Cd (II) fit a pseudo-first order model. The study of the adsorption isotherms indicated that for all analytes the Langmuir model was better adjusted, with $Q_{\max} = 70.9 \pm 2.2 \text{ mg g}^{-1}$ for Pb (II), $Q_{\max} = 76.3 \pm 5, 0 \text{ mg g}^{-1}$ for Cd (II) and $Q_{\max} = 265 \pm 38 \text{ mg g}^{-1}$ for Cr (VI). Through the Dubinin-Radushkevich isotherm, there was evidence that the processes involved in the adsorption of Pb (II) and Cd (II) are mainly influenced by a phenomenon of physisorption. The approximation of the adsorption-free energy calculation ($\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$) indicated the adsorption happens spontaneously. The two-component adsorption study showed that the synergistic effect on the adsorption of ions, contributing especially to the increase in Pb (II) adsorption.. In tests on real samples it was observed the removal efficiency was 100% for Pb (II), around 30% for Cd (II) and above 70% for Cr(VI). From the desorption study the best solution was HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ for Pb (II) desorption, a mixture containing 27% of deionized water, 52% of HNO_3 e 21% of NaNO_3 for Cd (II) desorption and deionized water for Cr (VI) desorption. In addition, PFPF is a good raw material for pectin extraction. The results obtained by central composite design (CCD) showed it was possible to obtain pectin with high methyl-esterification (HDM) content, in less time and with higher yield than those reported in the literature with the same solvent, obeying the principles of green chemistry. From the samples generated by CCD, it was possible to group the samples into 5 clusters according to the functional groups identified *via* FTIR analysis and comparable to commercial standards. Pectin was employed in the functionalization of glass filters for the adsorption of mercury vapor. The filters were characterized, indicating the efficiency of covering the filters with the pectin HDM. The adsorption of mercury vapor presented promisors results.

Lista de figuras

Figura 1. Percentual de ocorrência de contaminantes inorgânicos nas áreas contaminadas cadastradas em Minas Gerais pela FEAM , lançado no inventário das áreas contaminadas do estado em 2017.....	24
Figura 2. Percentual de produção dos principais estados produtores nacionais.....	38
Figura 3. Maracujás verde e amarelo com indicação das partes constituintes	39
Figura 4. Representação esquemática da estrutura principal da pectina.	40
Figura 5. Representação esquemática de um diagrama ternário de fases.....	44
Figura 6. Exemplos de Simplex lattice designs para p=3 e p=4 componentes.....	45
Figura 7. Simplex centroid designs para (a) p=3 componentes e (b) p=4 componentes.....	45
Figura 8. Processo de execução da metodologia	48
Figura 9. Efeito do pH na solubilidade de (a) Pb, (b) Cd e (c) Cr.....	56
Figura 10. FTIR antes de depois da adsorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) cromo.....	59
Figura 11. MEV da PFPF com aproximação de (a) 100x e (b) 500x	60
Figura 12. MEV-EDS da PFPF (a) in natura e após adsorção de (b) cádmio, (c) chumbo e (d) cromo.....	61
Figura 13. TGA-DTA da PFPF(a) in natura ,(b) após adsorção de Pb,(c) após adsorção de Cd e (d) após adsorção de Cr.	63
Figura 14. Curva de PCZ da PFPF	64
Figura 15. Curvas de cinética de adsorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) do cromo	66
Figura 16. Isotermas de adsorção modeladas para (a) Pb, (b) Cd e (c) Cr	72
Figura 17. Classificação de isotermas de Giles	73
Figura 18. PFPF após adsorção de Cr(VI).....	75
Figura 19. Gráfico de Pareto para o planejamento 2^3 para adsorção bicomponente para cádmio (esquerda) e chumbo (direita).....	78
Figura 20. Gráfico de Pareto para planejamento SLD aplicado para dessorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) cromo.	82
Figura 21. Porcentagem de dessorção em função do tempo.....	84
Figura 22. Gráfico de Pareto com o resultado do planejamento CCD em função do rendimento de extração.....	87
Figura 23. Superfície de Resposta gerada pelo planejamento CCD.....	88
Figura 24. Espectros FTIR das pectinas comerciais de alto e baixo teor de metil-esterificação (HDM e LDM) e todas as amostras geradas pelo planejamento CCD.....	89
Figura 25. Análise de clusters obtida por PCA.	89

Figura 26. Espectros de FTIR das amostras que compõe o (a) Cluster A, (b) Cluster B, (c) Cluster C, (d) Cluster D, e (e) Cluster E. (f) Espectros dos padrões comerciais de pectina LDM e HDM.	90
Figura 27. Gráfico de eigenvalues.	91
Figura 28. Espectro de prótons da pectina (amostra 3)	92
Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica da pectina (amostra 3).	93
Figura 30. MEV dos filtros recobertos com pectina, À esquerda, PEC HDM, à direita PEC LDM	95
Figura 31. MEV da PEC LDM por retroespalhamento de elétrons com aproximação de 1000x	95
Figura 32. FTIR dos filtros (a) recobertos e não recobertos antes da exposição ao Hg e (b) Aproximação destes espectros na região de "finger-print"	96
Figura 33. Espectros antes de depois da exposição ao Hg das amostras recobertas com (a) pectina HDM e (b) pectina LDM	98

Lista de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de atividades econômicas envolvendo o chumbo.....	27
Tabela 2. Principais aplicações e fontes de cádmio.....	29
Tabela 3. Principais aplicações e fontes de mercúrio.....	35
Tabela 4. Valores orientadores para os contaminantes Cd, Cr,Hg e Pb por legislações nacionais e estaduais.....	37
Tabela 5.Planejamento 2 ³ para adsorção multicomponente	54
Tabela 6. Planejamento de misturas SLD para dessorção.	55
Tabela 7. Resultados da regressão não linear da análise experimental de cinética para a adsorção de íons metálicos com a PFPF.....	68
Tabela 8. Resultados da modelagem de isoterma de adsorção.....	71
Tabela 9. Constante de equilíbrio aparente e variação da energia livre de adsorção.	76
Tabela 10. Planejamento 2 ³ para adsorção multicomponente	78
Tabela 11. Teores de remoção individuais avaliados nas concentrações de estudo.....	78
Tabela 12. Propriedades dos íons	79
Tabela 13. Tabela de dessorção conforme planejamento de misturas SLD.	81
Tabela 14. Testes em amostras de efluentes.....	84
Tabela 15. CCD design para otimização da extração de pectina.....	86
Tabela 16. Tabela ANOVA	87
Tabela 17. Clusters obtidos via PCA.....	88
Tabela 18. Identificação das amostras de filtro	94
Tabela 19. Resultados preliminares para adsorção de vapor de Hg..	99

Lista de siglas

FEAM: Fundação Estadual de Meio Ambiente.

IGAM: Instituto Mineiro de Gestão das Águas.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

IARC: Agência Internacional para Pesquisa do Câncer, do inglês, *International Agency for Research on Cancer*.

FAO- Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, do inglês, *Food and Agriculture Organization*.

JECFA- Comitê Conjunto de Especialistas (FAO-OMS) sobre aditivos alimentares, do inglês, *Joint Expert Committee on Food Additives*.

ATSDR: Agência Norte-Americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças, do inglês: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.

HDM: Alto teor de metil-esterificação, do inglês, *High degree of methyl-esterification*.

LDM: Baixo teor de metil-esterificação, do inglês, *Low degree of methyl-esterification*.

DM: Teor de Metil-esterificação, do inglês: *Degree of methyl-esterification*.

RSM: Metodologias de Superfície de Resposta, do inglês, *Response Surface Methodology*.

CCD: Planejamento Composto Central, do inglês, *Central Composite Design*.

MD: Matriz Doehlert.

3kD: Planejamento Fatorial de três níveis.

BB: Planejamento Box-Benken.

PCA: Análise de componentes principais, do inglês, *Principal Component Analysis*.

SLD: *Simplex Lattice Design*.

SCD: *Simplex Centroid Design*.

PFPF: Farinha da casca de maracujá, do inglês, *Passion Frui Peel Flour*.

PEC: Pectina.

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

ATR: Reflectância por energia total atenuada, do inglês, *Attenuated Total Reflectance*.

DMA: Analisador direto de mercúrio, do inglês, *Direct Mercury Analyzer*.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X, do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*.

TGA: Análise termogravimétrica, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*.

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

$\Delta adsG^\circ$: Variação da energia livre de adsorção.

DTG: Termogravimetria derivada.

DTA: Análise térmica diferencial.

D-R: Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
2	ESTADO DA ARTE.....	27
2.1	Contaminantes inorgânicos, meio ambiente e saúde pública	27
2.1.1	Chumbo	27
2.1.2	Cádmio	29
2.1.3	Incidentes com Chumbo e Cádmio no Brasil	31
2.1.4	Cromo	33
2.1.5	Mercúrio	34
2.2	Legislações.....	37
2.3	Maracujá	38
2.4	Pectina.....	39
2.5	Metodologias de extração de pectina.....	41
2.6	Maracujá e pectina como biossorventes	42
2.7	Quimiometria	43
3	OBJETIVOS.....	47
3.1	Objetivos específicos	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	Obtenção da farinha da casca de maracujá	48
4.2	Extração de pectina	49
4.3	Funcionalização de filtro e adsorção de Hg.....	49
4.4	Caracterizações	50
4.4.1	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	50
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)	50
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	50
4.4.4	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	51

4.4.5	Teor de Metil-esterificação (DM).....	51
4.4.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	52
4.5	Avaliação da solubilidade dos metais em função do pH	52
4.6	Ensaio de adsorção com a PFPF	52
4.6.1	Estudos de adsorção em função do tempo.....	52
4.6.2	Estudos de adsorção em função da concentração.....	52
4.6.3	Cálculo da energia livre de adsorção.....	53
4.7	Ensaio de adsorção multicomponente com a PFPF	53
4.8	Ensaio de dessorção com a PFPF	54
4.9	Ensaio de adsorção utilizando amostras reais.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Avaliação da solubilidade dos metais em função do pH	56
5.2	Estudos com a PFPF	57
5.2.1	Caracterizações.....	57
5.2.2	Ensaio de adsorção com a PFPF	65
5.2.3	Cálculo da energia livre de adsorção.....	76
5.2.4	Ensaio de adsorção multicomponente	77
5.2.5	Ensaio de dessorção com a PFPF.....	81
5.2.6	Ensaio de adsorção em amostras reais	84
5.3	Estudos com pectina para a aplicação na biorremediação de vapor de Hg	85
5.3.1	Extração.....	85
5.3.2	FTIR e PCA	88
5.3.3	Teor de Metil-esterificação (DM).....	91
5.3.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	92
5.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	93
5.4	Funcionalização de filtro e adsorção de Hg.....	94
5.4.1	Caracterizações dos filtros.....	94
5.4.2	Análise de Hg	99

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
	APÊNDICES	I
	Apêndice I.....	I
	Apêndice II	II
	Apêndice III	III
	Apêndice IV	III
	Apêndice V	IV
	Apêndice VI.....	V
	ANEXOS	VI
	Anexo I	VI
	Anexo II	VII
	Anexo III.....	IX
	Anexo IV.....	IX
	Anexo V.....	X

1 INTRODUÇÃO

Por definição, um contaminante é aquela substância ou elemento encontrado em concentrações anômalas, podendo causar algum efeito deletério ao meio ambiente. Origina-se de fontes primárias – quando uma instalação ou material libera-os para os meios impactados – ou de fontes secundárias – em que um meio impactado por contaminantes provenientes da fonte primária os libera para outros meios. Pode ainda ser transportado a partir dessas fontes, espalhando-se no ar, solo, e águas, alterando características naturais e impactando a saúde humana de inúmeras maneiras, através de uma variedade de mecanismos agudos e crônicos. Dentre os principais contaminantes químicos podemos destacar como os maiores causadores de danos, os resíduos de pesticidas (organoclorados) e metais potencialmente tóxicos (WHO, 2020). A contaminação por metais tem despertado ainda mais a preocupação e interesse dos órgãos ambientais e governamentais no Brasil e no mundo (DGER e GERAC, 2017).

A Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM) passou a manter um banco de dados com informações sobre as áreas contaminadas no Estado de Minas Gerais a partir de 2007, e lançou um inventário das áreas contaminadas do estado em 2017. Os principais contaminantes encontrados em Minas Gerais, evidenciados nesse inventário, são compostos orgânicos, com ênfase para os hidrocarbonetos aromáticos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos provenientes das atividades relacionadas ao petróleo no estado, seguido da contaminação por metais, presente em 28% das áreas contaminadas de todo o estado, que está relacionada à atividades como a mineração. O inventário aponta que chumbo, cádmio, cromo e mercúrio representam 33% de toda a contaminação por metais em Minas, sendo o chumbo responsável por 19% da contaminação, o cromo por 8%, o cádmio por 4% e o mercúrio por 2%, conforme indicado na Figura 1.

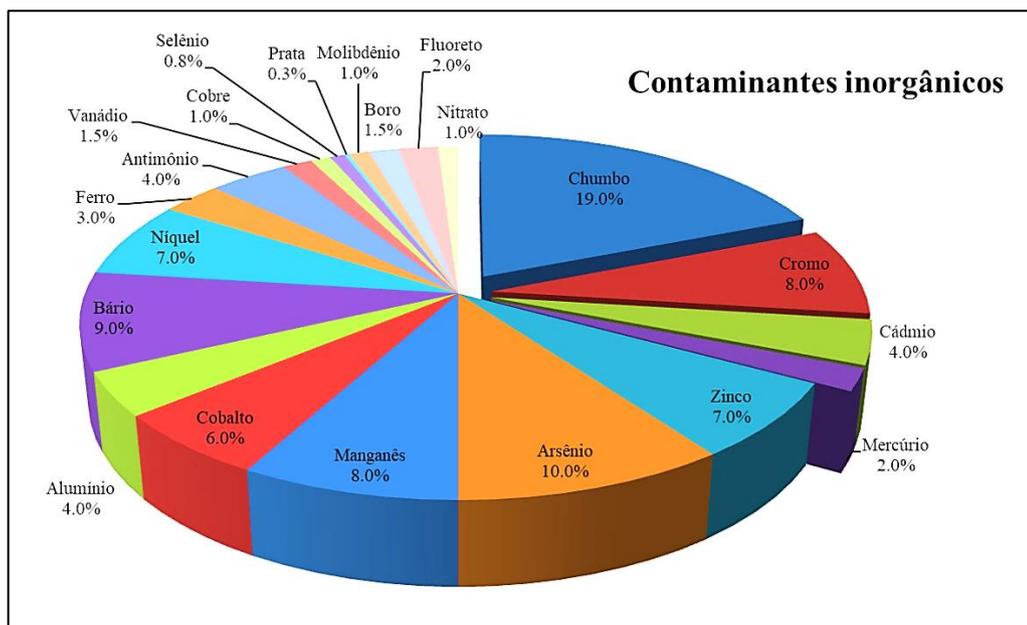


Figura 1. Percentual de ocorrência de contaminantes inorgânicos nas áreas contaminadas cadastradas em Minas Gerais pela FEAM, lançado no inventário das áreas contaminadas do estado em 2017.

Fonte: Adaptado de DGER e GERAC (2017)

A questão do saneamento básico no Brasil ainda é um problema a ser resolvido, especialmente pela questão do tratamento de esgoto doméstico e tratamento das águas de abastecimento urbano. A cidade de Ouro Preto - MG, por exemplo, tem apenas o tratamento microbiológico para as águas de abastecimento. (BORBA et. al, 2004; GARDENAL, 2002; GONÇALVES, 2011; KUMAR et al., 2016; DGER e GERAC, 2017). Estudos já evidenciaram a presença de contaminantes inorgânicos em Ouro Preto e região (BORBA et. al, 2004; GARDENAL, 2002; GONÇALVES, 2011). Recentemente, Carvalho (2018) evidenciou a presença de silício e de mercúrio em material particulado no distrito de Antônio Pereira. A presença de mercúrio e silício no ar está sendo investigada por possivelmente estar correlacionado com a doença autoimune pênfigo foliáceo endêmico, popularmente conhecido como “fogo selvagem”, que tem se alastrado na região de estudo. Vieira (2017) constatou a presença de mercúrio em águas em determinado período do ano no distrito de Antônio Pereira, além de valores acima do permitido em águas para ferro e manganês, sendo atribuído à movimentação do sedimento em decorrência de abertura de barragem, assim como alto teor de mercúrio em sedimentos e em vegetais alimentícios cultivados na região. O Estado de Minas Gerais ficou mundialmente conhecido após o desastre ambiental causado pelo rompimento da barragem do Fundão da Samarco/Vale/BHP Billiton em 2015 em Bento Rodrigues, distrito de Mariana- MG. Estudos realizados em Mariana - MG após quatro anos

do desastre apontaram regiões que continham contaminação por Pb, Co, Ni, As, Hg e Cr no solo, Pb, Fe, Mn, Ni, As, e Hg na água (PEREIRA, 2019). O Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) lançou em janeiro de 2020 um encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce 4 anos após o rompimento da barragem de Fundão (2015/2019), em que relata que em 2018, o ano com maior contaminação verificada para metais potencialmente tóxicos, Cd apresentou valores até 4 vezes o limite permitido pela legislação, e Pb apresentou valores de 2 vezes a mais de 4 vezes acima do que o permitido pela legislação, Cr e Hg apresentaram valores acima da legislação em 2015 e 2016 (IGAM, 2020).

Vários estudos em busca de estratégias e processos de descontaminação que minimizem os danos causados por contaminantes inorgânicos vêm sendo realizados ao longo dos anos. Técnicas como precipitação química, coagulação, floculação, flotação, troca iônica, osmose reversa, filtração por membranas são empregadas para remoção de metais de efluentes, todavia estes processos não são suficientemente eficientes quando o analito se encontra muito diluído ou se tratam de técnicas economicamente inviáveis, sendo necessária a aplicação de um processo alternativo para o tratamento da matriz (OLIVEIRA, 2019). O emprego de biomassa vegetal como material biossorvente tem ganhado destaque especialmente por ser biodegradável, um recurso natural renovável e ser geralmente de baixo custo, por se tratar muitas vezes de um resíduo agroindustrial.

A composição vegetal é rica em celulose, lignina e pectina. Estas estruturas possuem grupos funcionais que podem ser disponibilizados para carregar o cátion metálico e/ou aniões, assim como serem modificados quimicamente a fim de promover uma biossorção mais seletiva ou eficaz. Os mais abundantes grupos funcionais presentes em folhas e bagaços de frutas são as hidroxilas, carboxilas e aminas primárias, sendo as carboxilas e as aminas os principais grupos ativos na biossorção (TORRE, *et al.*, 1992).

A pectina é um componente natural das plantas, abundante em frutas como maçãs e frutas cítricas, que está associada com a celulose nos tecidos das plantas, onde desempenha um papel fundamental na determinação de suas propriedades mecânicas (THAKUR, SINGH, *et al.*, 1997). A complexidade estrutural da pectina varia de acordo com a fonte e metodologia de extração. Por se tratar de um polissacarídeo composto de unidades de ácido (1→4)- α -D-galacturônico, algumas de suas regiões podem apresentar ramificações que normalmente são perdidas na extração (CAFFALL e MOHNEN, 2009). Os principais grupos funcionais das pectinas são hidroxila, carboxila, amida e metoxila (MATA, *et al.*, 2009).

Um exemplo de fruta cítrica amplamente utilizada no Brasil e rica em pectina é o maracujá. Cascas e sementes representam mais de 50% do peso da fruta e quase a totalidade das cascas e sementes de maracujá provenientes das indústrias de sucos e polpas é descartada (PINHEIRO, 2007). A indústria alimentícia é a que hoje detém o maior consumo da fruta. Como a quantidade de resíduos provenientes do processamento do suco de maracujá é bastante expressiva, o reaproveitamento deste resíduo pode ser uma opção mais viável do que o simples descarte. Portanto, a casca do maracujá deixa de ser vista como resíduo, mas como um subproduto (EMBRAPA, 2019; PINHEIRO, 2007).

Diante disso, este trabalho tem como proposta o desenvolvimento de material bioissorvente utilizando uma matéria prima de baixo custo e fácil aquisição de modo a aproveitar rejeitos vegetais oriundos da produção agrícola e alimentícia. Esses rejeitos geralmente são usados como adubos, incinerados ou descartados irregularmente podendo causar algum transtorno ambiental. A característica principal desse trabalho é a possibilidade de obtenção de materiais eficazes e de baixo custo que podem ser empregados na descontaminação de efluentes industriais.

Portanto, a relevância do presente projeto se justifica nas seguintes esferas:

- Científico e tecnológico: Princípios da ecotecnologia visando desenvolver um bioissorvente eficiente, empregando resíduo agroindustrial, para remoção de contaminantes inorgânicos em efluentes;
- Econômico e social: Agregação de valor a um resíduo gerado em grande quantidade pela produção de maracujá para fins diversos;
- Ecológico/ambiental: Mitigação do impacto ambiental causado pela contaminação das águas, solos e ar por contaminantes inorgânicos e da geração de resíduo agrícola;
- Saúde populacional: Tratamento de efluentes contaminados por contaminantes inorgânicos evitando a contaminação de pessoas e animais.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Contaminantes inorgânicos, meio ambiente e saúde pública

2.1.1 Chumbo

O chumbo é um metal potencialmente tóxico de ocorrência natural encontrado na crosta terrestre. Seu uso generalizado resultou em extensa contaminação ambiental, exposição humana e problemas significativos de saúde pública em muitas partes do mundo (EPA, 2020). Embora o chumbo possua várias aplicações econômicas (Tabela 1), sua utilização vem sendo restrita por causa de seu potencial tóxico. O chumbo está presente na poluição atmosférica graças à queima de combustíveis fósseis e às indústrias que utilizam chumbo em seu processo produtivo. Mais de três quartos do consumo global de chumbo é destinado à fabricação de baterias de chumbo-ácido para veículos a motor. No entanto, o chumbo também é usado em outros produtos, tais como pigmentos, tintas, soldas, vitrais, cristais de chumbo, munições, esmaltes de cerâmica, joias, brinquedos, alguns cosméticos e medicamentos tradicionais. A contaminação da água ocorre principalmente pela utilização de chumbo em canos, cisternas e reservatórios, enquanto os alimentos contaminados por chumbo podem ser oriundos do plantio em áreas contaminadas e/ou devido a processos de bioacumulação e biomagnificação (WHO, 2019; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020). A contaminação do meio ambiente com chumbo pode decorrer, ainda, de acidentes e da destinação inadequada de resíduos. Esse elemento é capaz de persistir no solo e no fundo de rios durante várias décadas. Atualmente, grande parte do chumbo no comércio global é obtido a partir da reciclagem (EPA, 2020).

Tabela 1. Exemplos de atividades econômicas envolvendo o chumbo

Atividade econômica	Ocorrência/função
Medicina e ciência	Proteção contra raios-x.
Elétrica	Cabos revestidos e acumuladores elétricos.
Automóveis	Material de revestimento e matérias.
Construção	Canos, soldas e lâminas.
Plásticos	Fabricação de PVC.
Pigmentação	Tintas, corantes, esmaltes e maquiagem.
Fotografia	Fotopolimerização e sensibilizador.
Armamentos	Munição e armamentos.
Mineração	Extração comercial de chumbo e lapidação de pedras preciosas.
Pesca	Chumbada de pesca.

Fonte: MINISTÉRIO DA SAÚDE (2020)

Pessoas são expostas ao chumbo através de fontes ocupacionais e ambientais, resultando principalmente da inalação de partículas de chumbo geradas pela queima de

materiais contendo chumbo, (por exemplo, durante a fundição, reciclagem, remoção de tinta com chumbo e uso de gasolina com chumbo ou combustível de aviação com chumbo), da ingestão de poeira contaminada com chumbo, água e alimentos. Uma fonte adicional de exposição é o uso de certos tipos de cosméticos e medicamentos não regulamentados. Altos níveis de chumbo, por exemplo, foram relatados em certos tipos de Kohl (um cosmético antigo para os olhos, amplamente utilizado no Oriente Médio, Mediterrâneo, Sul da Ásia e África), batons, perfumes, (SOARES, 2012) bem como em alguns medicamentos tradicionais usados em países como Índia, México e Vietnã (EPA, 2020;WHO, 2019).

A exposição ocupacional se dá principalmente em trabalhadores de fundições, indústrias de baterias, fabricantes de PVC, extração de minérios contendo chumbo, produção de acumuladores elétricos, instrutor de tiro, etc. O quadro de exposição crônica ao chumbo desenvolvido por trabalhadores é conhecido como saturnismo. Os indivíduos poderão apresentar sinais e sintomas decorrentes da exposição a essa substância, cuja gravidade dependerá da dose de chumbo absorvida e duração da exposição; características individuais (sexo, idade, estado de saúde e variações genéticas), exposição simultânea a outras substâncias e a via de exposição (inalação ou ingestão) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020).

As crianças são as mais vulneráveis aos efeitos tóxicos do chumbo e podendo sofrer efeitos adversos profundos e permanentes à saúde. Elas absorvem 4-5 vezes mais chumbo ingerido do que os adultos, sendo que o chumbo pode afetar o desenvolvimento do cérebro das crianças, resultando em quociente de inteligência reduzido (QI), alterações comportamentais, como redução do tempo de atenção e aumento do comportamento antissocial e desempenho educacional reduzido. Acredita-se que os efeitos neurológicos e comportamentais do chumbo sejam irreversíveis (WHO, 2019). O chumbo também causa danos em longo prazo em adultos, incluindo aumento do risco de pressão alta e danos nos rins. A exposição das mulheres grávidas a altos níveis de chumbo pode causar aborto, natimorto, parto prematuro e baixo peso ao nascer (WHO, 2019). Uma vez na corrente sanguínea, o chumbo é distribuído para o fígado, rins, cérebro, baço, coração e tecidos moles. Ao longo do tempo, parte do chumbo é armazenada nos ossos e dentes, onde pode permanecer na forma de fosfato de chumbo por décadas. Finalmente, a maior parte do chumbo não armazenado é eliminada através das fezes e da urina (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020). Não se conhece concentração de chumbo no sangue dita “segura”. Mesmo

concentrações tão baixas quanto 5,0 µg/dL podem causar efeitos irreversíveis (WHO, 2019). Em casos mais graves, os danos cerebrais e renais podem levar à morte.

O chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana. A retirada da gasolina com chumbo na maioria dos países, juntamente com outras medidas de controle de chumbo, resultou em um declínio significativo nas concentrações de chumbo no sangue da população mundial. No entanto, ainda é significativa a presença de chumbo nas tintas e pigmentos. A eliminação gradual da tinta com chumbo até 2020 é uma das ações prioritárias para os governos incluídos no Roteiro da OMS para melhorar o envolvimento do setor de saúde na Abordagem Estratégica para o Gerenciamento Internacional de Produtos Químicos (WHO, 2019).

2.1.2 Cádmio

O cádmio é um elemento relativamente raro na crosta terrestre (0,1 a 0,2 ppm), sendo encontrado na maioria das vezes associado a sulfetos de zinco, chumbo e cobre. A produção comercial de cádmio começou apenas no início do século XX, e suas principais aplicações estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais aplicações e fontes de cádmio

Atividade Econômica	Ocorrência/função
Siderurgia	Recobrimento de aço e ferro, constituinte de ligas metálicas fundíveis e latão.
Plásticos	Estabilizador para PVC.
Pigmentos	Pigmentos amarelo e vermelho para plásticos e vidros.
Eletroeletrônica	Baterias de Ni-Cd (baterias celulares), fotocélulas, células solares, fios de transmissão de energia, televisão, eletrodos em lâmpadas de vapor de cádmio, produção de filmes fotográficos.
Indústrias	Têxtil, nuclear, química, vidreira e cerâmica.
Agricultura	Fertilizantes fosfatados.

Fonte: MOREIRA (2014).

Na natureza suas maiores concentrações estão em rochas sedimentares e fosfatos marinhos, devido às atividades vulcânicas (especialmente em mar profundo) serem partes importantes do ciclo de Cd. As maiores concentrações deste metal são em solos próximos às áreas de depósito de minérios de Zn, Pb e Cu (MOREIRA, 2014). Na atmosfera, o cádmio e seus compostos ocorrem na forma de material particulado suspenso, podendo se volatilizar e ser emitido como vapor em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como

indústria de ferro e aço. A água pode ser contaminada devido à presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos, além da presença de complexos e sais solúveis (CETESB, 2018).

O cádmio é um dos elementos que sofre bioacumulação, sendo os alimentos a principal fonte de exposição ao cádmio para a população geral e não fumante. A maior parte da exposição ao cádmio em vários países é cereais, grãos, vegetais, carnes e frutos do mar (especialmente moluscos) (CETESB, 2018; WHO, 2019). A exposição ao cádmio pela água potável é desconsiderável quando comparado à exposição pela alimentação. Plantações em solos contaminados, acidificação e aplicação de lodo de esgoto, esterco de curral e determinados fertilizantes podem aumentar o nível de contaminação de solos e alimentos. Além disto, a planta do tabaco acumula naturalmente concentrações relativamente altas de cádmio em suas folhas, portanto, a população fumante está exposta a uma ingestão diária de cádmio que pode exceder à dos alimentos. Estima-se que fumantes estão expostos a 1,7 µg de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma (WHO, 2019; CETESB, 2018). Estudos mostram que o tempo de meia vida do cádmio em organismos pode variar de 10 a 40 anos (FERNANDES e MAINIER, 2014).

O cádmio apresenta absorção dérmica, respiratória e gastrointestinal. A absorção gastrointestinal pode variar entre 5% e 8%. Esta absorção é aumentada na presença de uma dieta pobre em cálcio, ferro ou pobre em proteína. Em geral, as mulheres apresentam concentrações sanguíneas mais elevadas de cádmio absorvido do que os homens. Já a absorção no trato gastrointestinal vai depender da excreção do metal, que vai desde o transporte e absorção pelo fígado e rins, até a excreção de fato. Para pequenas doses o cádmio apenas se acumula nos rins, enquanto para contaminações elevadas, afeta também o fígado. A excreção do cádmio é muito lenta e ocorre principalmente por meio da via urinária e intestinal. Outras vias de excreção, como saliva e suor, são de menor importância. A excreção urinária do cádmio aumenta com a idade. O mecanismo exato de como o cádmio provoca a toxicidade é desconhecido (DA ROCHA, 2009).

A contaminação por cádmio pode causar osteoporose, excesso de cálcio expelido pela urina, alteração na síntese de proteínas, disfunção renal, hipertensão, catarata, alterações na memória, alterações cognitivas, velocidade psicomotora, disfunções endócrinas, etc. (FERNANDES e MAINIER, 2014; RAHIMZADEH, RAHIMZADEH, *et al.*, 2017). Segundo a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), este elemento é classificado como cancerígeno para o ser humano, sendo que no relatório emitido pelo Comitê Conjunto de

Especialistas da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura e Organização Mundial da Saúde (FAO-OMS) sobre aditivos alimentares (JECFA) estabeleceu uma ingestão mensal tolerável provisória para cádmio em 2010 de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ em peso corporal. (FERNANDES e MAINIER, 2014; WHO, 2019; IARC, 2018). A doença de Itai-itai é a forma mais severa de contaminação crônica por cádmio. É uma enfermidade causada exclusivamente pela exposição ao cádmio. Definida como uma forma de osteomalácia renal, a enfermidade atinge principalmente as mulheres na fase pós-menopausa e se caracteriza por atingir os rins e ossos, causando fraturas e fortes dores nas pernas e costas (RAHIMZADEH, RAHIMZADEH, *et al.*, 2017; FERNANDES e MAINIER, 2014).

Visando reduzir as liberações ambientais globais de cádmio e reduzir as ocupações e exposição ambiental ao cádmio e efeitos associados à saúde, é necessário implementar a Convenção-Quadro da OMS para o Controle do Tabaco, reduzir as emissões de cádmio, desenvolver técnicas para o descarte seguro de resíduos contendo cádmio e efluentes, lavar frutas e legumes, descascar raízes e tubérculos, promover medidas seguras e eficazes para aumentar a reciclagem de cádmio e para restringir usos não recicláveis, promover a eliminação do uso de cádmio em produtos como brinquedos, jóias e plásticos, reduzir a exposição ocupacional ao cádmio e aumentar a conscientização global sobre a importância de minimizar as descargas de resíduos de cádmio, e outros metais (WHO, 2019).

2.1.3 Incidentes com Chumbo e Cádmio no Brasil

Os principais incidentes de Saúde Pública envolvendo principalmente chumbo no Brasil ocorreram em Adrianópolis - PR e Santo Amaro da Purificação - BA, ambos relacionados à empresa Plumbum Mineração e Metalurgia LTDA.

O município de Adrianópolis foi responsável por todo o minério de chumbo produzido no Brasil até 1954, estando sob o cenário de intensa atividade minerária por mais de cinquenta anos. Como consequência disso, cerca de três milhões de toneladas de rejeitos de chumbo foram lançados diretamente no Rio Ribeira ou depositados no entorno da usina, sem qualquer tratamento. As atividades só foram encerradas em 1995, deixando um grande passivo ambiental que ameaça a saúde da população. Em 2006 a Secretaria de Estado da Saúde do Paraná juntamente com o Ministério da Saúde aplicaram a metodologia de Avaliação de Risco à Saúde Humana da Agência Norte-americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (*ATSDR*), cujos resultados apresentaram um nível de perigo correspondente à “Categoria B – Perigo para a Saúde Pública”. Criou-se então o Relatório

“Avaliação de Risco à Saúde Humana por Exposição aos Resíduos da Plumbum no município de Adrianópolis – PR”, em que foram divulgados dados acerca de contaminantes de interesse identificados nos compartimentos ambientais (cádmio, chumbo, cobre e zinco) e as populações expostas no momento da avaliação e as rotas de exposição completas no passado, presente e futuro (solo superficial, poeira domiciliar, água superficial, alimentos e sedimentos do Rio Ribeira). Essas informações auxiliaram para a construção do Protocolo de Atenção e Vigilância à Saúde de Populações Expostas aos resíduos da Plumbum, Adrianópolis (PR), que tem como objetivo orientar a organização dos serviços de saúde para a identificação e o acompanhamento de populações expostas ou potencialmente expostas a contaminantes químicos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020).

O município de Santo Amaro da Purificação, situado no Recôncavo baiano, passou a ter em 1989 a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), empresa de capital francês e nacional incorporada à Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. Suas principais atividades eram o beneficiamento de minérios e a produção de lingotes de chumbo. Durante seu funcionamento, cerca de 490.000 toneladas de escória contaminada com metais, sobretudo chumbo e cádmio, foram depositadas nas áreas adjacentes à fábrica. Além do disso, a COBRAC doou escória à Prefeitura Municipal, que a utilizou para pavimentar as vias públicas, na pavimentação das vias de acesso e fundações de casas pela população. Esse material foi amplamente utilizado devido às suas características, que permitiam boa impermeabilização do solo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020; ANDRADE e MORAES, 2013).

Sabendo dos riscos inerentes à saúde humana, criou-se uma parceria entre órgãos de saúde federal, estadual e municipal que vêm trabalhando em estudos de avaliação de risco tem por objetivo identificar e avaliar a saúde das populações expostas no passado, presente ou potencialmente no futuro, estudar possíveis indicadores biológicos de exposição e de efeito para chumbo, cádmio, zinco e cobre em todos os grupos populacionais expostos, focados também na construção do Plano de Ação *“Atenção e Vigilância à Saúde da População Exposta a Chumbo, Cádmio, Zinco e Cobre em Santo Amaro (BA)”* e construção e implantação do *“Protocolo de Vigilância e Atenção à Saúde das Populações Expostas a Chumbo, Cádmio, Cobre e Zinco no município de Santo Amaro”* sendo este um documento orientador às equipes de saúde da família do município (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020; ANDRADE e MORAES, 2013).

Conforme publicado por Andrade e Moraes (2013), as medidas tomadas para afastar o risco de contaminação da população exposta e as políticas públicas implantadas não têm sido eficientes. A persistência da contaminação continua motivando novas pesquisas, mesmo após 20 anos do fechamento da COBRAC.

2.1.4 Cromo

O cromo é o sexto elemento mais abundante na crosta da Terra. Ocorre naturalmente como cromita (FeCr_2O_4) ou como um complexo com outros metais como chumbo, alumínio, cálcio e potássio. O cromo é amplamente utilizado na indústria como revestimento, liga metálica, curtimento de couros de animais, inibição da corrosão, corantes e mordentes têxteis, pigmentos, esmaltes cerâmicos, tijolos refratários e tratamento de madeira, etc. (ATSDR, 2013; OLIVEIRA, 2012).

O cromo existe em vários estados de oxidação, mas as formas mais estáveis e comuns são as espécies Cr(0), trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI). O cromo(0) é a forma metálica, que é produzida industrialmente. É um sólido com alto ponto de fusão, normalmente empregado na fabricação de aço e outras ligas. O cromo (VI) pode ser encontrado como íons cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e óxido de cromo(VI) (CrO_3), que é facilmente convertido em compostos ácidos de cromo, como o ácido crômico (H_2CrO_4). O óxido de cromo (VI), ou anidrido crômico, (CrO_3) é considerado a forma mais tóxica de cromo, pois apresenta alto potencial oxidante, alta solubilidade e mobilidade através das membranas nos organismos vivos e no meio ambiente. O Cr (III) nas formas de óxidos, hidróxidos e sulfatos é menos tóxico, apresenta baixíssima solubilidade em água e menor mobilidade, estando ligado principalmente à matéria orgânica no solo e nos ambientes aquáticos. Além disso, as formas Cr (III) tendem a formar precipitados de hidróxido com ferro a valores típicos de pH das águas subterrâneas. Em altas concentrações de oxigênio ou óxidos de manganês, o Cr (III) pode ser oxidado em Cr (VI). Os tratamentos convencionais para efluentes ricos em Cr são caros e consistem em quatro estágios: Redução do Cr (VI) a Cr(III), precipitação do Cr(III) sob a forma de um sal, sedimentação do composto de baixíssima solubilidade e disposição adequada do resíduo gerado (OLIVEIRA, 2012; ATSDR, 2013).

O Cr é um nutriente essencial da dieta humana, em doses baixas. Sua deficiência no corpo tem sido associada a diabetes, infertilidade e doenças cardiovasculares. Nas plantas, verificou-se que o Cr em baixas concentrações ($0,05\text{-}1 \text{ mg L}^{-1}$) promove o crescimento e aumenta o rendimento, mas não é considerado essencial para as plantas, diante disto, o

acúmulo de cromo em plantas comestíveis pode representar um risco potencial para animais e humanos. Os efeitos do cromo na saúde estão relacionados principalmente ao estado de valência do metal no momento da exposição. Como o Cr (VI) e o Cr (III) apresentam características químicas, toxicológicas e epidemiológicas diferentes, eles são regulados diferentemente pelas agências reguladoras. O Cr (VI) é geralmente considerado 1.000 vezes mais tóxico que o Cr (III). Os compostos Cr (VI) são também cancerígenos (OLIVEIRA, 2012; ATSDR, 2013).

2.1.5 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é o único metal no estado líquido à temperatura ambiente, está presente em diversas formas (metálico, orgânico, inorgânico) e pode encontrar-se em três estados de oxidação (0, +1, +2), que se convertem facilmente na natureza. Uma peculiaridade sobre este elemento é a baixa pressão de vapor associada ao mercúrio metálico. O Hg(0) na sua forma líquida é extremamente volátil, e quando inalado pode facilmente atravessar membranas e chegar à circulação sanguínea. O vapor de mercúrio é estável e pode permanecer na atmosfera por meses ou anos, sendo parte essencial do ciclo do mercúrio (DA ROCHA, 2009; SOARES, 2015; VIEIRA, 2017). É considerado pela OMS, juntamente com o Chumbo e o Cádmio, como um dos dez produtos químicos de grande preocupação para a saúde pública (WHO, 2020).

O mercúrio é encontrado na natureza principalmente na forma do minério cinabre (HgS), que ocorre em depósitos em áreas com atividade vulcânica recente, em veios e fraturas minerais, e próximo a fontes de águas termais (VIEIRA, 2017). O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinabre seguido de condensação. Outras fontes naturais de mercúrio são as erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio na ordem de toneladas ao ano (SOARES, 2015; MICARONI, BUENO e JARDIM, 2000). Apesar de ser encontrado naturalmente, atividades antrópicas têm alterado a concentração deste elemento na natureza. O garimpo de ouro artesanal, em pequena escala é identificado como uma das maiores fontes antropogênicas de emissão de mercúrio (CARVALHO, 2018). A Tabela 3 mostra as principais aplicações do mercúrio.

A exposição humana ocorre principalmente pela inalação de vapores elementares de mercúrio durante processos industriais e pelo consumo de peixes e mariscos contaminados. Depois do Hg(0), o metil-mercúrio é o mais tóxico, sendo responsável pelos danos mais relevantes à saúde humana. Isto se deve, provavelmente, a sua lenta eliminação e interação

com enzimas fundamentais. O vapor de Hg(0) inalado, é facilmente absorvido pelas mucosas e no pulmão, onde é rapidamente oxidado para outras formas, mas não tão rapidamente que impeça a deposição de mercúrio elementar no cérebro. Já o metil-mercúrio é facilmente absorvido pelo intestino e deposita-se em muitos tecidos, mas não atravessa a barreira hemato-encefálica tão eficientemente quanto o Hg(0). Apesar disso, ao entrar no cérebro, o metil-mercúrio é progressivamente desmetilado em mercúrio elementar (WHO, 2020; BERNHOFT, 2012). O mercúrio acumula no cérebro, tireóide, seios, miocárdio, músculos, glândulas adrenais, fígado, rins, pele, glândulas sudoríparas, pâncreas, enterócitos, pulmões, glândulas salivares, testículos e próstata, etc. Este metal também interfere na transcrição do DNA e a síntese de proteínas (SOARES, 2015).

Tabela 3. Principais aplicações e fontes de mercúrio

Atividade econômica	Ocorrência/função
Eletroeletrônica	Lâmpadas fluorescentes e de vapor de mercúrio, pilhas, baterias e componentes elétricos.
Metrologia	Barômetros, higrômetros, termômetros e manômetros.
Medicina	Esfigmomanômetros, termômetros, amálgamas dentárias e conservantes de vacinas (timerosal).
Agricultura	Agrotóxicos.
Indústrias	Petroquímica, Cloro-Soda, Bélica, Papeleira e Farmacêutica.
Atividades	Extração de primária de mercúrio, Mineração de ouro e Geração de Energia (queima de combustíveis fósseis).

Fonte: MINISTÉRIO DA SAÚDE (2020).

Os maiores estudos acerca da contaminação por mercúrio no Brasil estão relacionados ao garimpo, especialmente na região norte, devido à jazida de Serra Pelada, no Pará. Na década de 1980, o local ganhou o título de maior garimpo a céu aberto do mundo. Na corrida do ouro, o minério era garimpado e purificado no próprio local. Os garimpeiros, dotados de um tipo de cadinho e maçarico, misturavam o mercúrio ao minério para formar a amálgama. Durante este processo os garimpeiros estão expostos à intoxicação por inalação e via contaminação ambiental, pois o mercúrio é volatilizado e restos são descartados no meio ambiente, com potencial para causar sérios danos ambientais e à saúde (VIEIRA, 2017).

O maior marco histórico sobre a contaminação de mercúrio foi o incidente ocorrido em Minamata, no Japão, na década de 1950, onde rejeitos de mercúrio (HgCl₂ e HgSO₄ e HgCH₃, como um subproduto) foram despejados na bacia de Minamata, contaminando a biota marinha e as águas, chegando à população através da ingestão de peixes e frutos do mar. Este evento levou a mais de 1000 óbitos e inúmeros intoxicados. A “Doença de Minamata” foi

oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, e desde então a doença se tornou uma epidemia. Passaram-se anos até a descoberta de sua causa. Outros acidentes no Irã, Paquistão e Guatemala, EUA, Gana e Tchecoslováquia, causados pelo uso de compostos organomercuriais, confirmaram o problema do uso intensivo de mercúrio (MICARONI, BUENO e JARDIM, 2000; SOARES, 2015).

Outro incidente de grande repercussão e relevância no meio científico ocorreu em New Hampshire, Estados Unidos. A professora de química da Universidade de Dartmouth e diretora fundadora do Programa de Pesquisa de Metais Tóxicos de Dartmouth, Karen Wetterhahn faleceu em 1997, aos 48 anos, como resultado de um acidente de laboratório envolvendo dimetil-mercúrio. É desconhecido o modo exato como a contaminação ocorreu, mas acredita-se que algumas gotas de dimetil-mercúrio tenham caído sobre a luva de látex, permeado através dela e atingindo a pele da pesquisadora onde ocorreu a absorção. Os sintomas iniciais de contaminação foram dificuldades de equilíbrio, fala, visão e audição, os quais progrediram rapidamente ao coma que a levou à morte. A morte precoce da cientista, entretanto contribuiu para que o Dartmouth College levantasse que este mesmo composto foi responsável pela morte de dois assistentes de laboratório em 1865, logo após ter sido sintetizado pela primeira vez, e de um químico de 28 anos em 1971 (MICARONI, BUENO e JARDIM, 2000; VIEIRA, 2017; SOARES, 2015).

Diante do exposto, em agosto de 2018 foi promulgada a Convenção de Minamata, através do decreto número 9.470, que é uma lei internacional, do qual o Brasil é signatário, cujo principal objetivo é proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos adversos de emissões e liberações de mercúrio e seus compostos. No Decreto é reforçada a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável reafirmado os princípios da Declaração do Rio sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, entre outras. (BRASIL, 2018) Além desta, há outras legislações que visam controlar o uso indeterminado de mercúrio em território nacional, entretanto, a maior parte do uso do mercúrio é ilegal e não se encontra regulamentado, como ocorre nos garimpos de Antônio Pereira, distrito de Ouro Preto, Minas Gerais (VIEIRA, 2017).

2.2 Legislações

Diante do exposto nos tópicos anteriores, a Tabela 4 apresenta os valores orientadores para os contaminantes expostos neste trabalho e algumas legislações pertinentes.

Tabela 4. Valores orientadores para os contaminantes Cd, Cr, Hg e Pb por legislações nacionais e estaduais.

Tema	Cd	Cr	Hg	Pb	Referência
Padrão de potabilidade da água (mg L ⁻¹)	0,005	0,05 ¹	0,001	0,01	PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 – Ministério da Saúde
Padrão de potabilidade da água em Minas Gerais Águas doces, classe 1 (mg L ⁻¹)	0,001	0,05 ¹	0,0002	0,01	DELIBERAÇÃO NORMATIVA CONJUNTA COPAM/CERH-MG Nº 01, DE 05 DE MAIO DE 2008.
Limites de Tolerância válidos para absorção apenas por via respiratória. (mg/m ³) ²	-	-	0,04 ³	0,1	NR 15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES
Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. ⁴			(Anexo)		RESOLUÇÃO - RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013
Padrões de lançamento de efluentes (mg L ⁻¹)	0,2	0,1 - Cr(VI) 1,0 - Cr(III)	0,01	0,5	RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011
Valores orientadores para solos (mg.kg ⁻¹) ⁵	1,3	75 ¹	0,5	72	RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009
Valores orientadores para solos em Minas Gerais (mg.kg ⁻¹) ⁶	<0,4	75	0,05	19,5	DELIBERAÇÃO NORMATIVA COPAM Nº 166, DE 29 DE JUNHO DE 2011.
Caracterização de sedimentos ⁷			(Anexo)		RESOLUÇÃO Nº 344, DE 25 DE MARÇO DE 2004
Padrão de qualidade do ar (mg.m ⁻³) ⁸	0,5	-	-	-	RESOLUÇÃO CONAMA Nº 491, DE 19 DE NOVEMBRO DE 2018

¹: Cromo total; ²: Até 48hrs/semana. Grau de insalubridade máximo no caso de sua caracterização; ³: Todas as formas, exceto a orgânica; ⁴: As concentrações máximas variam de acordo com o alimento (mg L⁻¹). A tabela completa se encontra no Anexo I; ⁵: Valor de prevenção em peso seco. Valor de referência a ser definido pelo estado; ⁶: Valor de referência de qualidade; ⁷: O detalhamento dar-se-á de acordo com as fontes de poluição preexistentes na área do empreendimento de acordo com os níveis de classificação do material a ser dragado, conforme Anexo II; ⁸: Valor de referência anual.

2.3 Maracujá

O maracujá (*Passiflora* sp) é uma planta de clima tropical com ampla distribuição geográfica. Sua primeira referência no Brasil foi em 1587 no Tratado Descritivo do Brasil como "erva que dá fruto". Maracujá é uma denominação indígena, de origem Tupi, que significa "alimento em forma de cuia", mundialmente conhecido como fruta da paixão (*passion fruit, fruit de la passion*), derivado de “*Flos Passionis*” por uma relação mística com a paixão de Cristo (ULLMANN e KLEIN, 2002; KLIEMANN, 2006).

O Brasil é o maior produtor mundial da fruta. O estado da Bahia é o maior produtor em território nacional, sendo responsável por 31% da produção nacional em 2017 (Figura 2). Existem no Brasil cerca de 200 espécies de maracujá e a produção nacional é majoritariamente da variedade amarelo ou azedo, devido ao bom emprego na indústria de alimentos, especialmente na produção de sucos, na alimentação humana e animal, e também na indústria de cosméticos (EMBRAPA,2019; SEBRAE, 2019).

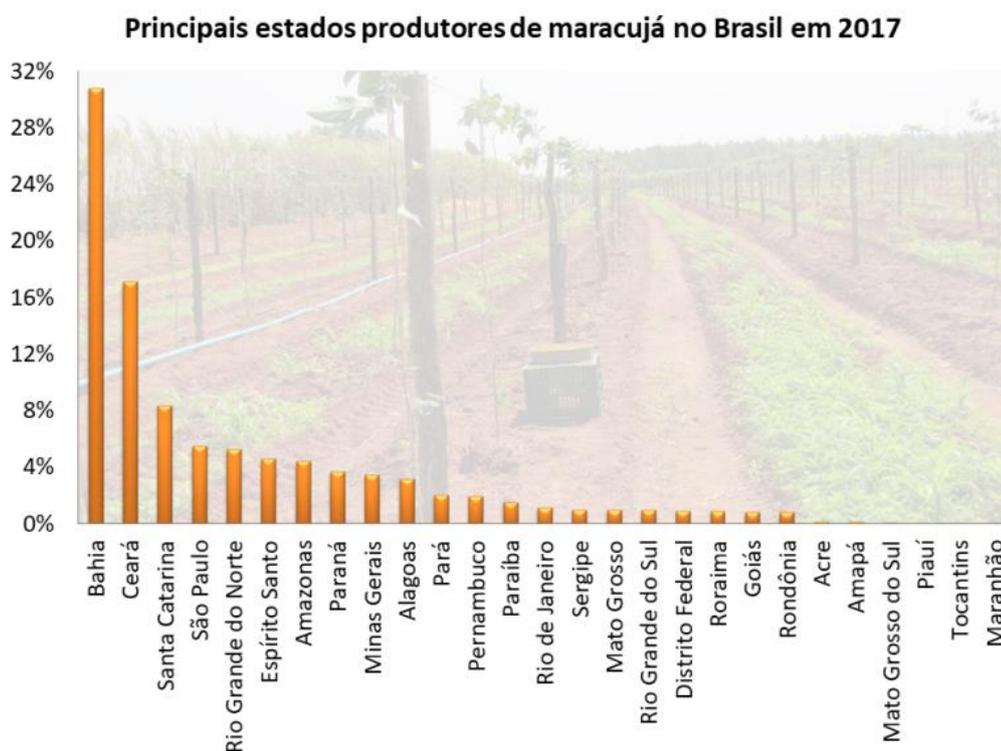


Figura 2. Percentual de produção dos principais estados produtores nacionais.

Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).



Figura 3. Maracujás verde e amarelo com indicação das partes constituintes

Fonte: Adaptado de SEBRAE , 2019.

A casca de maracujá representa 40-50% do peso da fruta e é considerada resíduo industrial, assim como as sementes, que representam 6-12% do peso total do fruto. O albedo (Figura 3) é rico em pectina, niacina (vitamina B3), ferro, cálcio, fósforo e fibras. Alguns autores relatam que a casca do maracujá contém de 15 a 20 g/100g (em peso seco) de pectina (KLIEMANN, 2006; PINHEIRO, SILVA, *et al.*, 2008; GEROLA, BOAS, *et al.*, 2013). As sementes são ótimas fontes de carboidratos, proteínas, minerais e óleos. O farelo desengordurado obtido após a moagem das sementes e extração com solvente apresenta bom teor proteico, podendo também ser aproveitado como fonte de fibra (SEBRAE, 2019).

2.4 Pectina

A pectina é um componente natural das plantas, abundante em frutas como maçãs e frutas cítricas. Ela está associada com a celulose nos tecidos das plantas, onde desempenha um papel fundamental na determinação de suas propriedades mecânicas. Nas células vegetais, a pectina é ligada à celulose para formar a protopectina, que tem a capacidade de absorver grandes quantidades de água. Enquanto a celulose dá rigidez aos tecidos suporte, os componentes pécticos dão à planta flexibilidade (THAKUR, SINGH, *et al.*, 1997; CANTERI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015). Segundo a FAO, a pectina é composta principalmente pelos ésteres metílicos parciais do ácido poligalacturônico (Figura 4) e seus sais de potássio, sódio, amônio e cálcio. É obtida pela extração aquosa de material vegetal comestível adequado, geralmente frutas cítricas ou maçãs, e deve consistir em pelo menos 65% de ácido galacturônico (JECFA, 2001). A pectina é referida como de alto teor de metil-esterificação (HDM) ou baixo teor de metil-esterificação pectina (LDM) se o seu teor de metil-esterificação (DM) for maior ou

menor que 50%, respectivamente. A quantidade de grupos metil-esterificados ao longo da cadeia influencia diretamente nas características físico-químicas, especialmente em termos de complexação e formação de gel (SESLIJA, *et al.*, 2018; SANDARANI, 2017).

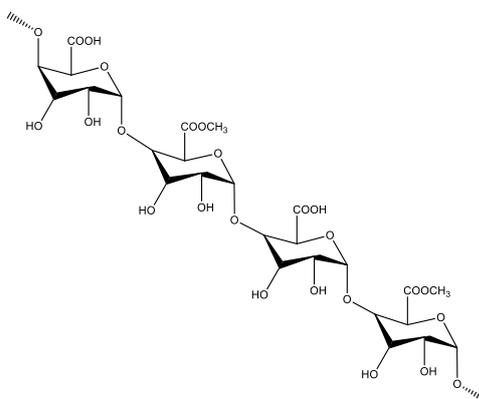


Figura 4. Representação esquemática da estrutura principal da pectina.

Na indústria e em casa, a pectina é conhecida por suas propriedades gelificante, espessante e estabilizante. Hoje é utilizada em diversas aplicações, como em produtos de confeitaria, iogurte e bebidas lácteas acidificadas. Por todas estas razões, novos usos estão constantemente sendo encontrados na indústria de alimentos e também em aplicações farmacêuticas e cosméticas (CARGILL, 2019). No ano de 2019, A CARGILL © anunciou o investimento de 150 milhões de dólares para a construção de uma nova fábrica para a produção de pectina HDM no Brasil, devido à demanda global pela indústria alimentícia (CARGILL, 2019). A diferença no DM das pectinas irá influenciar especialmente na sua forma de aplicação. Pectinas com DM maior que 0,6 se gelificam com maior rapidez e sob temperaturas mais altas. Essas pectinas são úteis na elaboração de produtos com frutas em suspensão, pois a geleificação rápida sob alta temperatura mantém os pedaços de frutas bem distribuídos na massa, evitando-se a decantação ou afloramento dos pedaços de frutas (SCHILLING e LEONHARDT, 1999).

Para a obtenção da pectina há todo um processamento, que se inicia em um pré-tratamento da matéria prima, como maceração em água ou aquecimento, uma operação de extração e um estágio pós-extração (ADETUNJI, *et al.*, 2017). Os métodos de extração mais aplicados são o convencional (extração ácida em refluxo), extração assistida por micro-ondas, extração enzimática e extração assistida por banho ultrassônico. As soluções ácidas usadas para a extração de pectina incluem ácido cítrico (LIEW *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2016; PINHEIRO *et al.*, 2008), ácido clorídrico (KOUBALA *et al.*, 2008; KULKARNI &

VIJAYANAND, 2010; WANG et al., 2015), ácido sulfúrico (PRAKASH MARAN et al., 2013), ácido nítrico, ácido acético e ácido tartárico (SEIXAS et al., 2014). A extração de pectina é geralmente realizada sob aquecimento a temperaturas na faixa de 70 a 99 °C (KOUBALA et al., 2008; KULKARNI & VIJAYANAND, 2010; LIEW et al., 2014; PEREIRA et al., 2016; PINHEIRO et al., 2008). No entanto, como a extração sob aquecimento tem algumas desvantagens, as extrações assistidas por ultrassom (WANG et al., 2015) e irradiação por micro-ondas (PRAKASH MARAN et al., 2013; SEIXAS et al., 2014) apresentam vantagens.

2.5 Metodologias de extração de pectina

O processo de extração é composto por duas etapas principais, a hidrólise de protopectina em pectina usando ácidos, seguido de precipitação por etanol. A principal desvantagem dos métodos convencionais está na combinação entre tempo e temperatura de extração para a obtenção de um bom rendimento de extrato. A longa exposição da pectina submetida a altas temperaturas pode ocasionar a degradação do produto. Devido a isso, novos métodos como extração assistida por micro-ondas, extração enzimática e extração assistida por banho ultrassônico tornaram-se mais populares (SANDARANI, 2017).

A extração assistida por micro-ondas envolve aquecimento dielétrico das moléculas através da exposição à radiação de micro-ondas. O solvente absorve a radiação da energia incidente e inicia-se rotação dipolar, levando à geração de calor dentro dos tecidos da planta. É uma técnica que tem sido investigada por muitos pesquisadores e descobriu-se que seu uso pode acarretar um aumento considerável no rendimento do extrato, sem perda significativa nas características do produto final comparado com a extração convencional (SANDARANI, 2017; ADETUNJI, ADEKUNLE, *et al.*, 2017).

A extração enzimática da pectina é ambientalmente segura e mais eficaz em termos de rendimento de pectina. Enzimas diferentes, como poligalacturonase, protease, α -amilase, xilase, b-glicosidase, endopoligalacturonase, pectinesterase e outras, são usadas na extração de pectina, pois têm a capacidade degradar a pectina e modificar as propriedades físico-químicas da pectina (SANDARANI, 2017).

O banho ultrassônico para extração de compostos tem sido relatado como um dos mais rápidos, mais eficientes e menor gasto de solvente. As ondas ultrassônicas geram um efeito de

cavitação no solvente, resultando em movimento mais rápido das moléculas e maior penetração do solvente no material. Isso resulta em uma liberação acelerada dos compostos (CHEMAT, ROMBAUT, *et al.*, 2017).

De acordo com Sandarani (2017), o ácido clorídrico foi o melhor solvente extrator para pectina por diversos autores, o que conferia ao processo maior rendimento. Já o ácido cítrico, não apresentava resultados tão bons, entretanto, causa uma menor degradação da estrutura da pectina, gerando um produto com melhores propriedades gelificantes e é um solvente que se adequa aos princípios de química verde, por ser biodegradável e ecologicamente seguro (SANDARANI, 2017; ANASTAS e EGHBALI, 2009; CANTERI-SCHEMIN *et al.*, 2005; KLIEMANN *et al.*, 2009; VIRK e SOGI, 2004).

2.6 Maracujá e pectina como biossorventes

Uma estratégia para a descontaminação ambiental que tem ganhado destaque é a biossorção, especialmente por utilizar materiais biodegradáveis, se tratar de recursos naturais renováveis, geralmente ser de baixo custo e por muitas vezes dar uma nova aplicação para um resíduo agroindustrial é a biossorção. A biossorção é um processo físico-químico que ocorre naturalmente em determinados tipos de biomassa, o que permite concentrar passivamente e ligar contaminantes à sua estrutura celular. A biossorção pode ser definida como a capacidade dos materiais biológicos de acumular metais pesados das águas residuais por meio de vias de captação metabolicamente mediadas ou físico-químicas. Embora o uso de biomassa na limpeza ambiental esteja em prática há algum tempo, cientistas esperam que esse fenômeno forneça uma alternativa econômica para remover metais potencialmente tóxicos das águas residuais industriais e ajudar na remediação ambiental. Trata-se de um fenômeno complexo que pode envolver diferentes processos de sorção como troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação (ABBAS, ISMAIL, *et al.*, 2014; FEBRIANTO *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2019).

A biossorção tem sido exaustivamente estudada como metodologia alternativa para a descontaminação de efluentes e recuperação de metais de valor econômico. Recentemente, a casca do maracujá e de outras frutas foram utilizadas para biossorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Pb(II) (CHAO *et al.*, 2014) e Zr (IV) (BHATTI *et al.*, 2016), obtendo resultados satisfatórios. Schiewer e colaboradores (2008) empregaram cascas de frutas cítricas ricas em pectina protonadas na biossorção de Pb(II) e obtiveram a capacidade de biossorção de 400 mg

g^{-1} . Pectina extraída de beterraba foi aplicada por Gerente e colaboradores (2000) e por Mata e colaboradores (2009) na remoção de Cu(II), Ni(II) e Pb(II). Gerola e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade de adsorção da casca de maracujá *in natura* e modificada para remoção de Pb(II), obtendo um valor máximo de 204 mg g^{-1} para uma amostra com modificação química. Tais resultados reforçam o potencial dos materiais como biossorventes promissores.

2.7 Quimiometria

A quimiometria consiste em uma abordagem analítica e de medição com base na ideia de observação indireta. Pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos para melhorar processos e análises químicas e extrair informações úteis de dados físicos e químicos a fim de projetar ou selecionar procedimentos e experimentos. (VARMUZA e FILZMOSER, 2008; WORKMAN JR., MOBLEY, *et al.*, 1996)

O emprego de ferramentas quimiométricas tornou-se rotineiro em química analítica, sendo aplicadas basicamente sob duas abordagens: a otimização das condições experimentais ou otimização das variáveis instrumentais e analíticas. Eventualmente, estas ferramentas também são utilizadas na validação dos métodos analíticos. Uma dessas ferramentas é a metodologia de superfícies de respostas (RSM). As RSMs estabelecem modelos quadráticos que permitem a obtenção das condições críticas (máximo ou mínimo), sendo que as mais empregadas são planejamento composto central (CCD), matriz Doehlert (MD), fatorial de três níveis (3kD) e Box Behnken (BB). (FERREIRA *et al.*, 2017)

Em sistemas nos quais os parâmetros de otimização envolvem misturas, onde a proporção de cada variável pode alterar a resposta do sistema, o modelamento de experimentos envolvendo análise multivariada se faz necessário. Sendo assim, o modelamento ou planejamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida. (MONTGOMERY, 2013)

Nos planejamentos de misturas, os fatores (que são os componentes da mistura) e seus níveis não são independentes, sendo delineados de forma que o valor do somatório dos componentes adicionados seja igual a um. Os planejamentos mais comuns são aqueles de três fatores, cuja resposta gráfica se dá sob a forma de um triângulo, onde cada vértice representa 100% daquele componente e os pontos ao longo das laterais e linhas paralelas, uma de suas

composições (MONTGOMERY, 2013). A Figura 5 representa um diagrama ternário de fases, em que o ponto indicado em vermelho representa a composição que contém 50% de A, 17% de B e 33% de C.

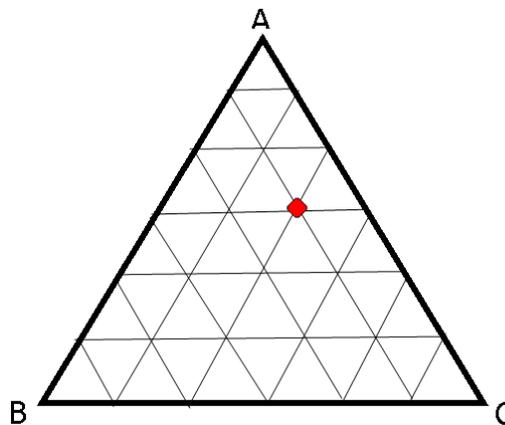


Figura 5. Representação esquemática de um diagrama ternário de fases

Fonte: Autoria própria.

Os *Simplex Designs* são empregados para estudar os efeitos dos componentes da mistura na variável resposta. Nestes planejamentos, a maioria dos pontos se encontram no contorno da região experimental, sendo recomendável o uso de pontos internos (axiais) além dos pontos centrais. O *Simplex lattice design* (SLD) considera pontos ao longo das laterais do vértice e pontos axiais, gerando uma estrutura tridimensional tetraédrica, conforme mostrado na Figura 6. Este tipo de planejamento permite a obtenção de modelos cúbicos completos (MONTGOMERY, 2013).

Uma alternativa aos SLDs são os *Simplex centroid designs* (SCD), que por sua vez apresentam permutações na definição dos pontos do delineamento experimental além dos pontos ao longo do contorno da região experimental e pontos axiais, conforme mostrado na Figura 7. Este planejamento permite a obtenção de modelos cúbicos especiais. (MONTGOMERY, 2013)

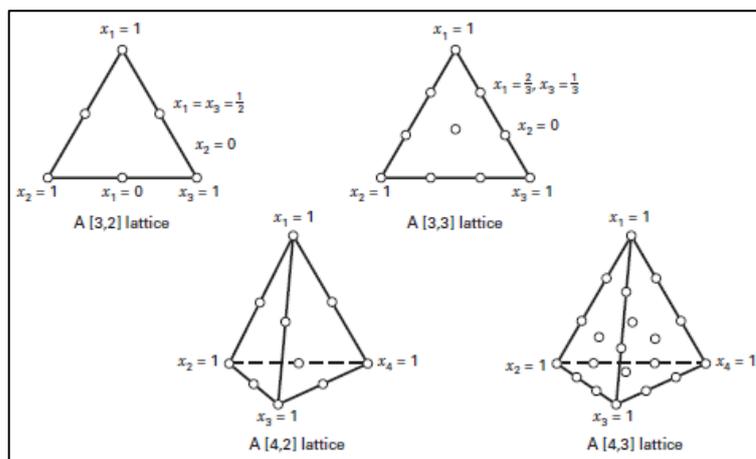


Figura 6. Exemplos de Simplex lattice designs para $p=3$ e $p=4$ componentes

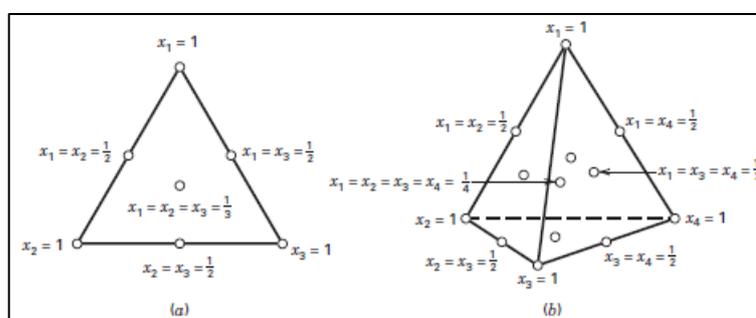


Figura 7. Simplex centroid designs para (a) $p=3$ componentes e (b) $p=4$ componentes

Fonte: (MONTGOMERY, 2013)

Os modelos matemáticos utilizados para os planejamentos de mistura vão variar de acordo com a região de trabalho, devido ao condicionamento de que o somatório de todas as composições seja igual a 1. Os modelos mais utilizados são:

Linear:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i \quad \text{Equação 1}$$

Quadrático:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{Equação 2}$$

Cúbico completo:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum_{i < j} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum \sum \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

Equação 3

Cúbico Especial:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i<j}^p \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

Equação 4

Os modelos matemáticos são relativamente simples. O termo β_i corresponde à mistura pura $x_i = 1$ e $x_j = 0$ quando $i \neq j$; A porção $\sum_{i=1}^p \beta_i x_i$ é chamada porção linear da mistura; Quando há curvatura, β_{ij} representa os efeitos antagônicos e/ou sinérgicos das interações entre os componentes. Termos de maior ordem normalmente são necessários porque os fenômenos estudados costumam ser complexos e abrangendo grandes faixas de trabalho, requerendo modelos matemáticos mais elaborados. (MONTGOMERY, 2013)

A construção dos modelos de mistura trata-se de um caso particular de ajuste por mínimos quadrados, sendo que um modelo com mais termos explicará uma soma quadrática maior. A significância estatística deve ser avaliada por análise de variância, sendo o teste F o principal indicador do ajuste do modelo.

Outra ferramenta de grande utilidade é a análise de componentes principais (PCA). Trata-se de uma ferramenta utilizada principalmente para o mapeamento e sumarização de informações de um grande conjunto de dados. Considerada por Varmuza e Filzmoser (2008) como a “a mãe de todos os métodos de análise multivariada de dados”, o objetivo da PCA é a redução de dimensão de dados, sendo o método mais frequentemente aplicado para calcular variáveis latentes lineares (componentes). A PCA é bem-sucedida para conjuntos de dados com variáveis correlacionadas, como é geralmente o caso dados da química. (VARMUZA e FILZMOSER, 2008)

Outra aplicação da PCA é para análise de *clusters*. Este termo representa um grupo que apresenta determinada característica em comum. As componentes principais fornecidas pela técnica são os termos de maior variância, assim, ao plotar os pares de componentes principais, a estrutura de dados pode ser visualmente examinada em duas ou três dimensões para identificar *clusters*. (VARMUZA e FILZMOSER, 2008)

3 OBJETIVOS

Empregar a farinha da casca do maracujá como bioissorvente para remoção de Cr(VI), Cd(II), Pb(II) e utilizar a pectina extraída desta farinha para funcionalização de filtros para remoção de Hg atmosférico.

3.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a farinha da casca do maracujá.
- Avaliar a cinética e a isoterma de adsorção de Cr(VI), Cd(II), Pb(II) utilizando a farinha da casca do maracujá como bioissorvente.
- Avaliar a seletividade para a adsorção de metais pela farinha da casca de maracujá utilizando ferramenta quimiométrica.
- Avaliar as taxas de dessorção de cada metal.
- Teste de adsorção com a farinha em amostras reais.
- Otimizar e realizar a extração da pectina utilizando ferramentas quimiométricas, obedecendo aos princípios da química verde.
- Realizar a funcionalização e caracterização de filtros de fibra de vidro com pectina para adsorção de Hg atmosférico.
- Caracterizar os filtros funcionalizados e avaliar sua aplicação para adsorção de Hg atmosférico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

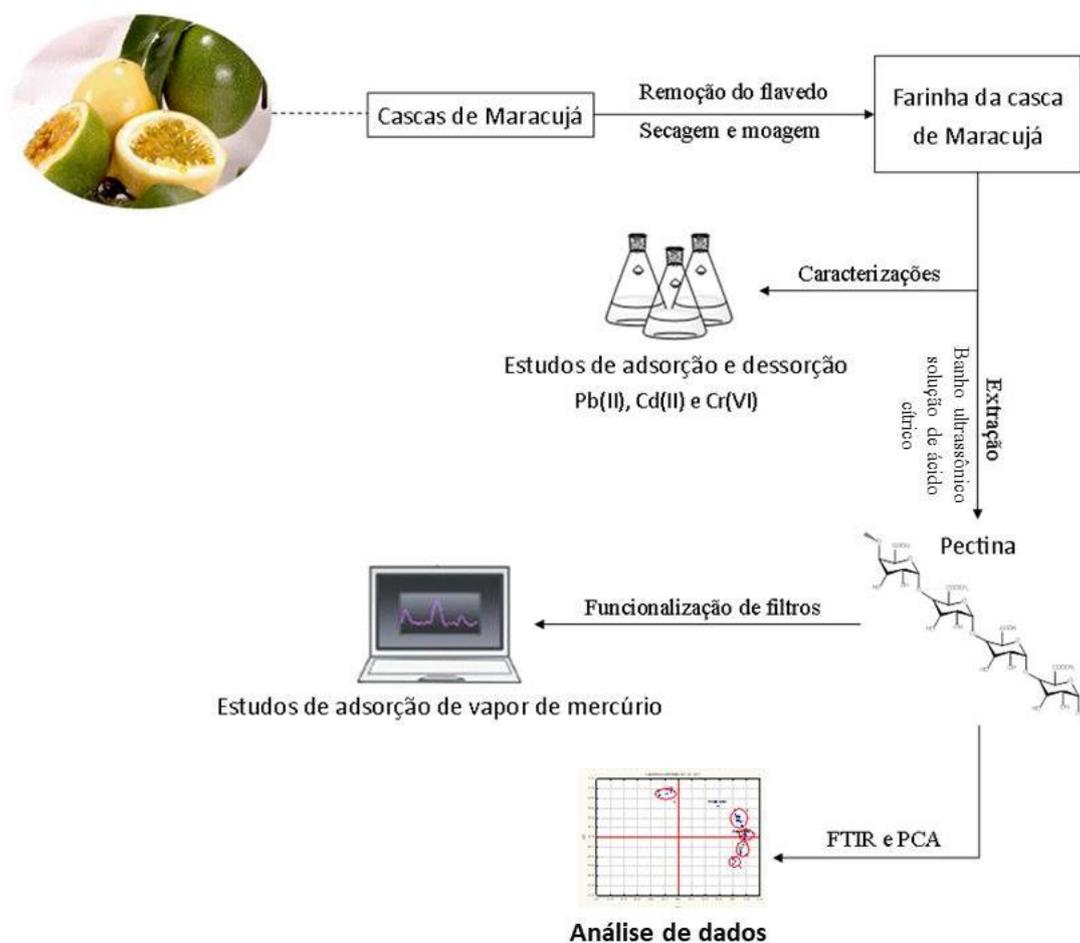


Figura 8. Processo de execução da metodologia

4.1 Obtenção da farinha da casca de maracujá

Para o desenvolvimento do trabalho, foram recolhidas cascas de maracujá de casas de sucos e restaurantes situados na cidade de Ouro Preto-MG. As amostras de casca do maracujá já se encontravam sem a polpa, portanto, foram lavadas com água corrente e água destilada e removido o flavedo. Foi utilizado apenas o albedo para a extração de pectina que foi picado, seco em estufa a 60°C e posteriormente moído em moinho de facas (IKA A11 Basic), obtendo-se assim a farinha da casca de maracujá. As amostras coletadas serviram para a produção de uma amostra unificada (PFPF), que foi utilizada em todos os processos avaliados neste trabalho.

4.2 Extração de pectina

A partir da PFPP, foi realizado o procedimento de extração da pectina. A metodologia escolhida para a extração priorizou a obtenção da maior quantidade de pectina no menor tempo possível, portanto, foi realizado o planejamento composto central para obter as melhores condições experimentais e melhor rendimento de extração avaliando a concentração de ácido cítrico (mol L^{-1}), o tempo de extração (minutos) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conforme mostrado na Tabela 15. Para este experimento, as amostras foram submetidas à sonicação durante todo o processo de extração.

A extração partiu de $(1,0000 \pm 0,0001)$ g de PFPP e 50,00 mL de solução de ácido cítrico nas concentrações definidas no planejamento CCD (Tabela 15) utilizando a técnica de extração assistida por banho ultrassônico (Elma, Elmasonic EASY 30H). O extrato quente foi filtrado utilizando filtro de organza e resfriado até 4°C . Para a obtenção da pectina, ao extrato foi adicionado etanol 95% (1:1 v/v). A pectina precipitada foi filtrada utilizando filtro de organza, ressuspensa em etanol 70%, e mantido sob agitação na solução alcoólica por uma hora. Posteriormente, a pectina foi filtrada novamente e lavada com água deionizada, congelada e liofilizada (VirTis, benchtop K). O rendimento de cada amostra foi calculado pela razão de massa de pectina desidratada e a massa de PFPP, ambos em base seca. O rendimento foi calculado pela Equação 5.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de pectina liofilizada (g)}}{\text{PFPP (g)}} \times 100$$

Equação 5

Considerando a similaridade química que as amostras podem apresentar, a análise de PCA foi realizada visando agrupar as amostras com base no teor de metil-esterificação de cada amostra a partir dos dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR). O processamento quimiométrico foi realizado utilizando o software *Statistica 10.0*.

4.3 Funcionalização de filtro e adsorção de Hg

Fez-se o recobrimento de microfiltros de fibra de vidro QF-10 (Macherey-Nagel) com a pectina, deixando-os secar em temperatura ambiente até a formação de uma película de pectina sobre os filtros. Os filtros recobertos, assim como um filtro sem o recobrimento de

pectina foram mantidos em ambiente simulando atmosfera contaminada de mercúrio por 07 e 30 dias para avaliação de possível adsorção de mercúrio e se esta adsorção seria facilitada devido à presença de pectina no filtro. Após o período de exposição ao Hg, as amostras foram analisadas por analisador direto de mercúrio (DMA) (modelo 80, Milestone) e caracterizadas, antes e depois da exposição, por FTIR e microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

4.4 Caracterizações

4.4.1 *Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)*

As análises de FTIR das amostras (PFPF, pectina e filtros), antes e depois dos ensaios de adsorção, foram realizadas pela técnica de reflectância total atenuada. As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal, e o espectro gerado foi registrado de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e 32 varreduras por amostras (ABB Bomen MB3000 FTIR), com ótica de ZnSe e detector DTGS.

4.4.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)*

A morfologia dos materiais (PFPF e filtros) antes e depois dos ensaios de adsorção foi analisada por MEV-EDS. Para isso, empregou-se um microscópio eletrônico (Tescan/Oxford Instruments modelo Vega3 SB) com filamento de tungstênio, que opera com voltagem de aceleração de 20 kV e detector de elétrons secundário e retroespalhamento de elétrons. As amostras foram depositadas em uma fita dupla face de carbono e fixadas em um porta amostra de alumínio, em seguida cobertas com ouro e carbono utilizando um equipamento de revestimento modular de alto vácuo (Quorum Technologies, modelo Q150RES).

4.4.3 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

As TGA das amostras (PFPF antes e depois da adsorção) foram realizadas em fluxo de nitrogênio (20 mL min^{-1}) e aquecimento de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} . As medidas foram realizadas em triplicata utilizando 6,0 a 8,0 mg de amostra em analisador TA SDT 2960.

4.4.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para determinar o ponto de carga zero (PCZ), utilizou-se a metodologia descrita por Ai e colaboradores (2011), com modificações. Em tubos de centrífuga de 50mL, adicionou-se 45 mL de NaNO_3 0,1 mol L^{-1} e ajustou-se o pH para os valores de 1,0 a 11,0 com soluções de NaOH 0,1 mol L^{-1} e HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Completou-se o volume até 50 mL com a solução de NaNO_3 e então, adicionou-se $0,1000 \pm 0,0001$ g de material (PFPP) e as soluções com o pH ajustado em frascos erlenmeyer de 125 mL que foram mantidos sob agitação de 150 rpm por 48 horas. A diferença entre os valores de pH inicial e final foram plotadas contra os valores de pH inicial. O ponto de intersecção da curva com o eixo x, fornece o valor de PCZ.

4.4.5 Teor de Metil-esterificação (DM)

Para determinar o teor de metil-esterificação (DM) da pectina foi utilizado método titulométrico, baseado em Bocek, Zabivalova e Petropavlovskii (2001), com modificações. Pesou-se aproximadamente 0,2 g de pectina, transferiu-se para frascos do tipo Erlenmeyer de 125 mL e umedeceu-se com 0,5 μL de álcool etílico P.A (95 %). Adicionou-se 20 mL de água destilada aquecida a 40 °C para dissolução da pectina, e manteve-se sobre agitação por 2 horas, para posterior titulação com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} em presença de fenolftaleína. O volume de NaOH gasto nesta titulação foi identificado como V_i . Esta etapa permite a identificação dos grupos carboxílicos livres.

Após a titulação, foi adicionado à solução, 10 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} e a solução foi agitada por 2 horas para a saponificação dos grupos carboxi-esterificados do polímero. Durante a saponificação, parte do NaOH foi consumido. Portanto, adicionou-se 10 mL de HCl 0,1 mol L^{-1} para neutralização do NaOH residual. O excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,1 mol L^{-1} . Sabendo que a estequiometria de reação de HCl e NaOH é 1:1, o volume de NaOH gasto na segunda titulação é proporcional à quantidade de grupos carboxi-esterificados presente no material. O volume de NaOH gasto na segunda titulação foi identificado como V_f .

Rearranjando as equações de neutralização das duas etapas, a seguinte equação permitiu calcular o DM das amostras:

$$DM(\%) = \frac{V_i}{V_i + V_f} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

4.4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi preparada uma solução de pectina 1,0% (m/m) em solução de D₂O e transferida para um tubo padrão de RMN de 5mm. O espectro de prótons (¹H) foi gerado em instrumento de RMN (Bruker Ascend 400 MHz) operando a 400,13 MHz para núcleo de ¹H, com janela espectral de 6,4 Hz, tempo de relaxação de 2,0s e acumulado em 64 varreduras. Um experimento de pulso com supressão do solvente (pulsos compostos) foi escolhido para evitar a sobreposição dos sinais de pectina e da água. Uma janela espectral de 3 a 5,5 ppm foi analisada. O espectro de RMN foi adquirido à temperatura ambiente (294 K).

4.5 Avaliação da solubilidade dos metais em função do pH

Foi preparado 250,0 mL de solução 100 mg L⁻¹ de cada metal a partir de solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Ajustou-se o pH para os valores de 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0 e 10,0, utilizando solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹ e solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Para cada valor ajustado foi coletado 10,00 mL da solução para análise por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

4.6 Ensaios de adsorção com a PFPF

4.6.1 Estudos de adsorção em função do tempo

Testou-se o material como biossorvente para Pb(II), Cd(II) e Cr(VI). Para isso, preparou-se as soluções dos metais mencionados na concentração de 10 mg L⁻¹, ajustando-se o pH das soluções para 5,0. Pesou-se 0,1000±0,0001g de PFPF, e adicionou-se em frascos tipo Erlenmeyer contendo 25,0 mL de solução de cada metal. A mistura foi mantida sob agitação de 150 rpm por 1, 2, 4, 6, 10, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Após esse tempo a mistura foi filtrada e a solução analisada por FAAS.

4.6.2 Estudos de adsorção em função da concentração

As soluções dos metais mencionados anteriormente foram preparadas nas concentrações de 0,20; 0,60; 1,00; 3,00; 5,00; 8,00; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 500; 600; 700; 800; 900 e 1000 mg L⁻¹, ajustando-se o pH das soluções para 5,0. Pesou-se 0,1000±0,0001g de PFPF, e adicionou-se em frascos tipo Erlenmeyer contendo 25,0 mL de

solução de cada metal. A mistura foi mantida sob agitação de 150 rpm por 60 minutos. Após esse tempo a mistura foi filtrada e a solução analisada por FAAS.

4.6.3 Cálculo da energia livre de adsorção

A energia livre de adsorção ($\Delta_{ads}G^\circ$) para a adsorção dos metais pela PFPF foi calculada usando a Equação 7:

$$\Delta_{ads}G^\circ = -RT \ln K'_C \quad \text{Equação 7}$$

Onde R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K'_C é a constante de equilíbrio aparente, que pode ser obtida a partir da constante de Langmuir (k_L) (Equações 8 e 9). (Liu, 2009)

$$K'_C = \frac{k_L}{\gamma_e} \quad \text{Equação 8}$$

$$\gamma_e = 10^{\frac{-0,509z^2\sqrt{\mu}}{1+\frac{\alpha\sqrt{\mu}}{305}}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde γ_e é o coeficiente de atividade; z é a carga do metal, μ é a força iônica da solução (mol L^{-1}) e α é o tamanho do íon hidratado (nm).

4.7 Ensaio de adsorção multicomponente com a PFPF

Para avaliar a competitividade entre os adsorvatos Pb(II) e Cd(II), foi elaborado um planejamento experimental fatorial completo 2^3 , conforme mostrado na Tabela 5. Foram avaliados a concentração de ambos os metais e o tempo, mantendo-se constante o pH da solução (5,0), a massa de adsorvente ($0,1000 \pm 0,0001 \text{ g}$), volume de solução (25,0 mL) e a velocidade de agitação (150 rpm).

O Cr(VI) não foi incluído no experimento porque este metal se encontra majoritariamente sob a forma de HCrO_4^- , íon que reage tanto com Pb quanto Cd, formando compostos de baixa solubilidade.

Tabela 5. Planejamento 2³ para adsorção multicomponente

Experimento	Tempo (min)	Conc. Cd (mg L⁻¹)	Conc. Pb (mg L⁻¹)
1	10	10	10
2	10	10	60
3	10	60	60
4	10	60	10
5	60	10	10
6	60	10	10
7	60	60	60
8	60	60	60
9	35	35	35

4.8 Ensaios de dessorção com a PFPF

Para realizar os estudos de dessorção foi criado um planejamento de misturas contendo as soluções mais utilizadas para dessorção de metais, conforme descrito na Tabela 6, de forma a avaliar como as soluções em diferentes proporções podem influenciar no processo. Foi preparada uma solução de 10 mg L⁻¹ do metal, e adicionou-se 25 mL da solução a 0,1000±0,0001g de PFPF em Erlenmeyer de 125 mL, e mantido sob agitação de 150 rpm por 60 minutos. Após este tempo, o material foi filtrado e deixado para secar ao ar em temperatura ambiente, e a solução analisada. Ao material seco, adicionou-se 25 mL da mistura correspondente conforme indicado na Tabela 6, e mantido sob agitação de 150 rpm por 60 minutos. O material foi posteriormente filtrado, e a solução analisada.

Após a definição da melhor mistura para dessorção, foi avaliado o tempo em que cada metal seria mais bem removido. Para este teste, fez-se o processo de adsorção conforme descrito anteriormente, e ao material contendo o metal adsorvido adicionou-se 25 mL da mistura que obteve o melhor resultado para dessorção, sob agitação de 150 rpm por 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. Após este tempo, o material foi filtrado e a solução analisada. Os metais foram quantificados por FAAS.

Tabela 6. Planejamento de misturas SLD para dessorção.

Experimento	H ₂ O deionizada	NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5
7	0,67	0,17	0,17
8	0,17	0,67	0,17
9	0,17	0,17	0,67
10	0,33	0,33	0,33

Valores correspondentes a um valor total de 25 mL, onde 1=25 mL, e assim proporcionalmente.

4.9 Ensaio de adsorção utilizando amostras reais

Foi realizado um ensaio de adsorção com três amostras de efluentes laboratoriais, oriundas de três laboratórios da Universidade Federal de Ouro Preto, identificadas como RS-I, RS-II e RS-III. O pH das amostras foi ajustado para 5,0. Pesou-se 0,1000±0,0001g de PFPPF, e adicionou-se em frascos tipo Erlenmeyer contendo 25,0 mL de cada amostra. A mistura foi mantida sob agitação de 150 rpm por 60 minutos. Após esse tempo a mistura foi filtrada e a solução analisada por FAAS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da solubilidade dos metais em função do pH

O pH é um dos fatores que mais afeta os processos de bioadsorção por afetar tanto a carga da superfície do material bioadsorvente quanto o próprio adsorvato. Alterações no pH podem promover a mudança na fração da espécie do adsorvato presente na solução, alteração na carga da superfície do bioadsorvente promovendo atração ou repulsão eletrostática com as espécies do adsorvato, ou também promover a formação de precipitado e hidroxocomplexos em uma competição no equilíbrio, o que pode comprometer a interação adsorvato-adsorvente. O pH é fator determinante para a disponibilidade de metais em matrizes ambientais, sendo que, majoritariamente, quanto maior a acidez maior a disponibilidade deste metal. Sabe-se que Pb, Cd e Cr são capazes de formar precipitado e hidroxocomplexos. No caso do Cr, o pH influencia também nas espécies presentes em solução além da formação de precipitado. O Diagrama de distribuição de espécies para estes metais encontra-se no Anexo V. A Figura 9 mostra os efeitos do pH na solubilidade de cada metal.

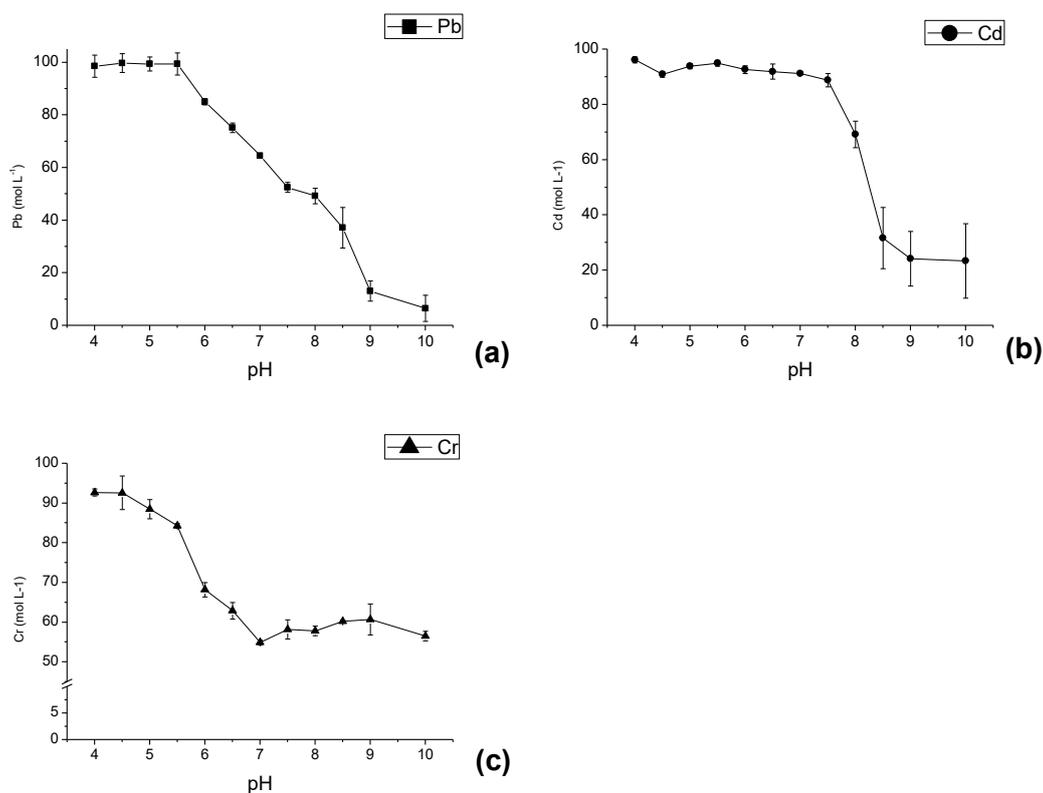


Figura 9. Efeito do pH na solubilidade de (a) Pb, (b) Cd e (c) Cr.

Para o Pb (Figura 9a), nota-se uma redução na concentração da solução a partir do pH 5,0, reduzindo até 95% da sua concentração inicial em pH 10,0. A partir de pH 7,0 foi visível a precipitação de um sólido branco correspondente ao hidróxido correspondente (PbOH_2). Para o Cd (Figura 9b) a alteração significativa da concentração se dá a partir de pH 7,0, sendo possível verificar a formação de precipitado relacionado ao hidróxido correspondente (CdOH_2). Para o Cr (Figura 9c), pela análise foi possível evidenciar a diminuição na concentração até chegar a um platô a partir de pH 7,0, região na qual também foi possível ver a mudança na coloração da solução de amarelo para amarelo-esverdeado, devido à redução de Cr(VI) à Cr(III). Também foi possível observar a formação de um precipitado verde, provavelmente Cr(OH)_3 . O pH no valor de 5,0 foi escolhido para as análises posteriores por ser mais próximo do valor de pH recomendado para lançamento de efluentes industriais e não causar a precipitação de metais na forma de hidróxido. (CONAMA, 2011)

5.2 Estudos com a PFPF

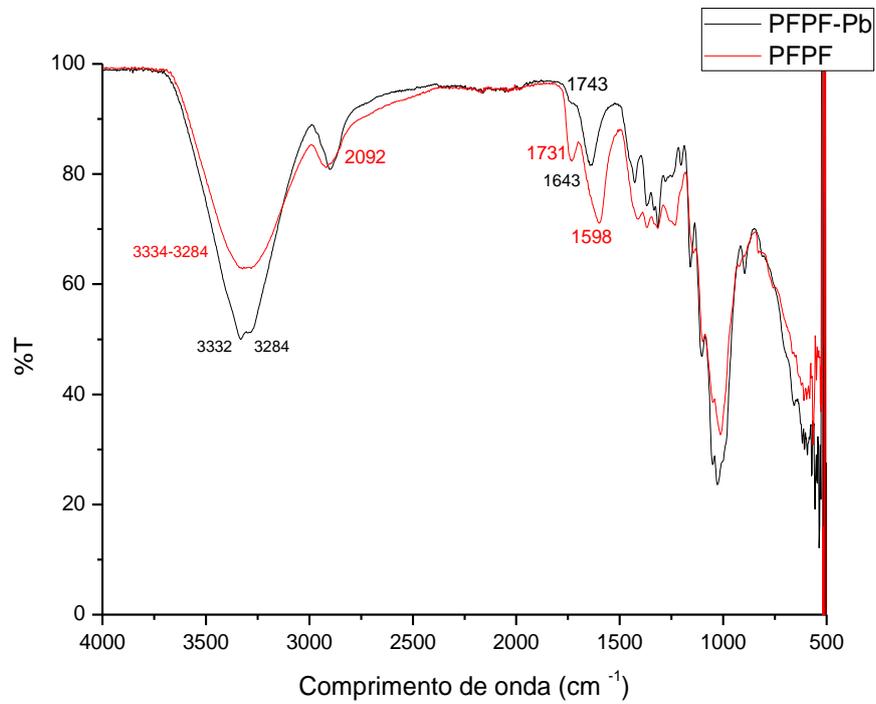
5.2.1 Caracterizações

5.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

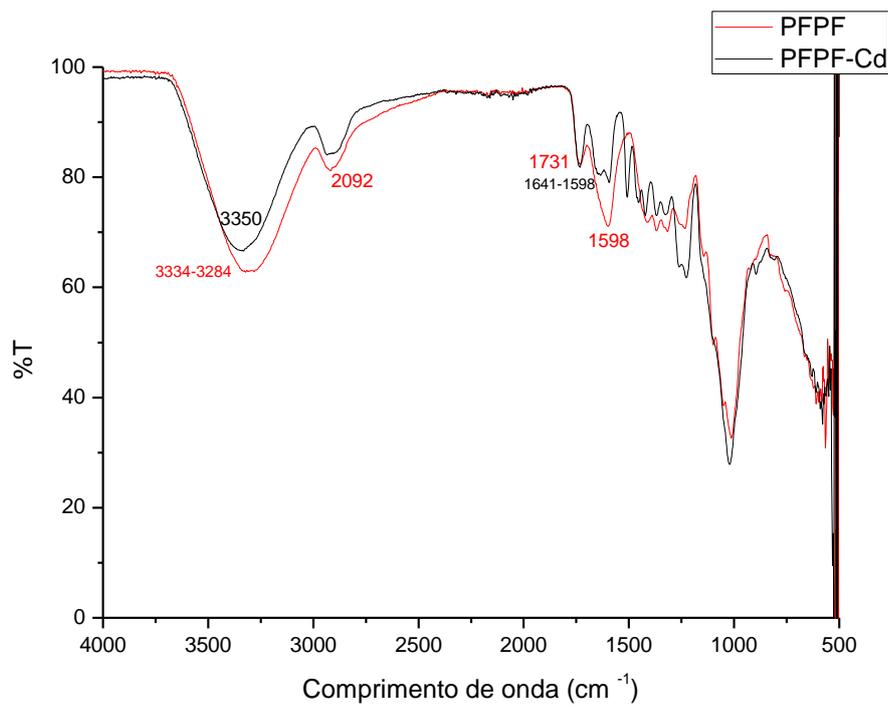
A análise de FTIR permite avaliar os grupos funcionais presentes no material, e se há alteração na intensidade dos sinais do espectro em função do surgimento da interação adsorvato-adsorvente. A Figura 10 mostra os espectros da PFPF antes e depois da adsorção.

Uma banda larga e forte entre 3600 e 3000 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento dos grupos O-H e N-H relacionados às ligações intra e intermoleculares de hidrogênio presentes no material e também à umidade que o material possa apresentar, enquanto bandas na região $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração das ligações C-H (Silverstein et al., 1991). Levando em conta a alta quantidade de polissacarídeos presentes no material, uma região de absorção que deve ser levada em consideração é a região de absorção da carbonila. As bandas mais fortes na região $1760-1745\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos grupos éster carbonil, enquanto as bandas de $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ são devidas ao estiramento assimétrico do íon carboxilato. Os grupos carboxilato também produzem uma banda de estiramento simétrica mais fraca em torno de 1400 cm^{-1} (Silverstein et al., 1991). Bandas na região de $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ apresentam as diversas configurações de ligações de C, H, O, N na pectina e no maracujá. A região de 1200 a 850 cm^{-1} é dominada por vibrações de estiramento de C-O, C-C, estruturas em anel e deformação de grupos CH_2 característicos de polissacarídeos. Os fortes picos em evolução

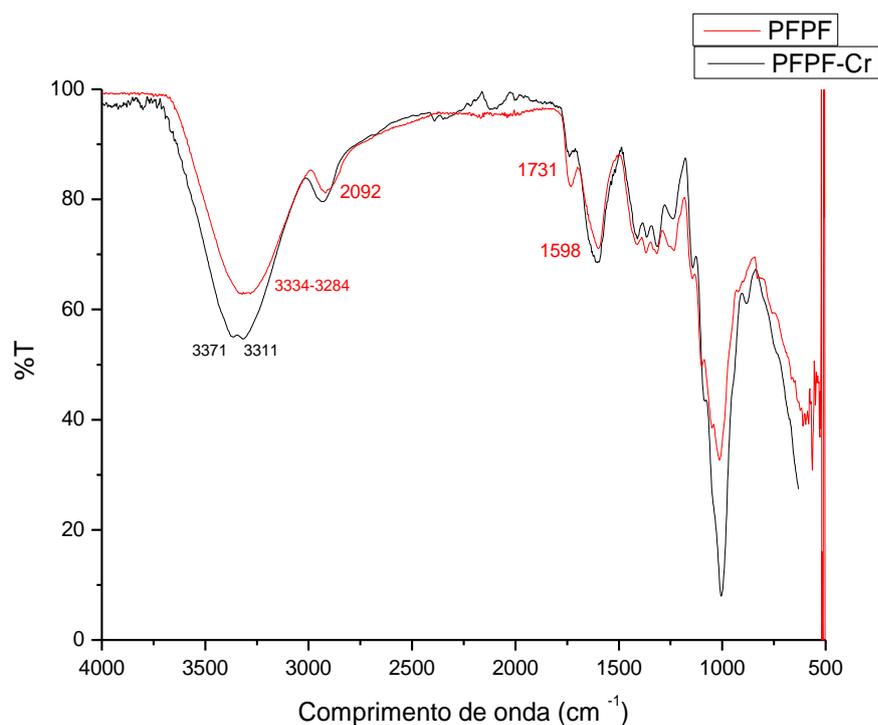
entre 1000-1150 cm^{-1} podem ser devido ao alto teor de homogalacturonano na pectina, especificamente devido às vibrações C-C, C-O, C-CH, O-CH (Baum et al., 2016; Szymanska-Chargot & Zdunek, 2013). Desta forma, pode-se concluir, inicialmente, que os grupos hidroxila, carbonila e carboxila são os principais responsáveis pela biossorção neste material. O que pode ser evidenciado pelos espectros após o processo de adsorção.



(a)



(b)



(c)

Figura 10. FTIR antes de depois da adsorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) cromo.

A Figura 10 mostra uma alteração nas bandas de absorção de amina e hidroxila ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), nas bandas correspondentes à carbonila e ao estiramento do íon carboxilato ($1735\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) e também na região entre $1400\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$.

Houve uma alteração na intensidade na região que indica a absorção da hidroxila (aumento após adsorção de Pb e Cr, e diminuição após adsorção de Cd). Para as amostras após a adsorção de Pb e Cr, observa-se nesta região a presença de duas bandas sobrepostas ($3332 \text{ e } 3284 \text{ cm}^{-1}$ e $3375 \text{ e } 3311 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), que não eram evidentes no espectro da PFPF. Esta região também é a região de absorção de aminas primárias, que também estão presentes no material. A intensificação deste sinal após o processo de adsorção pode indicar que a interação adsorvente-adsorvato se dá pela interação dos metais com os grupamentos amina, além das hidroxilas, presentes no material. A intensidade das bandas diminuiu para carbonila e carboxilato, o que indica que estes grupamentos funcionais estão envolvidos no processo de adsorção. O mesmo acontece na região entre $1400\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ que é característica de dobramentos e estiramentos mais fracos, como o estiramento simétrico do íon carboxilato e demais vibrações C-O e C-C. Nesta região, as Figura 10(b) e Figura 10(c) mostram alguns sinais aumentados após a adsorção de Cd e Cr, especialmente um pico mais intenso em 1508 cm^{-1} que pode estar relacionado ao estiramento simétrico do íon carboxilato. Outra evidência

da interação adsorvato-adsorvente é o surgimento de um novo pico em 894 cm^{-1} . Este pico está relacionado ao estiramento da interação do metal com o oxigênio da carboxila.

5.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram utilizadas para discutir a aparência micro-estrutural da PFPF, uma vez que a visão micro-estrutural pode fornecer informações complementares para determinações físico-químicas. Nota-se pela Figura 11 que a PFPF apresenta grânulos milimétricos, estrutura amorfa, de superfície irregular, com grandes aglomerados fibrosos.

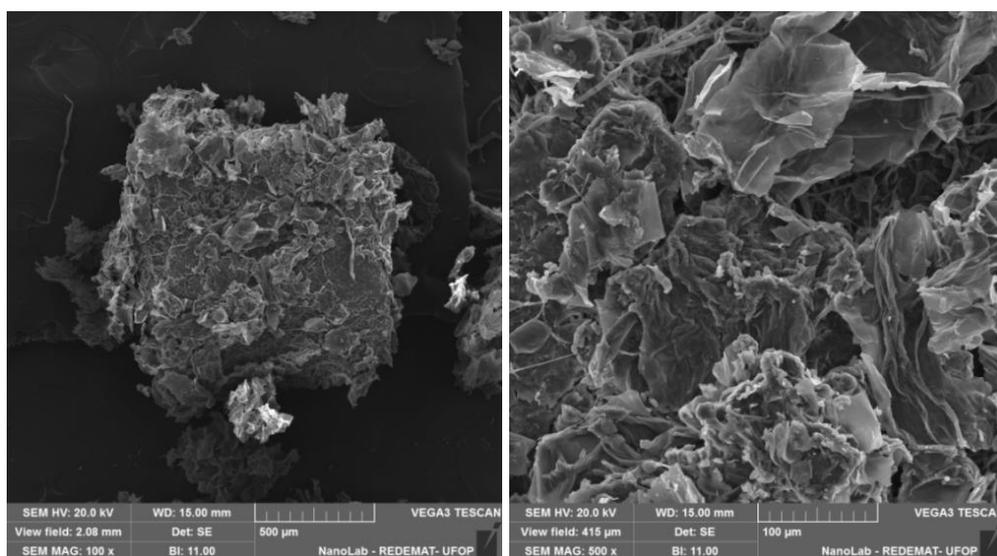


Figura 11. MEV da PFPF com aproximação de (a) 100x e (b) 500x

A irregularidade da superfície pode favorecer o processo de adsorção física, porque o adsorvato pode interagir com vários sítios ativos em vez de interagir com um único, sobre uma camada plana e lisa, podendo esta interação ser forte o suficiente para mantê-lo preso à superfície. A partir das imagens de MEV-EDS (Figura 12a) é possível evidenciar um pouco mais da composição do material, que é rico em cálcio e potássio. (CHAVAN e KADAM, 1995; MARTINS, GUIMARÃES e PONTES, 1985)

Após o processo adsorativo, nota-se que há uma pequena mudança no aspecto do material (Apêndice I). A irregularidade superficial é mantida, porém, os aglomerados fibrosos se tornaram mais evidentes. Pelas análises de EDS (Figura 12) é possível verificar a presença dos metais estudados sobre a superfície do material. Entretanto, na Figura 12 (d) é evidenciado a presença de outros metais em concentração superior à do metal estudado (Al e Si). Tal fato pode ser explicado pela sobreposição de picos, levando à identificação

equivocada dos metais, pela contaminação do equipamento do momento da análise ou pela contaminação do material durante a secagem.

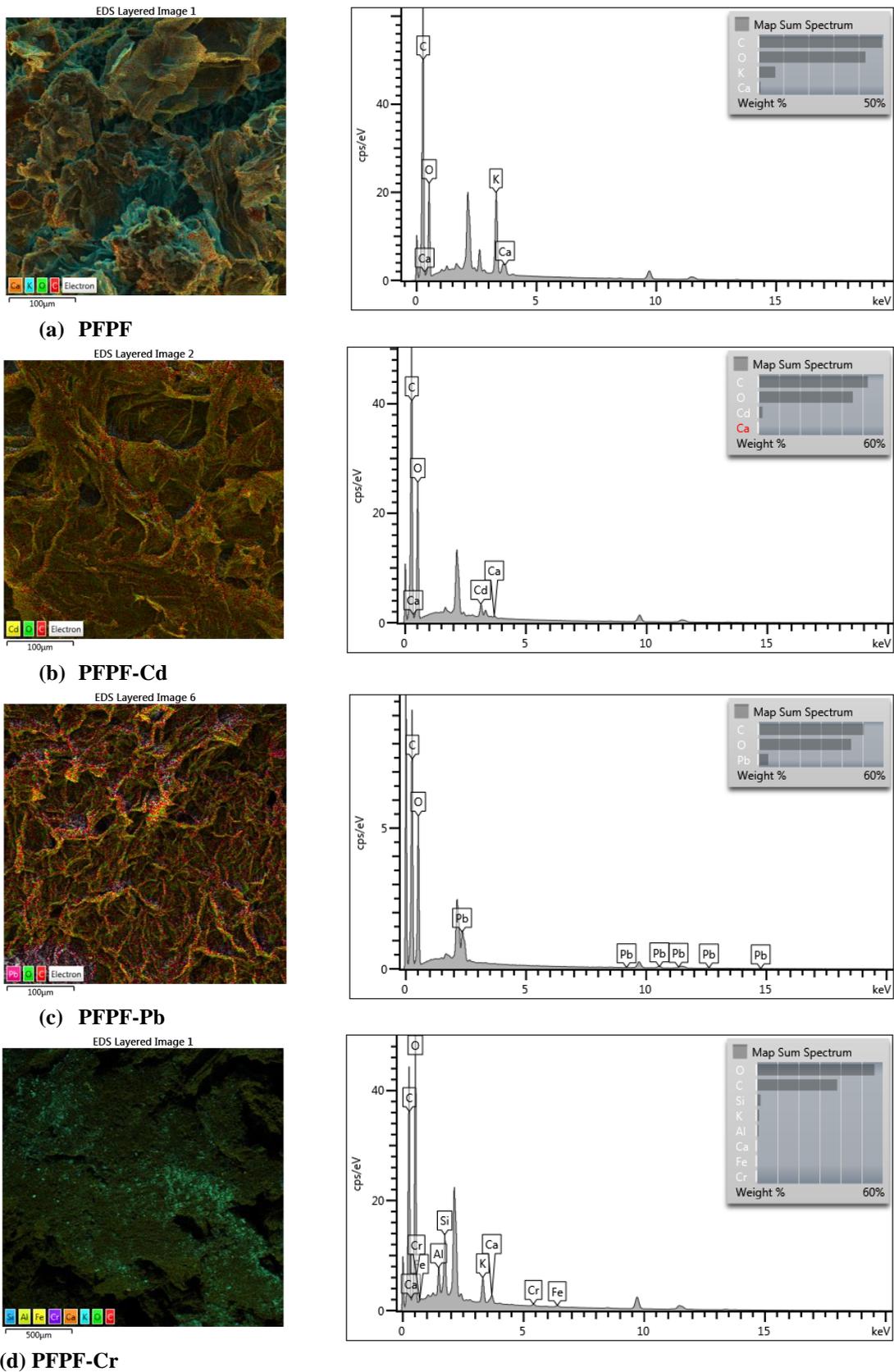


Figura 12. MEV-EDS da PFPF (a) in natura e após adsorção de (b) cádmio, (c) chumbo e (d) cromo.

5.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA, termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da decomposição térmica da PFPF antes e depois da adsorção, obtidas em atmosfera de N₂ estão mostradas nas figuras seguintes. A curva de TGA da PFPF *in natura* (Figura 13a) apresenta três estágios de decomposição, estando todos os eventos relacionados às perdas de massa indicados. A primeira perda de massa (17,4%) ocorre em temperaturas abaixo de 100°C, que pode ser relacionado à perda de água. De acordo com Seslija e colaboradores (2018), há três “tipos de água” que podem estar adsorvidas em determinados materiais poliméricos: sob a forma de água livre, aquela que se cristaliza em 0°C; sob a forma de água “congelável”, aquela que estabelece interações do tipo van der Waals com a estrutura polimérica e, portanto, se congela abaixo de 0°C; e sob a forma de água “não congelável”, aquela que estabelece interações do tipo ligação de hidrogênio, estando de certa forma comprometida com a estrutura polimérica, não congelando ainda que abaixo de -100°C.

A segunda e a terceira perda de massa (49,13% e 24,57 %, respectivamente) ocorrem entre 200-550°C, e são atribuídas à degradação do material por pirólise. Este processo consiste basicamente na descarboxilação primária e secundária do material. De acordo com o trabalho de Aburto e colaboradores (2015) tais eventos exotérmicos são uma indicação de reações complexas na fase gasosa, como a oxidação de compostos orgânicos voláteis e liberação de CO e CO₂. Após a etapa de descarboxilação, a última perda de massa, cerca de 8,1%, que está atribuída a gaseificação das cinzas.

As curvas de TGA da PFPF após os processos de adsorção apresentam quatro eventos de perdas de massa. Os dois primeiros eventos, relativos à perda de água e descarboxilação, são similares à PFPF *in natura*, com as respectivas perdas de massa: 17,38% e 13,86% para a PFPF após adsorção de Pb; 15,11% e 15,80% para a PFPF após a adsorção de Cd; e 25,02% e 11,73% para a PFPF após adsorção de Cr.

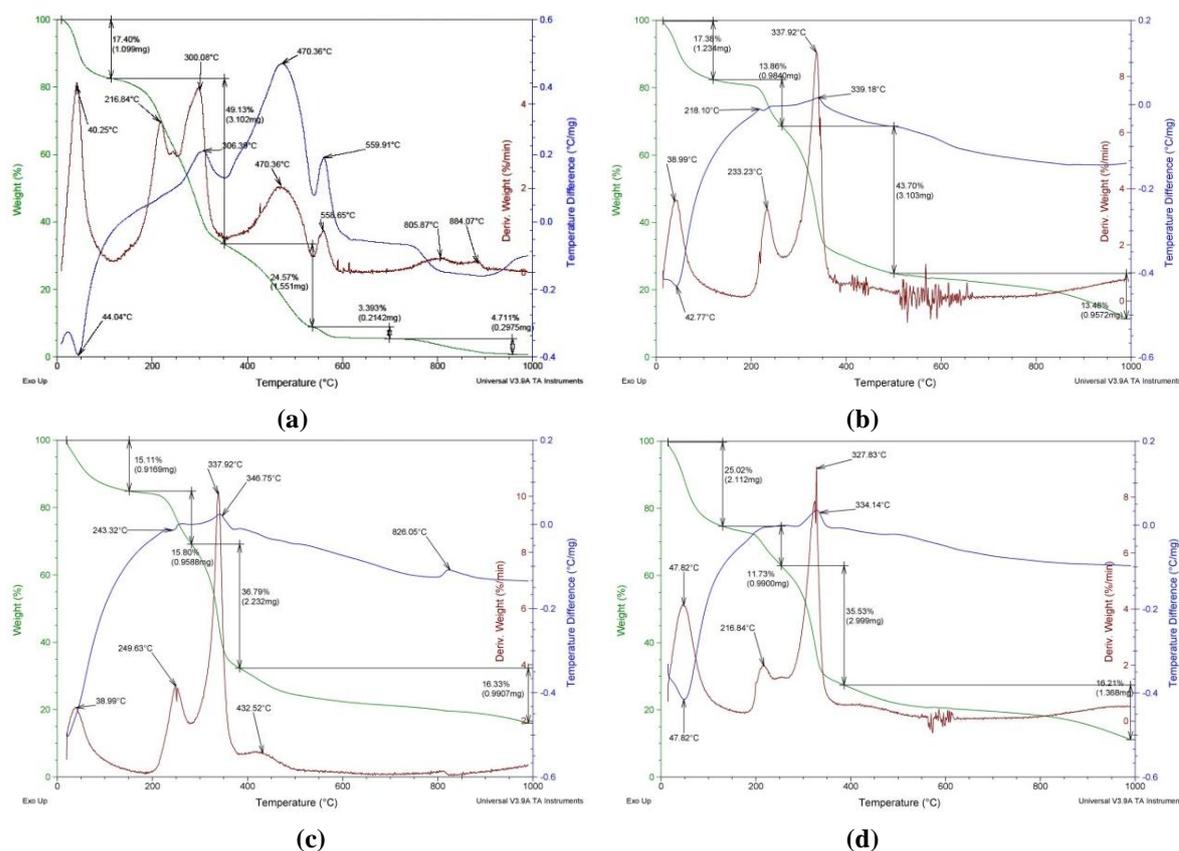


Figura 13. TGA-DTA da PFPF(a) in natura, (b) após adsorção de Pb, (c) após adsorção de Cd e (d) após adsorção de Cr.

Ademais, as curvas de DTG destas amostras mostraram uma alteração significativa, com o surgimento de um pico exotérmico na região de 320-340°C (337,2; 337,9 e 327,8 °C, em (b), (c) e (d), respectivamente). Tal mudança sugere uma possível dessorção dos metais presentes na forma de seus respectivos óxidos, ou à fusão destes óxidos (FAHIM e KOLTA, 1970; BUTLER e COPP, 1956; RAHIMI-NASARABADI, AHMADI, *et al.*, 2016). Estes picos estreitos nas curvas DTG da Figura 13 sugerem uma perda abrupta de massa, o que pode indicar que os metais foram adsorvidos por uma interação mais fraca, sugerindo um processo de fisissorção.

5.2.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ pode ser utilizado para caracterizar a superfície do material, porque seu valor indica em que valores de pH a carga superficial é positiva, negativa ou neutra. Isso influencia diretamente nos processos de adsorção por favorecer a atração ou repulsão eletrostática das espécies a serem adsorvidas, teor de ionização, dissociação, ativação ou imobilização de grupos funcionais. A Figura 14 apresenta a curva de PCZ da PFPPF.

Figura 14. Curva de PCZ da PFPPF

O PCZ é determinado pelo ponto que a curva cruza o eixo x. Quando o $\text{pH} < \text{PCZ}$, a carga superficial do material é positiva, o que favorece a adsorção de espécies aniônicas, como o íon HCrO_4^- , e quando o $\text{pH} > \text{PCZ}$, a carga superficial é negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, como os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} . No entanto, ressalta-se que o PCZ é uma medida de carga líquida total, logo, mesmo para valores de pH menores que o PCZ, ainda há a possibilidade de ocorrência de adsorção dos cátions, por atração eletrostática, uma vez que podem existir cargas negativas na superfície do adsorvente, ou mesmo devido à reação dos cátions metálicos com sítios de adsorção de carga independente de pH com consequente formação de complexos de esfera externa ou de esfera interna (OLIVEIRA, 2019).

O PCZ deste material é de aproximadamente 5,75. Os experimentos foram conduzidos em pH 5,0, conforme discutido no item 5.1.

5.2.2 Ensaio de adsorção com a PFPP

As discussões seguintes são sobre os estudos de cinética, isoterma e dessorção para Chumbo, Cádmio e Cromo.

5.2.2.1 Estudos de adsorção em função do tempo

A adsorção dos metais em função do tempo foi realizada para se determinar o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio. Os resultados estão indicados na Figura 15, em que se observa que todos os sistemas avaliados, já atingiram a saturação em 60 minutos.

A cinética de adsorção de íons metálicos é descrita como uma reação de ordem intrínseca, que foi originalmente estudada por Lagergren (1898), que propôs modelos cinéticos para explicar o mecanismo de adsorção destes íons. Estes modelos são os mais populares quando se trata de biossorção de metais (FEBRIANTO, KOSASIH, *et al.*, 2009). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é dado pela Equação 10.

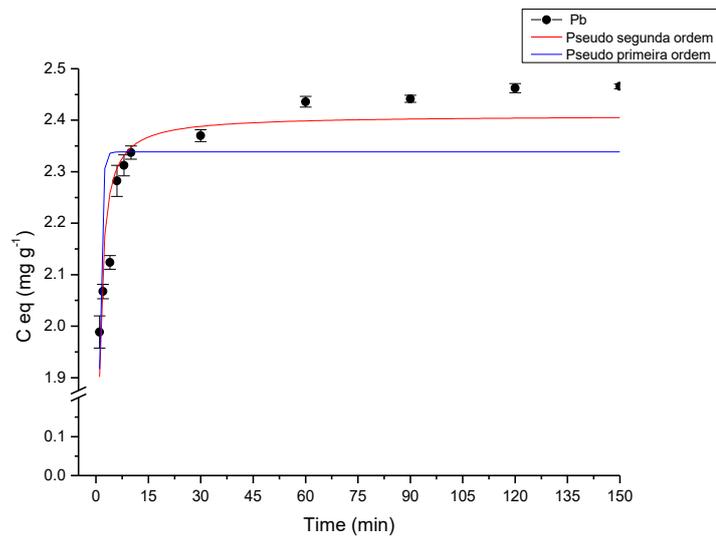
$$C_{eq} = q_{eq}(1 - 10^{-K_1 t}) \quad \text{Equação 10}$$

Onde q_{eq} é o valor miliequivalente por grama; C_{eq} é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) em cada tempo; t é o tempo (min) e K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min).

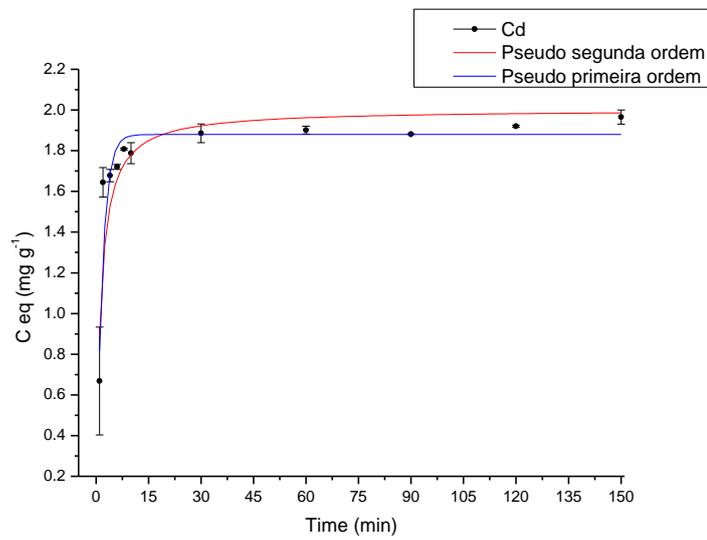
O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é dado pela Equação 11:

$$C_{eq} = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{1 + (q_{eq} K_2 t)} \quad \text{Equação 11}$$

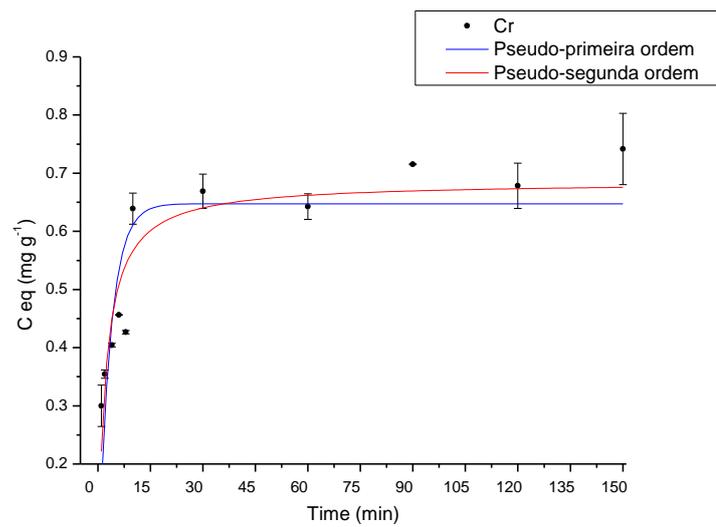
Onde q_{eq} é o valor miliequivalente por grama; C_{eq} é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) em cada tempo; t é o tempo (min) e K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min).



(a)



(b)



(c)

Figura 15. Curvas de cinética de adsorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) do cromo

Os dados experimentais foram modelados por regressão não linear utilizando o software *OriginPro* 8.5, que foi configurado para usar as Equações 10 e 11, o algoritmo de iteração Levenberg-Marquardt (Equação 12) e o método de ponderação denominado estatístico. Esta versão do *Origin* suporta erros associados à magnitude do eixo y. Para vários conjuntos de dados, é possível especificar diferentes métodos de ponderação para calcular os valores y. A qualidade do ajuste foi avaliada utilizando as seguintes funções de erro: coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), qui-quadrado reduzido (χ^2_{red}) e soma dos quadrados residuais (RSS). A função qui-quadrado reduzida foi calculada de acordo com as Equações 13-14. O RSS foi calculado usando a Equação 15. Tais ajustes foram utilizados para avaliar a qualidade da regressão não linear e definir o modelo cinético que melhor descreve a adsorção dos metais.

$$\omega_i = \frac{1}{q_e} \quad \text{Equação 12}$$

$$\chi^2_{red} = \sum_{i=1}^N \omega_i (q_e - \hat{q}_e)^2 \quad \text{Equação 13}$$

$$\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{v} \quad \text{Equação 14}$$

$$RSS = \sum_{i=1}^N \omega_i (\hat{q}_e - q_e)^2 \quad \text{Equação 15}$$

Onde, ω_i é o coeficiente de ponderação, q_e é o ponto dos dados experimentais, \hat{q}_e é o ponto dos dados estimados pelo modelo, χ^2_{red} é a função qui-quadrado reduzida e v é o número de graus de liberdade ($v = N - P$), que depende do número de pontos de dados experimentais (N) e do número de variáveis (P) do modelo (TEODORO, RAMOS, *et al.*, 2016). A Tabela 7 traz os valores dos parâmetros estimados para os ajustes dos modelos cinéticos utilizando regressão não linear.

Há uma grande discussão entre estudiosos acerca da relação entre os processos de interação envolvido no estudo de cinética e o modelo ajustado. Conforme reportado por Laus (2011), o modelo de pseudo-segunda ordem leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios ativos do adsorvente, propondo que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons em solução no equilíbrio, assinalando a quimissorção como fenômeno determinante no processo. Já o modelo de pseudo-primeira ordem é delimitado pela difusão intrapartícula, o que sugere a fisissorção como fenômeno determinante no processo, portanto, o ajuste a um modelo

cinético de pseudo-primeira ordem indica que a reação está mais inclinada para um processo de adsorção física, enquanto o ajuste a um modelo de pseudo-segunda ordem indica que a reação está mais inclinada a um processo de adsorção química. Entretanto, é necessário reafirmar que os ajustes dão uma indicação do que ocorre no processo, sendo necessários outros experimentos (como o estudo de isotermas) para poder confirmar se o processo é de fato uma fisissorção, ou quimissorção.

Tabela 7. Resultados da regressão não linear da análise experimental de cinética para a adsorção de íons metálicos com a PFPF.

Parâmetros/modelo	Pb(II)	Cd(II)	Cr(VI)
Experimental			
$t_{eq,exp}$ (min)	60	30	30
$q_{eq,exp}$ (mg g ⁻¹)	2,451±0,013	1,911 ± 0,026	0,697 ± 0,025
Pseudo primeira ordem			
χ_{red}^2	0,0073	0,0145	0,0192
R^2_{adj}	0,4381	0,9096	0,6357
k_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,713 ± 0,290	0,569 ± 0,079	0,289 ± 0,074
$q_{e,est}$ (mg g ⁻¹)	2,338 ± 0,043	1,880 ± 0,060	0,647 ± 0,047
Pseudo segunda ordem			
χ_{red}^2	0,0272	0,02288	0,00924
R^2_{adj}	0,8394	0,85741	0,82484
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,554 ± 0,257	0,402 ± 0,106	0,698 ± 0,195
$q_{e,est}$ (mg g ⁻¹)	2,409 ± 0,027	2,002 ± 0,090	0,685 ± 0,037

Conforme mostrado na Tabela 7, o modelo que melhor descreve a adsorção de Pb(II) e Cr(VI) é o de pseudo-segunda ordem, e para a adsorção de Cd(II), o modelo de pseudo primeira ordem, por apresentarem maiores valores de R^2_{adj} e menores valores de χ_{red}^2 (exceto para Pb que teve menor χ_{red}^2 para o modelo de pseudo-primeira ordem e maior R^2_{adj} para o modelo de pseudo-segunda ordem). Entretanto, nota-se que para o Pb (II) e o Cr(VI), nenhum dos modelos foi realmente bem ajustado (R^2_{adj}). Tal fato pode estar relacionado ao algoritmo de iteração ou aos desvios experimentais. Apesar disso, ao se comparar os valores da capacidade de adsorção experimental ($q_{e,exp}$) com os valores da capacidade estimada de adsorção ($q_{e,est}$), nota-se que os valores de $q_{e,est}$ estimados pelos modelos ajustados são próximos dos valores experimentais observados.

5.2.2.2 Estudos de adsorção em função da concentração

As isotermas de adsorção descrevem o fenômeno que governa a remoção de um adsorvato de um meio aquoso para uma fase sólida a uma determinada temperatura e pH (TEODORO, RAMOS, *et al.*, 2016).

Langmuir propôs uma teoria em que a adsorção ocorre numa superfície simples, uniforme, infinita e não porosa. O seu modelo baseia-se na hipótese de movimento do adsorvato pela superfície do adsorvente, de modo a formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, de modo que a adsorção somente pode ocorrer em um número finito de sítios ativos definidos, idênticos e equivalentes, com nenhuma interação lateral e impedimento estérico entre os adsorvatos. A isoterma de Langmuir refere-se à adsorção homogênea, em que cada adsorvato possui entalpia constante e todos os sítios ativos possuem igual afinidade pelo adsorvato sem transmigração pelo plano da superfície (FOO e HAMEED, 2010). A expressão da isoterma de Langmuir é dada pela Equação 16.

$$q_e = \frac{Q_{max}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \text{Equação 16}$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, Q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, k_L (L mg^{-1}) é a constante de ligação de Langmuir relacionada à energia envolvida na adsorção, e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio de íons metálicos em solução.

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamada, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea (FOO e HAMEED, 2010). A isoterma de Freundlich é dada pela Equação 17.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 17}$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio de íons metálicos em solução, k_F [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] é a constante de Freundlich relacionada à energia envolvida na adsorção, e n é um parâmetro indicativo da intensidade da adsorção ou da heterogeneidade da superfície.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi desenvolvida para explicar o efeito da estrutura porosa dos adsorventes sobre a curva de adsorção. Neste modelo assume-se que o processo de adsorção está relacionado ao preenchimento dos microporos em oposição à adsorção em multicamadas sobre a superfície do adsorvente (HU e ZHANG, 2019). A isoterma D-R é dada pelas Equações 18 e 19.

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad \text{Equação 18}$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Equação 19}$$

Onde q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, q_{max} (mg g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção, β é a constante relacionada à energia adsorvida (mol² kJ⁻²), ε é o potencial de adsorção (kJ mol⁻¹), R é a constante dos gases ideais (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura (K) e C_e (mg L⁻¹) é a concentração de equilíbrio de íons metálicos em solução. Ademais, o parâmetro β pode ser usado para estimar a energia livre média (kJ mol⁻¹), por meio da Equação 20, que pode auxiliar a distinguir o processo de adsorção envolvido.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Equação 20}$$

A modelagem foi realizada utilizando o software *OriginPro 8.5*, com o mesmo algoritmo de iteração conforme descrito no item 4.6.1. Conforme mostrado na Tabela 8, o modelo que mais se ajusta aos dados experimentais é o modelo de isoterma de Langmuir, uma vez que tem o menor valor de χ_{red}^2 e maior valor de R^2_{adj} .

As discrepâncias observadas nos valores de $Q_{e,exp}$ e Q_{max} observados para Pb(II) e Cd(II), podem estar relacionadas aos erros atribuídos aos valores de y , alterando a convergência da curva e extrapolando os valores de Q_{max} , visando obter o melhor ajuste em função do algoritmo de iteração e critério de ponderação empregados.

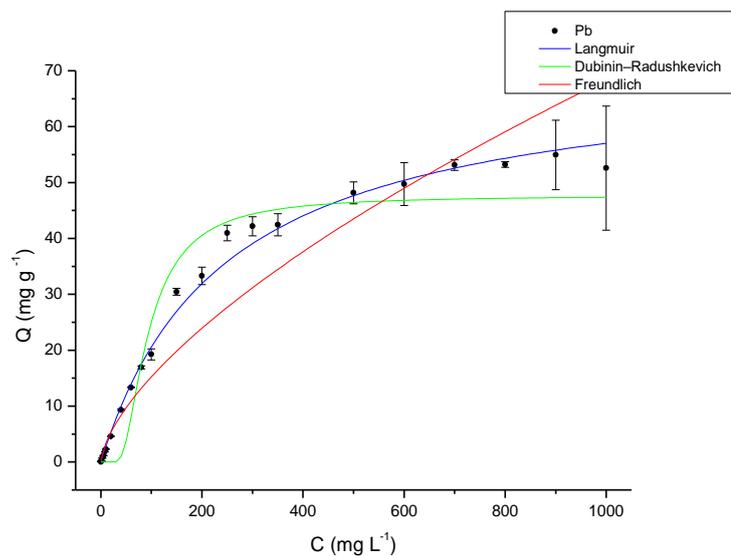
Entretanto, há uma inconformidade no ajuste das isotermas para o Cr(VI). Isso se dá ao fato de nenhum dos modelos ter se ajustado bem aos dados experimentais. Apesar do valor de R^2_{adj} , o valor de χ_{red}^2 foi alto. Tal ocorrência pode estar associada ao fato de não ter sido evidente a saturação do sistema. Os três últimos pontos da isoterma indicam o início da saturação, mas três pontos são insuficientes para indicar a saturação de um sistema (Figura 16c). Não foram realizados testes em concentrações superiores visando à minimização de

resíduos gerados ao longo do desenvolvimento do projeto, uma vez que para o último ponto partiu-se de concentração inicial de 1000 mg L⁻¹.

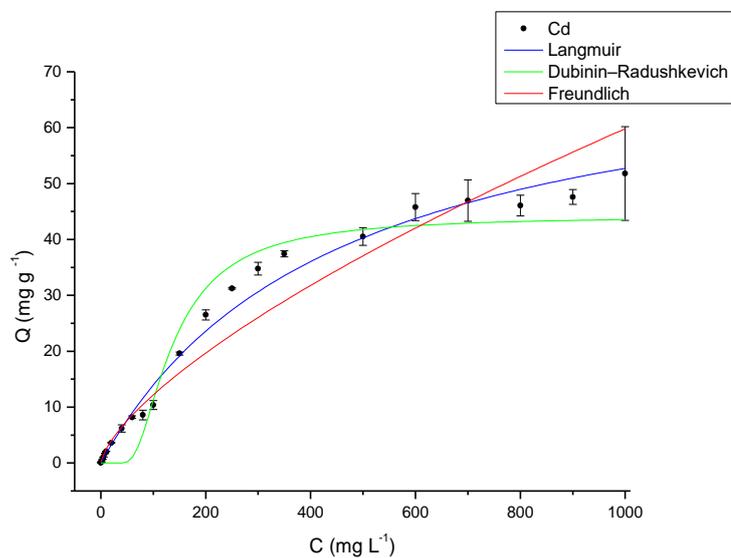
Tabela 8. Resultados da modelagem de isoterma de adsorção

Parâmetros/modelo	Pb(II)	Cd(II)	Cr(VI)
Experimental			
Q_{max,exp} (mg g⁻¹)	53,5 ± 0,7	47,6 ± ±1,6	143,2 ± 1,8
Langmuir			
χ_{red}²	0,115	0,235	71,11
R²_{adj}	0,995	0,989	0,987
k_L (L mg⁻¹)(10⁻²)	0,41 ± 0,03	0,22 ± 0,03	0,0070 ± 0,0009
Q_{max} (mg g⁻¹)	70,9 ± 2,2	76,3 ± 5,0	265 ± 38
Freundlich			
χ_{red}²	1,496	0,707	212,4
R²_{adj}	0,941	0,966	0,961
k_F[(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}]	0,76 ± 0,18	0,51 ± 0,11	0,036 ± 0,006
n	1,53 ± 0,09	1,23 ± 0,07	0,81 ± 0,03
Dubinin–Radushkevich			
χ_{red}²	1,358	1,368	-
R²_{adj}	0,946	0,934	-
Q_{max} (mg g⁻¹)	47,7 ± 2,7	44,2 ± 2,9	-
β (mol² kJ⁻²)	0,094 ± 0,017	0,200 ± 0,035	-
E (kJ mol⁻¹)	2,306	1,581	-

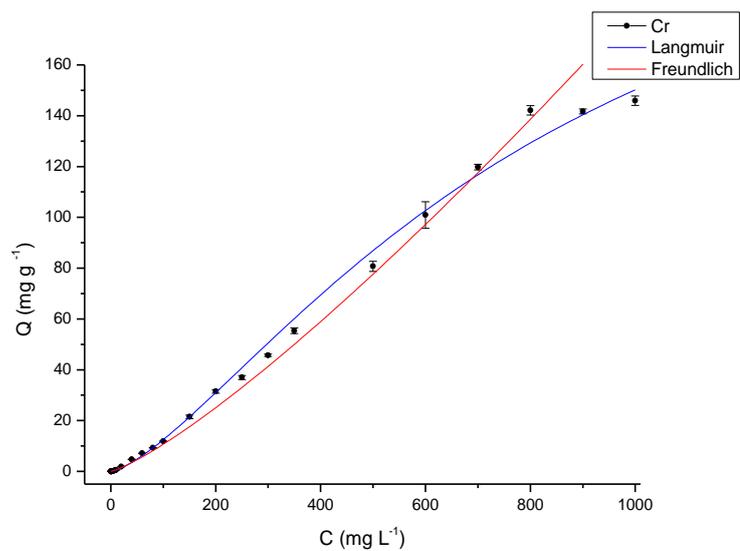
A curva da isoterma de Dubinin-Radushkevich não convergiu para os dados experimentais de Cr(VI).



(a)



(b)



(c)

Figura 16. Isothermas de adsorção modeladas para (a) Pb, (b) Cd e (c) Cr

Giles e colaboradores agruparam as isothermas em quatro classes (S, L, H e C) e quatro sub-grupos (1, 2, 3 e 4) (Figura 17) (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960). Conforme mostrado na Figura 16, a isoterma de Cr(VI) é, aparentemente, uma isoterma linear, que poderia se encaixar como uma isoterma do tipo C, enquanto as isothermas de Pb (II) e Cd (II) são isothermas côncavas, que podem se encaixar como isothermas do Tipo L ou S.

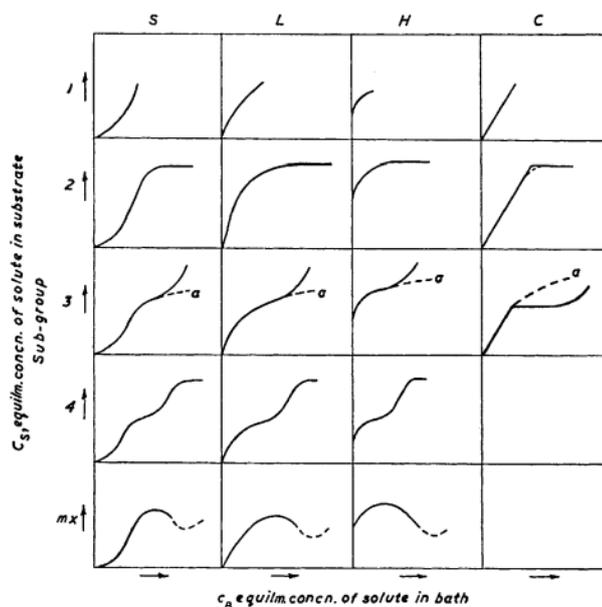


Figura 17. Classificação de isothermas de Giles

Fonte: (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960)

As isothermas côncavas são denominadas favoráveis porque são capazes de adsorver grandes quantidades de adsorvato, mesmo em baixas concentrações. Isothermas do tipo L têm a curvatura voltada para baixo indicando que, à medida que os sítios ativos do adsorvente são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de adsorvato se aproximar e encontrar um local vazio disponível. Isothermas do tipo S apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvato. Algumas condições favorecem o surgimento de isothermas do tipo S: a molécula do soluto ser monofuncional, apresentação forma de atração molecular moderada ou estar em um meio de forte competição entre os sítios ativos do substrato, pelas moléculas do solvente ou outras espécies presentes no meio. De acordo com Giles e colaboradores (1960), sistemas em que ocorre a formação de emulsões ou a gelificação do meio reacional favorecem a formação de isothermas do tipo S (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960).

As isotermas lineares indicam que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorvato no fluido, portanto, e muitas vezes não indica uma capacidade máxima de adsorção. A isoterma do tipo C é caracterizada pela constante partição do adsorvato entre solução e substrato, até a adsorção máxima possível, onde uma mudança abrupta ocorre, formando (ou não) o platô. Essencialmente, a linearidade mostra que o número de sítios ativos permanece constante; logo, quanto mais adsorvato é adsorvido, mais sítios são criados. Tal situação pode ocorrer se o adsorvato apresentar maior atração pelas moléculas do adsorvente do que o próprio solvente possui. O adsorvato poderia então quebrar as ligações entre substratos mais rapidamente do que o solvente poderia, e se suas dimensões moleculares fossem adequadas, penetrar na estrutura do substrato em regiões ainda não penetradas pelo solvente. As condições que favorecem a isoterma do tipo C são: um substrato poroso com moléculas flexíveis e regiões de diferentes graus de cristalinidade, um adsorvato com maior afinidade pelo substrato do que o solvente (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960).

Conforme mostrado na Figura 11, a superfície do material é irregular e indica diferença de cristalinidade entre as regiões. Tal observação pode justificar o aspecto incomum da isoterma de Cr (VI). Conforme discutido por Liu e Liu (2008), devido à complexidade dos mecanismos de biossorção, é difícil escolher os modelos isotérmicos e cinéticos de acordo com os mecanismos conhecidos, porque o critério para a escolha dos melhores modelos é baseado, principalmente, no melhor ajuste da curva, que é frequentemente avaliado por análise estatística. No entanto, isso pode não refletir um verdadeiro significado físico.

Segundo Saha e Orvig (2010) existem quatro mecanismos com os quais os biomateriais podem adsorver o Cr(VI) de soluções aquosas: adsorção por atração eletrostática; adsorção de Cr(VI) seguida de redução completa de Cr(VI) na superfície para Cr(III); parte do Cr(VI) é adsorvido e outra fração de Cr(VI) é reduzida a Cr(III) e subsequentemente adsorvida na superfície do biomaterial; parte do Cr(VI) é adsorvida e a outra fração é reduzida e liberada novamente na solução. Considerando que o material seco apresentava coloração esverdeada (Figura 18), é possível inferir que o mecanismo de adsorção do Cr(VI) foi pela adsorção seguida da redução a Cr(III), uma vez que o filtrado permaneceu com a coloração amarela característica.

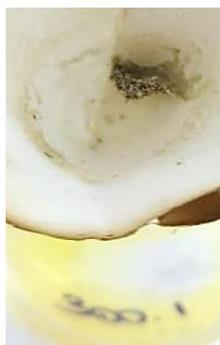


Figura 18. PFPP após adsorção de Cr(VI).

Fonte: Autoria própria.

Os adsorventes que podem efetivamente reduzir o Cr (VI) a Cr (III), seguido pela imobilização do Cr (III) nos adsorventes, são procurados e o desenvolvimento desses adsorventes pode ser uma inovação no tratamento da contaminação por Cr (VI). No entanto, a complexidade dos biomateriais dificulta o entendimento completo dos parâmetros de reação que afetam o processo de redução-sorção (PAKADE, NTULI e OFOMAJA, 2017).

Tendo em foco os ajustes realizados para Pb(II) e Cd(II), observou-se que ambos os modelos foram ajustados, mas com melhores resultados de χ^2_{red} e R^2_{adj} para o modelo de isoterma de Langmuir. Conforme discutido anteriormente, a isoterma de Langmuir é baseada na suposição de um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios ativos são idênticos e energeticamente equivalentes e a adsorção ocorre em monocamadas. O parâmetro k_L indica a força de interação/ligação existente entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, e é relacionado com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre adsorvente-adsorvato. Comparando-se os valores de k_L , observa-se que o valor de k_L para Pb(II) ($0,0041 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,85 \pm 0,06 \text{ L mmol}^{-1}$) é maior que o de Cd(II) ($0,0022 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,25 \pm 0,03 \text{ L mmol}^{-1}$). Apesar de estarem na mesma ordem de grandeza, estes valores baixos podem indicar uma adsorção mais fraca, que pode estar relacionado a um processo de adsorção física. Apesar do valor de k_L ser maior para Pb(II) que para Cd(II), o valor estimado de Q_{max} para Cd(II) ($76,3 \pm 5,0$) é maior que para Pb(II) ($70,9 \pm 2,2$). Os valores obtidos para este trabalho são comparáveis com trabalhos recentes na literatura (Apêndice II).

A isoterma D-R apresenta diferentes tipos de curva, portanto é capaz de descrever diferentes tipos de interação adsorvente-adsorvato. Essas curvas correspondem a três tipos de curvas de isotermas: Isotermas em S, L e H de acordo com a classificação proposta por Giles

e colaboradores (1960) (HU e ZHANG, 2019; GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960). A partir do parâmetro β é possível estimar a energia livre média (kJ mol^{-1}), por meio da Equação 20, que pode auxiliar a distinguir o processo de adsorção envolvido. Se $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, indica que prevalece o processo de fisissorção, porém se E está entre 8 e 16 kJ mol^{-1} , indica que prevalece o processo de quimissorção. (HU e ZHANG, 2019) Os valores de E tanto para Cd(II) quanto para Pb(II) são menores que 8 kJ mol^{-1} , portanto, assume-se que a adsorção acontece por um processo de fisissorção. Entretanto, ressalta-se que o valor obtido permite apenas inferir o processo envolvido, o que não descarta demais técnicas de análise e caracterização.

5.2.3 Cálculo da energia livre de adsorção

O cálculo da energia livre de adsorção fornece informações acerca da espontaneidade do processo de adsorção. Para tal, o cálculo foi realizado para os sistemas de Pb(II), Cd(II) e Cr(VI) em suas respectivas concentrações de equilíbrio. A Tabela 9 mostra o resultado dos cálculos para a constante de equilíbrio aparente (K'_C) e a energia livre de adsorção ($\Delta adsG^\circ$).

Tabela 9. Constante de equilíbrio aparente e variação da energia livre de adsorção.

Adsorvato	K'_C	$\Delta adsG^\circ$ (kJ mol^{-1})
Pb(II)	1152,0	-17,4
Cd(II)	425,0	-14,9
Cr(VI)	9,25	-5,48

Os experimentos foram conduzidos em 23°C ($296,15 \text{ K}$). $\alpha_{\text{Cd(II)}}$: 0,5 nm. $\alpha_{\text{Pb(II)}}$: 0,45 nm, $\alpha_{\text{Cr(VI)}}$: 0,4 nm.

O resultado obtido está de acordo com outros trabalhos na literatura. Gerola e colaboradores (2013) observaram $\Delta adsG^\circ = -16,12 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a adsorção de Pb(II) em Farinha de casca de maracujá *in natura*. Lindino e colaboradores obtiveram $\Delta adsG^\circ = -12,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a adsorção de Cd(II) em esponja vegetal (*Luffa cylindrica*). Kumar e colaboradores (2020) observaram $\Delta adsG^\circ = -0,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a adsorção de Cr(VI) na amostra *in natura* de *Datura stramonium* (popularmente conhecida como figueira brava) com 150 rpm de agitação em 303K. O valor negativo de $\Delta adsG^\circ$ sugere que o processo é favorável e ocorre de forma espontânea.

De forma geral, pode-se dizer que quanto menor o valor de $\Delta adsG^\circ$, maior a espontaneidade da reação, portanto, a reação tende a acontecer de forma mais rápida por meio de uma interação mais forte. Conforme mostrado na Tabela 9, os valores de $\Delta adsG^\circ$ decrescem na seguinte ordem: Cr(VI) > Cd(II) > Pb(II), o que corrobora com os resultados anteriores. Pelo valor de energia livre média (E) calculado por meio do parâmetro β obtido pelo ajuste da isoterma de D-R, observou-se o valor de E maior para Pb(II) do que para Cd(II). Neste caso, se $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, indica que prevalece o processo de fisissorção, porém se E está entre 8 e 16 kJ mol^{-1} , indica que prevalece o processo de quimissorção. (HU e ZHANG, 2019). O maior valor de E para Pb(II) pode indicar que este elemento estabelece uma interação mais forte com o material que o Cd(II). Levando em conta o ajuste com a isoterma de Langmuir, comparando-se os valores da constante de Langmuir (k_L), que é relacionada à energia de ligação adsorvato-adsorvente, observa-se que o valor de k_L para Pb(II) ($0,0041 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,85 \pm 0,06 \text{ L mmol}^{-1}$) é maior que o de Cd(II) ($0,0022 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,25 \pm 0,03 \text{ L mmol}^{-1}$) e que o de Cr(VI) ($0,000070 \pm 0,000009 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,0036 \pm 0,0005 \text{ L mmol}^{-1}$). Entretanto, observando-se os valores experimentais obtidos nos estudos em função do tempo, o sistema contendo Pb(II) foi o que demorou mais tempo para atingir a saturação (60 minutos para Pb(II) e 30 minutos para Cd(II) e Cr(VI)).

5.2.4 *Ensaio de adsorção multicomponente*

A adsorção de um único metal no adsorvente foi estudada. No entanto, em efluentes industriais, é prática comum ter uma combinação de metais diferentes. Portanto, os ensaios seguintes foram realizados empregando um planejamento fatorial 2^3 para avaliar a adsorção dos metais quando na presença de outros. Os ensaios foram realizados empregando apenas Pb e Cd devido à formação de precipitado quando na presença de oxiníons de Cr(VI).

Conforme mostrado na Tabela 10, nota-se que há uma influência da concentração dos íons na taxa de remoção e em quase todas as condições avaliadas há uma maior taxa de retenção para cádmio do que para chumbo. Pelo gráfico de Pareto (Figura 19) observa-se que para a adsorção de cádmio, as concentrações de ambos os metais são variáveis significativas. Já para a adsorção de chumbo, nenhuma das variáveis foi significativa.

Tabela 10. Planejamento 2³ para adsorção multicomponente

Experimento	Tempo (min)	Conc. Cd (mg L ⁻¹)	Conc. Pb (mg L ⁻¹)	Cd		Pb	
				% Adsorção	Desvio	% Adsorção	Desvio
1	10	10	10	16,30	1,56	8,25	1,91
2	10	60	10	37,11	5,57	12,60	2,97
3	10	10	60	25,85	2,21	17,40	2,95
4	10	60	60	54,39	8,36	22,59	1,83
5	60	10	10	14,02	0,11	21,25	17,11
6	60	60	10	49,68	4,74	6,30	0,99
7	60	10	60	29,65	11,82	15,85	3,72
8	60	60	60	57,19	0,04	33,22	21,99
9	35	35	35	37,76	4,67	13,16	5,07

Tabela 11. Teores de remoção individuais avaliados nas concentrações de estudo.

Concentração (mg L ⁻¹)	Porcentagem de remoção*	
	Cd(II)	Pb(II)
10	16,2 ± 0,8	7,5 ± 0,9
40	37,9 ± 4,4	6,6 ± 1,2
60	45,5 ± 1,1	11,13 ± 0,02

*Avaliados individualmente. Dados obtidos pelos estudos de adsorção em função da concentração. Ensaios realizados durante 60 minutos.

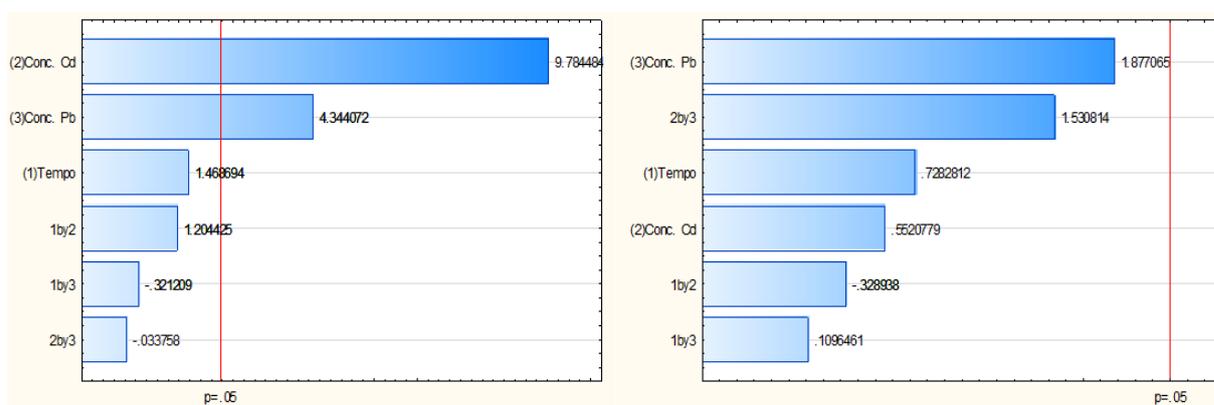


Figura 19. Gráfico de Pareto para o planejamento 2³ para adsorção bicomponente para cádmio (esquerda) e chumbo (direita).

Durante o processo adsorptivo pode ocorrer um efeito sinérgico e/ou antagônico. O efeito sinérgico causa um aumento na adsorção de um determinado metal, ocasionado pela adsorção prévia de outros, enquanto o efeito antagônico causa uma diminuição da adsorção de íons metálicos em função da competição de outros íons pelos mesmos sítios ativos (OLIVEIRA, 2019). Um dos motivos para tal acontecimento está relacionado com propriedades intrínsecas dos metais avaliados como raio hidratado, eletronegatividade e dureza de Pearson do elemento.

Comparando-se os resultados dos experimentos 5-9 com os dados da Tabela 11, nota-se que quantidades equivalentes dos analitos em solução exercem efeito sinérgico para adsorção de Pb(II). A porcentagem de adsorção aumenta mais de 2 vezes para Pb(II) quando comparado com a adsorção do íon isoladamente, enquanto para Cd(II) quase não há alteração nas taxas de adsorção. Quando a concentração de Pb(II) é maior que a concentração de Cd(II), observa-se também este efeito sinérgico para ambos os analitos. A porcentagem de adsorção para ambos aumenta cerca de 1,5 vezes. Entretanto, quando a concentração de Cd(II) é maior que a concentração de Pb(II), as taxas de adsorção não se alteram significativamente, quando comparado aos valores da Tabela 11.

Tabela 12. Propriedades dos íons

Propriedade	Íon		Referência
	Cd(II)	Pb(II)	
Raio iônico ¹ (pm)	92 (NC=4)		(BARROS, 1992)
	101(NC=5)	112 (NC=4 pi)	
	109 (NC=6)	133 (NC=6)	
	117(NC=7)		
Raio hidratado	4,26	4,01	(LAUS, 2011)
Dureza de Pearson	Ácido macio	Ácido intermediário	(BROWN, LEMAY
Eletronegatividade	1,7	1,9	JR., <i>et al.</i> , 2016)

NC= Número de coordenação

¹ “Raios iônicos determinados por Shannon (1976), pelo estudo de cristais por difração de raios X de alta resolução” (BARROS, 1992).

De acordo com a classificação de Pearson: “Ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e ácidos moles preferem ligar-se a bases moles”. Uma vez que essa condição seja atendida, isso se refletirá na força da interação ácido base. A ligação envolvida num par duro-duro será principalmente de natureza iônica, enquanto no par mole-mole será de natureza covalente. Porém há outros fatores que podem influenciar neste processo, sendo assim, a teoria de Pearson não é uma regra absoluta. Pela classificação de Pearson, os principais grupos funcionais (hidroxila, carbonila e carboxila e aminas) são considerados bases duras e enquanto Pb(II) é um ácido intermediário e Cd(II) é um ácido mole. Com base nessa informação, pode-se inferir que a interação Pb(II)-PFPF é de caráter iônico, enquanto a interação Cd(II)-PFPF é de caráter covalente. Isso permite inferir acerca da força de interação dos íons com o material adsorvente, sendo a interação com o Pb(II) mais forte que a interação com o Cd(II), corroborando com os resultados anteriores.

5.2.5 Ensaios de dessorção com a PFPF

5.2.5.1 Definição da solução de dessorção

A dessorção dos íons foi avaliada utilizando-se três diferentes tipos de eluentes, citam-se, em ordem crescente de força extratora, água deionizada, solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se comparar a força da interação entre os íons e o adsorvente, conforme mostrado na Tabela 13. O sistema contendo apenas HNO_3 foi mais eficaz para remoção de Pb, o sistema contendo apenas água deionizada foi mais eficaz para remoção de Cr, enquanto para Cd o sistema mais eficaz é formado por uma mistura. A superfície de resposta gerada pelo experimento é mostrada no Apêndice VI.

Tabela 13. Tabela de dessorção conforme planejamento de misturas SLD.

Nº	H_2O (A)	NaNO_3 (B)	HNO_3 (C)	%Remoção (y)					
				Cd		Pb		Cr	
				Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
1	1	0	0	2,1	0,4	0,5	0,1	73,9	0,4
2	0	1	0	31,8	9,1	1,5	0,4	54,0	1,5
3	0	0	1	78,3	1,0	44,5	3,0	49,4	9,2
4	0,5	0,5	0	28,4	6,9	0,7	0,1	50,3	10,0
5	0,5	0	0,5	86,8	1,4	32,3	1,0	34,3	8,0
6	0	0,5	0,5	82,6	2,7	32,0	0,9	46,4	8,0
7	0,67	0,17	0,17	79,3	1,4	14,9	0,5	47,6	6,2
8	0,17	0,67	0,17	80,9	3,4	16,1	0,9	59,3	7,1
9	0,17	0,17	0,67	78,0	6,7	34,7	0,6	51,6	6,7
10	0,33	0,33	0,33	90,5	7,9	28,9	3,1	48,6	8,3

A concentração das soluções de NaNO_3 e HNO_3 é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A água deionizada é capaz de remover apenas os íons metálicos ligados superficialmente na matriz do adsorvente por meio de interações de Van Der Waals, que são interações mais fracas, por um processo de lixiviação. A solução de NaNO_3 é capaz de remover apenas os íons metálicos que estão ligados a sítios de troca de menor energia, logo, se o sistema não pode ser dessorvido empregando a solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a adsorção pode ser classificada como pertencente a um fenômeno de adsorção específica, estando adsorvido em sítios de alta afinidade. A solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando utilizada como

eluente é capaz de protonar a superfície do adsorvente, substituindo os íons metálicos adsorvidos na superfície, levando à dessorção das espécies de íons metálicos carregadas positivamente por um processo de troca iônica (OLIVEIRA, 2019; TEODORO, RAMOS, *et al.*, 2016). Os sistemas propostos para dessorção no planejamento experimental apresentam características distintas, pois têm o efeito de diluição e alteração da força iônica.

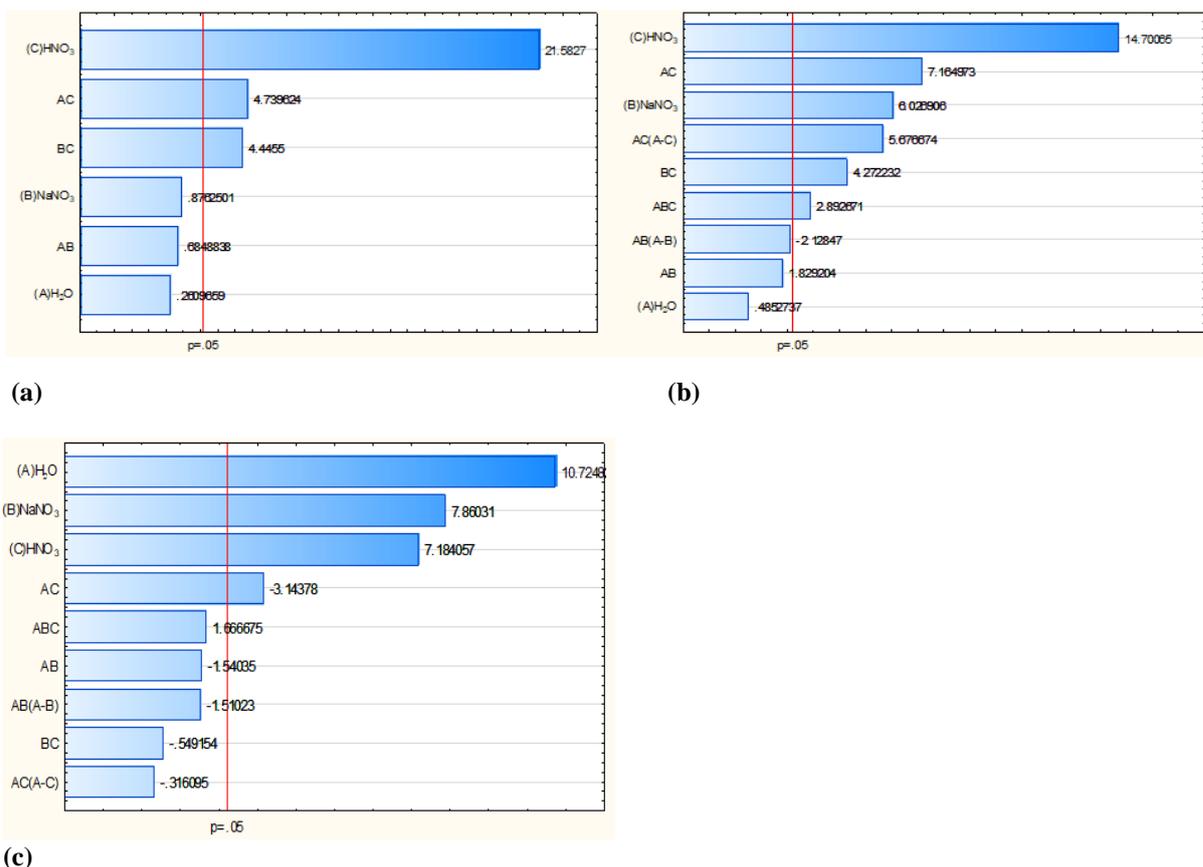


Figura 20. Gráfico de Pareto para planejamento SLD aplicado para dessorção de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) cromo.

Segundo a análise ANOVA (Apêndice V), o modelo matemático que mais se ajustou para a dessorção de Pb(II) foi o modelo quadrático, quem apresenta como ponto crítico o eluente contendo apenas HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. A equação gerada pelo ajuste do modelo é:

$$y = +0,5199A + 1,7456B + 42,994C + 6,2881AB + 43,5160AC + 40,8156BC$$

Pela equação também é possível observar que $\beta_C > \beta_B > \beta_A$, portanto a variável C produz mais efeito sobre o sistema. Sabendo que quando há curvatura, β_{ij} representa os efeitos antagônicos e/ou sinérgicos das interações entre os componentes, β_{AC} , β_{BC} e β_{AB} têm

valores positivos, portanto, as misturas produzem efeitos sinérgicos nos sistemas, muito influenciadas pelo valor de β_C . Este resultado corrobora com os resultados anteriores, sugerindo que a adsorção ocorre preferencialmente em sítios mais energéticos.

Segundo análise ANOVA, o modelo matemático que mais se ajustou para a dessorção de Cd(II) foi o cúbico. Nota-se pelo gráfico de Pareto (Figura 20b) que a variável C (HNO_3) é a que exerce maior efeito, as interações AC (HNO_3 e H_2O), BC (HNO_3 e NaNO_3), ABC($\text{HNO}_3, \text{NaNO}_3$ e H_2O) e variável B (NaNO_3) também são variáveis significativas, porém exercem menor influência. Este resultado sugere que a melhor solução para dessorção de Cd(II) é formada por uma mistura, o que é possível observar pela Tabela 13, em que nas condições em que há a melhor remoção, a solução de extratora é formada por uma mistura. Como não houve curvatura que gerasse um ponto de máximo, o mapa de contorno gerado (Apêndice VI) foi utilizado para traçar os pontos da composição que representam a melhor condição de dessorção, que é a mistura composta por 27% de água, 52% de HNO_3 e 21% de NaNO_3 . Nesta condição, há a diminuição da concentração e da força iônica, que permite inferir que o processo de adsorção de Cd(II) ocorre envolvendo interações menos energéticas.

Segundo a análise ANOVA para a dessorção de Cr(VI) não houve ajuste para os modelos ($F_{\text{est}} < F_{\text{tab}}$). A superfície de resposta e o gráfico de Pareto foram gerados de acordo com o melhor R^2 ajustado, que foi para o modelo matemático cúbico. Como não houve ajuste a solução de eluição foi definida a partir da percentagem de remoção de cada mistura presente na Tabela 13, onde é observado que a maior remoção foi para a água deionizada como extrator. Considerando que o Cr(VI) em pH ácido se encontra majoritariamente sob a forma de íon HCrO_4^{-1} , foi realizado um teste para dessorção utilizando NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Todavia, a taxa de remoção foi ainda menor (16%). Diante disto, a água continuou sendo o melhor eluente para Cr(VI). A água deionizada é capaz de remover apenas os íons metálicos ligados superficialmente na matriz do adsorvente por meio de interações de Van Der Waals, que são interações energeticamente fracas. Para todos os metais a dessorção foi maior que 50%, sendo a taxa de dessorção de $\text{Cd(II)} > \text{Cr(VI)} > \text{Pb(II)}$. Tal resultado permite inferir que a melhor interação íon-PFPP ocorre com o Pb(II), seguido do Cr(VI) e posteriormente do Cd(II).

Uma vez definida a melhor solução para dessorção dos íons, foi avaliado o tempo de contato do adsorvente carregado com a solução extratora conforme descrito no item 4.8. Conforme mostrado na Figura 21, o melhor tempo para a dessorção de Pb(II) foi de 120 minutos, obtendo uma taxa de dessorção de $60,6 \pm 7,7\%$, para Cd(II) o melhor tempo foi 30

minutos, obtendo uma taxa de dessorção de $90,6 \pm 4,3\%$ e para Cr(VI), o tempo de 60 minutos, obtendo uma taxa de dessorção de $73,4 \pm 0,4\%$. Estes resultados reforçam os anteriores, uma vez que o maior tempo necessário para dessorver a maior quantidade possível do íon em questão, pode estar associado à força de interação deste íon com a matriz adsorvente.

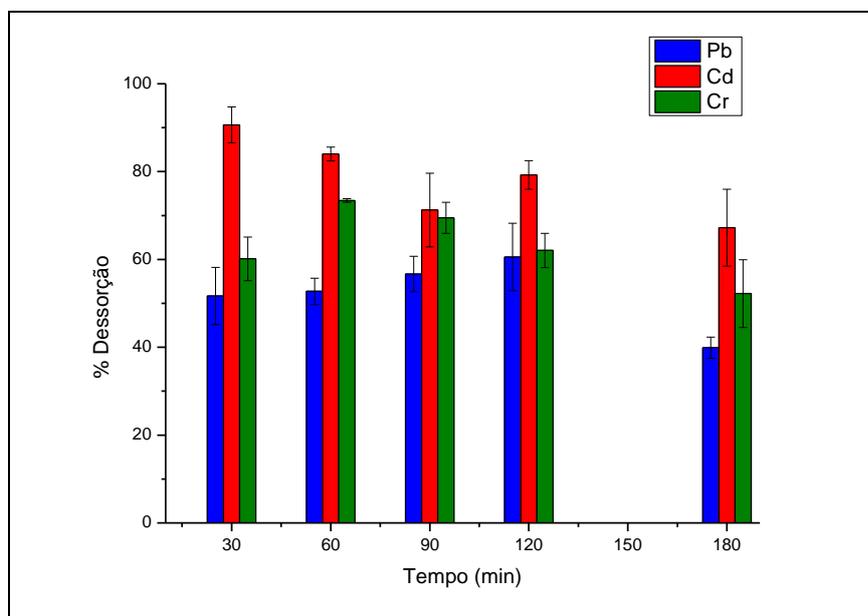


Figura 21. Porcentagem de dessorção em função do tempo.

5.2.6 Ensaios de adsorção em amostras reais

Os testes foram realizados em três amostras de efluentes de laboratórios da Universidade Federal de Ouro Preto. Os resultados estão mostrados na

Tabela 14.

Tabela 14. Testes em amostras de efluentes

Amostra	Concentração inicial (mg L^{-1})			%Adsorção		
	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr
RS.I	0,95	0,724	8,39	100 ± 2	$38,21 \pm 0,01$	88 ± 2
RS.II	0,18	11,82	13,21	100 ± 1	$34,43 \pm 0,24$	73 ± 2
RS.III	<LOD	0,026	0,028	100 ± 2	100 ± 2	100 ± 1

LOD: $0,10 \text{ mg L}^{-1}$.

Nota-se que para a amostra RS.III, em que as concentrações eram mais baixas a eficiência de remoção foi de 100% para os três analitos. Entretanto, para as demais a eficiência foi de 100% para Pb (II), em torno de 30% para Cd(II) e acima de 70% para Cr(VI). A taxa alta de adsorção para Pb(II) pode estar relacionada à baixa concentração do analito nas amostras. Para Cr(VI) e Cd(II), as taxas de remoção sugerem a competição entre eles, indicando uma preferência para a adsorção de Cr(VI).

5.3 Estudos com pectina para a aplicação na biorremediação de vapor de Hg

Conforme discutido anteriormente (itens 2.3, 2.4, 2.5, 2.6), a casca do maracujá é um material rico em pectina, um polissacarídeo natural, cujos grupos funcionais presentes em sua estrutura química são capazes de complexar com determinados íons formando um retículo no formato “*egg box*”. Além desta característica, diversos estudos já apontaram a pectina como um potencial biossorvente. Entretanto, as metodologias convencionais de obtenção de pectina, além de comprometerem o rendimento e a qualidade do extrato produzido, estão em desacordo com os princípios de química verde. Esta parte do trabalho propôs a melhoria das condições de extração de pectina para a aplicação na funcionalização de filtros, almejando alcançar uma melhoria na adsorção de vapor de Hg. Os itens a seguir apresentam os resultados obtidos.

5.3.1 Extração

Foi realizado o planejamento CCD visando encontrar a condição ótima para a extração de pectina de modo a obter o maior rendimento possível. A Tabela 15 mostra as condições geradas pelo software *Statistica 8,0*. O rendimento percentual para extração de pectina nas experiências variou de 42 a 51%. O uso da extração assistida por ultrassom proporcionou um aumento na transferência de massa, devido à cavitação acústica induzida em meio líquido (Tiwari, 2015).

O Gráfico de Pareto (Figura 22) mostra que apenas a combinação entre concentração e tempo (1L por 2L) e o termo quadrático de tempo (Tempo Q) são estatisticamente significativos. De acordo com a ANOVA (Tabela 16), esses fatores mostram valores $F > 1$ e $p < 0,05$. Todas as variáveis significativas apresentaram efeitos negativos, com a resposta diminuindo à medida que o valor da variável aumentou. Portanto, para obter um maior rendimento de extração de pectina, não seria recomendável usar um longo tempo de extração

ou uma alta concentração de ácido devido à degradação da pectina/ocorrência reações indesejadas com formação de subprodutos que interferem na capacidade adsorvente do material.

Tabela 15. CCD design para otimização da extração de pectina

Número do Experimento	Concentração de ácido cítrico (mol L ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimento (base seca) (%)
1	0,01	30	67	43,89
2	0,01	60	67	48,94
3	0,5	30	67	50,99
4	0,5	60	67	49,91
5	0,01	30	80	42,22
6	0,01	60	80	53,41
7	0,5	30	80	48,01
8	0,5	60	80	41,85
9	0,255	30	74	41,75
10	0,255	60	74	46,32
11	0,01	45	74	46,76
12	0,5	45	74	49,42
13	0,255	45	67	47,89
14	0,255	45	80	48,99
15	0,255	45	74	48,74
16	0,255	45	74	49,71
17	0,255	45	74	50,06
18	0,255	45	74	49,55
19	0,255	45	74	50,42

O efeito do tempo no rendimento foi o esperado, uma vez que um longo tempo de sonicação poderia degradar a pectina. Xu e colaboradores (2014) relataram que o rendimento aumentou nos primeiros 20 minutos de extração e depois diminuiu por períodos mais longos. Wang e colaboradores (2015) relataram um tempo otimizado de 27,95 min, intensidade de potência de 12,56 W cm⁻² e temperatura de 66,71°C. Freitas de Oliveira e colaboradores (2016) observaram que o uso de alta temperatura diminuiu o teor de homogalacturonanos, provavelmente devido à despolimerização da cadeia de pectina. O principal efeito da concentração de ácido foi devido à influência do pH da solução de extração na solubilização da pectina e na formação de gel. A presença de uma alta concentração de íons hidrônio na solução estimulou a hidrólise da protopectina, com supressão da ionização dos grupos carboxilato. Os íons carboxilato foram convertidos em grupos ácido carboxílico, reduzindo a repulsão das moléculas de polissacarídeos, conseqüentemente promovendo a gelificação da

pectina e produzindo precipitado (Kliemann et al., 2009; Liew et al., 2014). O ácido cítrico causa baixa degradação da pectina, obtendo um produto com melhores propriedades gelificantes, conforme relatado em outros estudos, que relatam o ácido cítrico como o melhor solvente para a extração de pectina (Canteri-Schemin et al., 2005; Kliemann et al., 2009; Sandarani, 2017; Virk & Sogi, 2004).

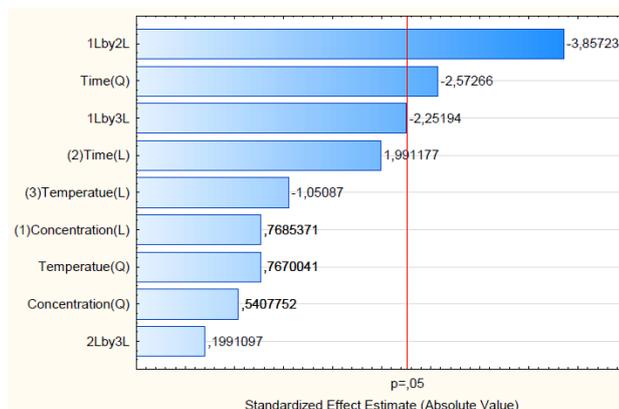


Figura 22. Gráfico de Pareto com o resultado do planejamento CCD em função do rendimento de extração.

A interação entre concentração e temperatura (1L por 3L) também pode ser considerada importante com valor F de aproximadamente 5 e valor p no limite estatístico. É possível observar sua influência no formato da superfície de resposta (Figura 23), que possui um ponto de sela. Os baixos valores de R^2 e R^2_{adj} (Tabela 16) indicaram que o modelo não forneceu um bom ajuste. Portanto, com base nas variáveis avaliadas, não houve condição ideal para a extração de pectina.

Tabela 16. Tabela ANOVA

Fator	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
(1) Concentração (L)	0,000273	1	0,000273	0,59065	0,461858
Concentração(Q)	0,000135	1	0,000135	0,29244	0,601788
(2) Tempo (L)	0,001834	1	0,001834	3,96478	0,077649
Tempo (Q)	0,003062	1	0,003062	6,61856	0,030057
(3) Temperatura (L)	0,000511	1	0,000511	1,10432	0,320717
Temperatura (Q)	0,000272	1	0,000272	0,58830	0,462724
1L by 2L	0,006883	1	0,006883	14,87821	0,003863
1L by 3L	0,002346	1	0,002346	5,07124	0,050842
2L by 3L	0,000018	1	0,000018	0,03964	0,846603
Erro	0,004163	9	0,000463		
Total	0,019263	18			

ANOVA; DV: Yield; R^2 : 0.78386; R^2_{adj} : 0.56773; 3 factors, 1 block, 19 runs, MS residual = 0.0004626

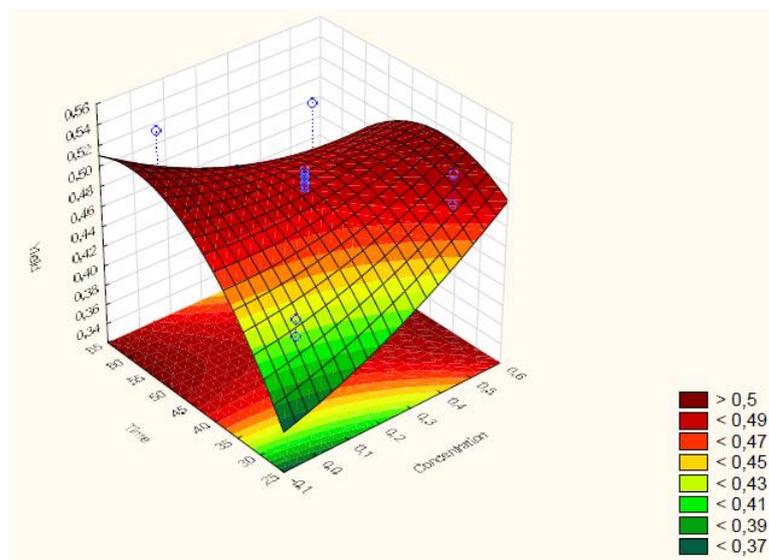


Figura 23. Superfície de Resposta gerada pelo planejamento CCD

5.3.2 FTIR e PCA

Os espectros de FTIR da pectina obtida em cada experimento a partir do planejamento CCD foram registrados para avaliar a similaridade entre eles de acordo com os grupos funcionais. A Figura 24 mostra os espectros de FTIR de todas as amostras (1-19) e padrões comerciais de pectina Pectina HDM (alto teor de metil-esterificação) e Pectina LDM (baixo teor de metil-esterificação).

Algumas das amostras apresentaram maior similaridade dos perfis espectrais, permitindo que fossem agrupados com base nessa similaridade (Figura 26). Como se esperava obter pectina com um alto teor de metil-esterificação, os espectros dos padrões comerciais de HDM e LDM de pectina foram adquiridos para fins de comparação. O PCA foi empregado para agrupar essas amostras (Figura 25). Estes resultados sugerem que em todas as condições avaliadas, não é possível obter pectina semelhante ao padrão comercial de baixo teor de metil-esterificação. Os *clusters* formados estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Clusters obtidos via PCA

Cluster	Amostras
A	6, 8, 14, e 18
B	2, 4, 5, 13, 15, e 16
C	1, 3, 9, 10, e pectina HDM
D	11,12, e 17
E	7 e 19

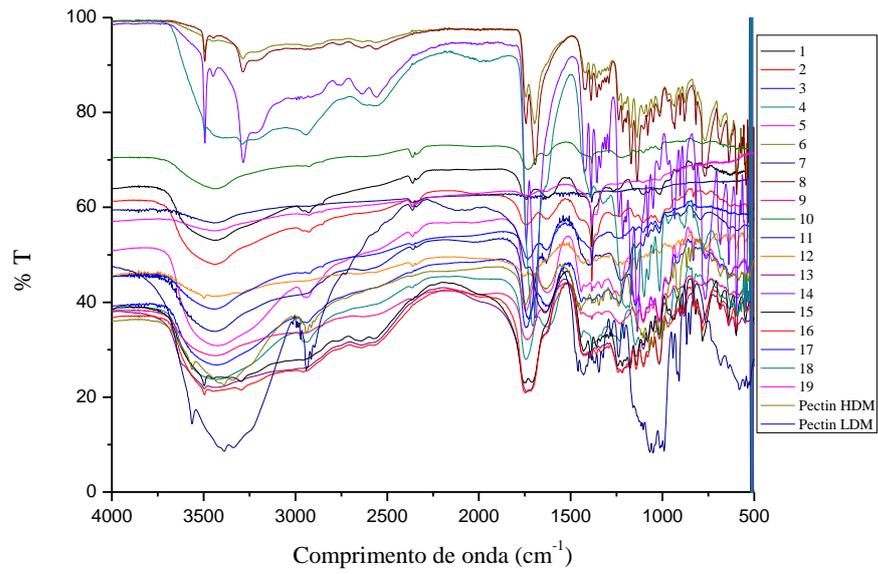


Figura 24. Espectros FTIR das pectinas comerciais de alto e baixo teor de metil-esterificação (HDM e LDM) e todas as amostras geradas pelo planejamento CCD.

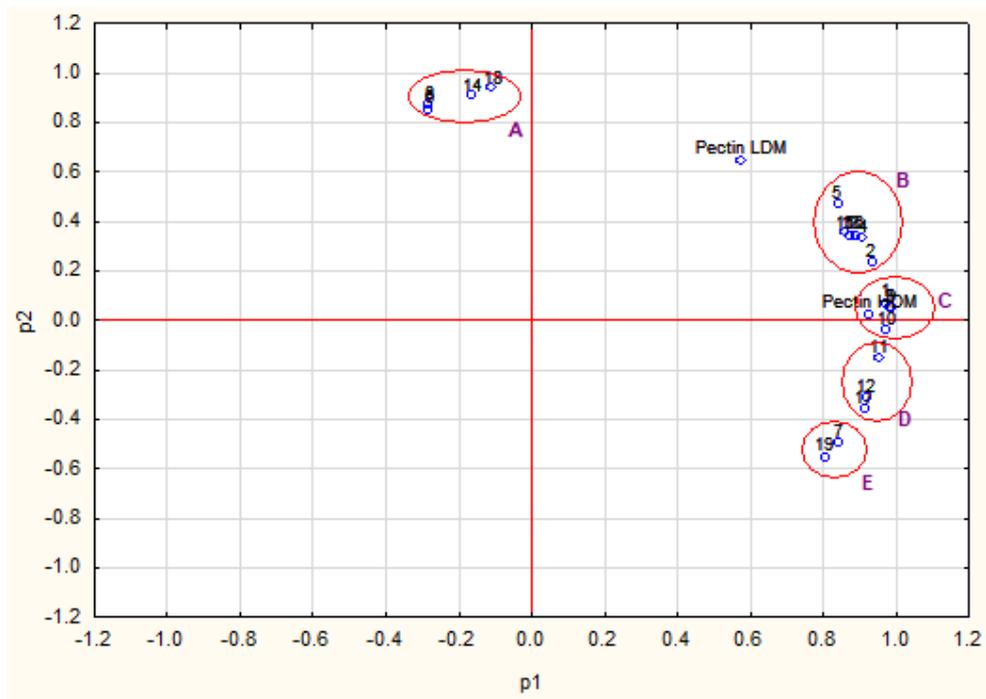


Figura 25. Análise de clusters obtida por PCA.

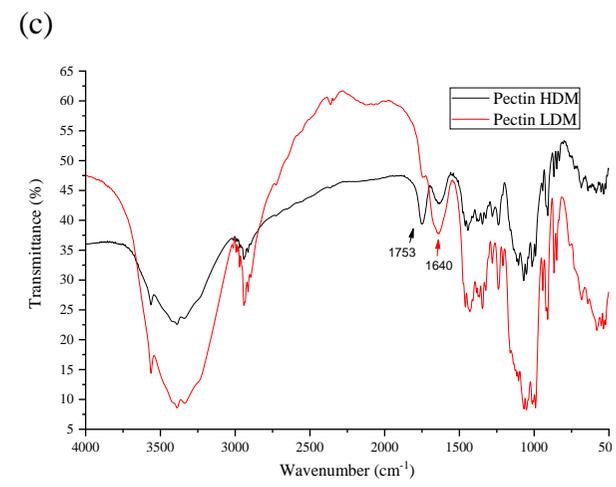
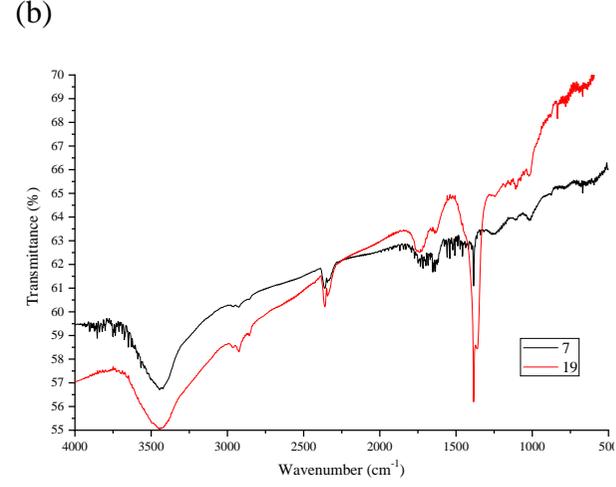
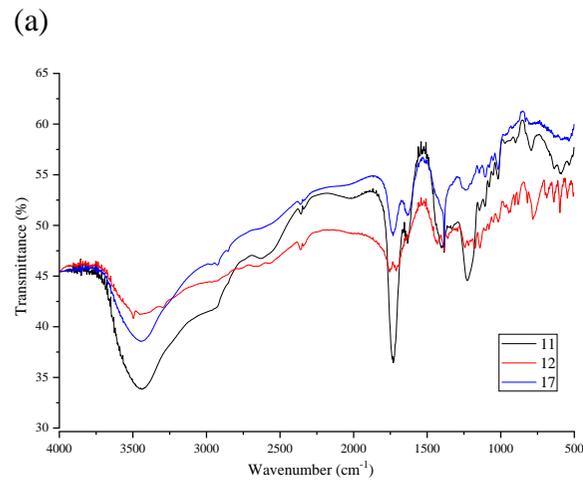
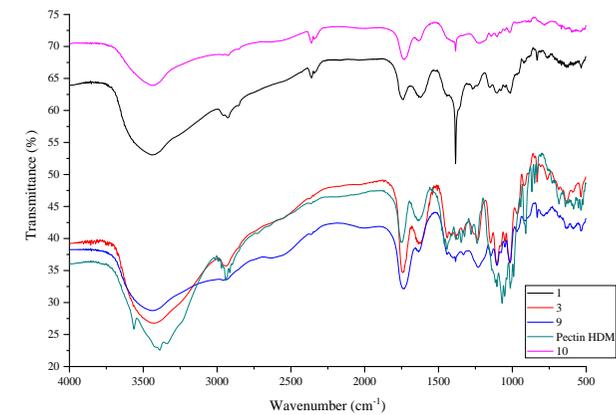
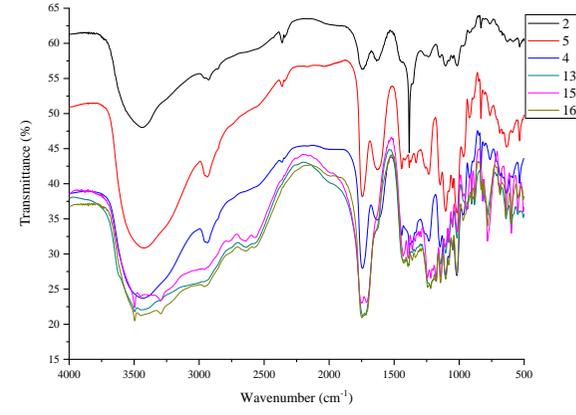
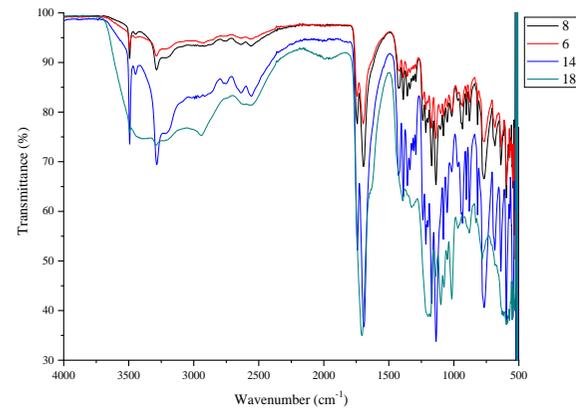


Figura 26. Espectros de FTIR das amostras que compõe o (a) Cluster A, (b) Cluster B, (c) Cluster C, (d) Cluster D, e (e) Cluster E. (f) Espectros dos padrões comerciais de pectina LDM e HDM.

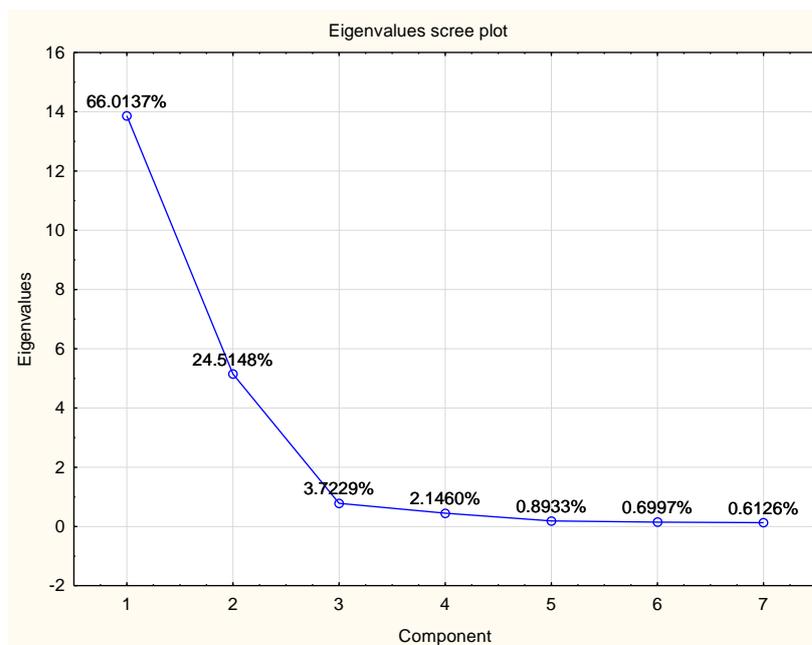


Figura 27. Gráfico de eigenvalues.

O gráfico de *eigenvalues* das componentes principais (Figura 27) mostrou que p1 e p2 foram significativas (no intervalo de confiança de 95%), com p1 e p2 apresentando os maiores efeitos, explicando cerca de 90,5% da variância dos dados. O gráfico de dispersão dos *scores* para p1 vs. p2 (Figura 25) revelou que as amostras de pectina foram agrupadas ao longo do eixo p1 e espalhadas ao longo do eixo p2. Os *scores* mostraram cinco grupos gerais, em um padrão que passou de valores positivos para negativos de p2, mas apenas o grupo A foi associado a valores negativos de p1, enquanto os outros grupos estavam localizados próximos um do outro e associados a valores positivos de p1. Essas características podem ser explicadas pelo fato de p1 ser influenciada principalmente pela região de *finger-print*, enquanto p2 é influenciada principalmente pela região de absorção de hidroxila e carbonila, que aparenta ser o principal fator responsável pela formação desses aglomerados.

5.3.3 Teor de Metil-esterificação (DM)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17, o *cluster* C (especialmente a amostra 3) apresentou perfil espectral similar ao padrão comercial de pectina HDM. Por isso, o DM da amostra 3 foi determinado e comparado ao padrão HDM. O DM calculado para a amostra foi $94 \pm 2\%$, enquanto o padrão HDM apresenta DM de 86,5%. Ambas as amostras são consideradas de alto teor de metil-esterificação haja vista que para ambas $DM > 50\%$. Esta

característica influencia diretamente em como será aplicado. Tendo em vista o uso do material como bioissorvente, o DM>50% pode influenciar na formação do gel, interferindo diretamente na interação adsorvente-adsorvato e higroscopicidade.

5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de prótons (^1H) da solução de pectina da amostra 3 é mostrado na Figura 28. A identificação completa foi difícil, devido aos diferentes confôrmeros de monossacarídeos presentes na estrutura. A região espectral de 0 a 3,6 ppm foi removida, pois não continha sinais de pectina.

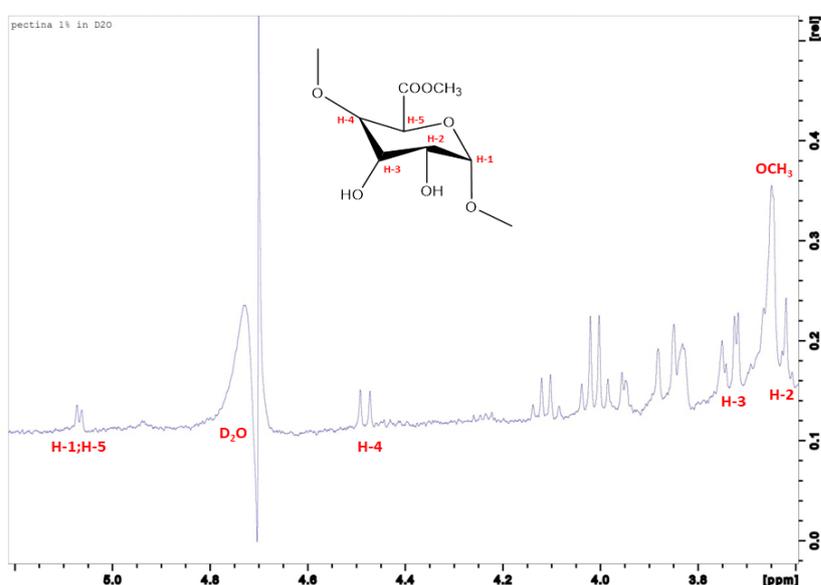


Figura 28. Espectro de prótons da pectina (amostra 3)

O espectro da amostra de pectina apresentou um sinal intenso em 3,68 ppm, atribuído aos prótons nos grupos metoxi da pectina esterificada. Os sinais em 3,62 e 3,73 ppm foram atribuídos a H-2 e H-3, respectivamente. Apesar do deslocamento dos sinais, o espectro obtido aqui foi semelhante aos perfis relatados por outros autores (Matharu et al., 2016; Rosenbohm et al., 2003; Winning et al., 2007), onde os prótons H-2 e H-3 absorvem em torno de 3,7 e 4,0 ppm, respectivamente. O próton H-4 absorve em torno de 4,4 ppm, produzindo dois sinais que podem ser levemente deslocados para valores mais baixos, dependendo do DM (Rosenbohm et al., 2003; Winning et al., 2007; Matharu et al., 2016). Os sinais para os

prótons H-1 e H-5 adjacentes aos grupos éster estão em torno de 5,0 ppm, com valores obtidos em 5,07 e 5,06 ppm, respectivamente. Andersen e colaboradores (1995) relataram que sinais mais intensos atribuídos ao H-1 são observados em 4,98 ppm para duas unidades de ácido galacturônico esterificadas, a 5,03 ppm para quatro unidades de ácido galacturônico esterificadas e a 5,10 ppm para duas unidades de ácido galacturônico livres, que correspondem aos sinais encontrados neste estudo.

5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA, DTG e DTA da decomposição térmica da pectina (amostra 3) obtidas em atmosfera de N₂ estão mostradas na Figura 29.

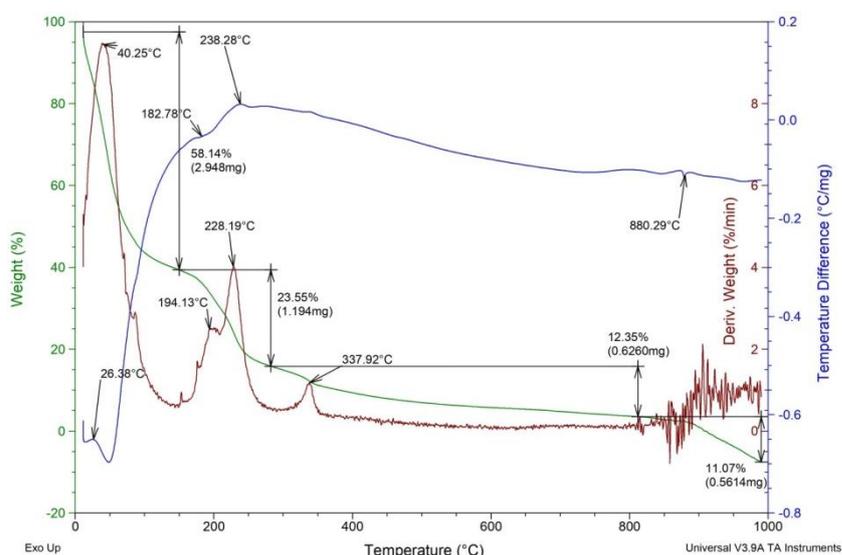


Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica da pectina (amostra 3).

A curva de TGA mostra para a amostra 3 de pectina, quatro estágios de decomposição, relacionado à perda de massa. Este mesmo perfil espectral foi observado por Matharu e colaboradores (2016) em seu trabalho. A primeira perda de massa (58,14%) foi observada entre 40-100°C, que associado à perda de água incorporada ao material. Akinalan Balik e colaboradores (2019) observaram a evaporação de água de pectina entre 75-100°C. A segunda e a terceira perda de massa (23,55 e 12,35%, respectivamente) ocorrem entre 190 e 800°C e podem ser atribuídas à decomposição pirolítica da pectina, que consiste principalmente na descarboxilação primária e secundária, rompimento de ligações e interações, e quebra da cadeia. Aburto e colaboradores (2015) relataram que esses eventos são indicações de reações

complexas na fase gasosa, como a oxidação de compostos voláteis, CO e CO₂. As ligações formadas pelos açúcares neutros são degradadas primeiro por serem menos estáveis. As unidades de ácido galacturônico são hidrolisadas posteriormente, enquanto as ligações glicosídicas são degradadas apenas em altas temperaturas. Considerando as propriedades da pectina, reações como a hidrólise ácida ou β -eliminação podem acontecer durante a degradação térmica, conforme reportado por Akinalan Balik e colaboradores (2019), que observaram a degradação secundária da pectina acima de 300°C. A partir de 800°C ocorre a volatilização das cinzas.

5.4 Funcionalização de filtro e adsorção de Hg

As amostras foram identificadas de acordo com a Tabela 18.

Tabela 18. Identificação das amostras de filtro

Tipo de recobrimento	Identificação após o tempo de exposição (dias)	
	07	30
Sem recobrimento	S/PEC-07	S/PEC-30
Pectina HDM	HDM-07	HDM-30
Pectina LDM	-	-

5.4.1 Caracterizações dos filtros

5.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma característica de hidrogeis é a formação de uma película ao secarem (THAKUR, SINGH, *et al.*, 1997). Com base nessa característica, a análise de MEV foi realizada para verificar a formação destas películas sobre a superfície do filtro. Nota-se que para a amostra PEC HDM houve de fato um recobrimento com uma película fina de pectina sobre a fibra de vidro, o que já não foi observado para a amostra PEC LDM. A Figura 30 mostra a formação de pequenos aglomerados sobre a superfície do filtro, podendo indicar que o material se difundiu pelo filtro no processo de secagem. Para sanar tal questionamento, foi realizado o MEV por retroespalhamento com aproximação de 1000x fora das regiões de aglomerado, a fim de se verificar a presença do material no interior no material, o que foi comprovado pela Figura 31. Observam-se nas imagens, pequenas quantidades do material dispersas sobre as fibras e distribuídas no interior do material. Provavelmente, durante a etapa de secagem a

pectina se difundiu pelos poros do filtro, que pode ser concluído não só pelas imagens de MEV, mas também pela rigidez que apenas esta amostra apresentou.

Tendo em vista a quantidade de Hg presente no material, não foi possível obter um MEV-EDS conclusivo devido ao limite de detecção da técnica.

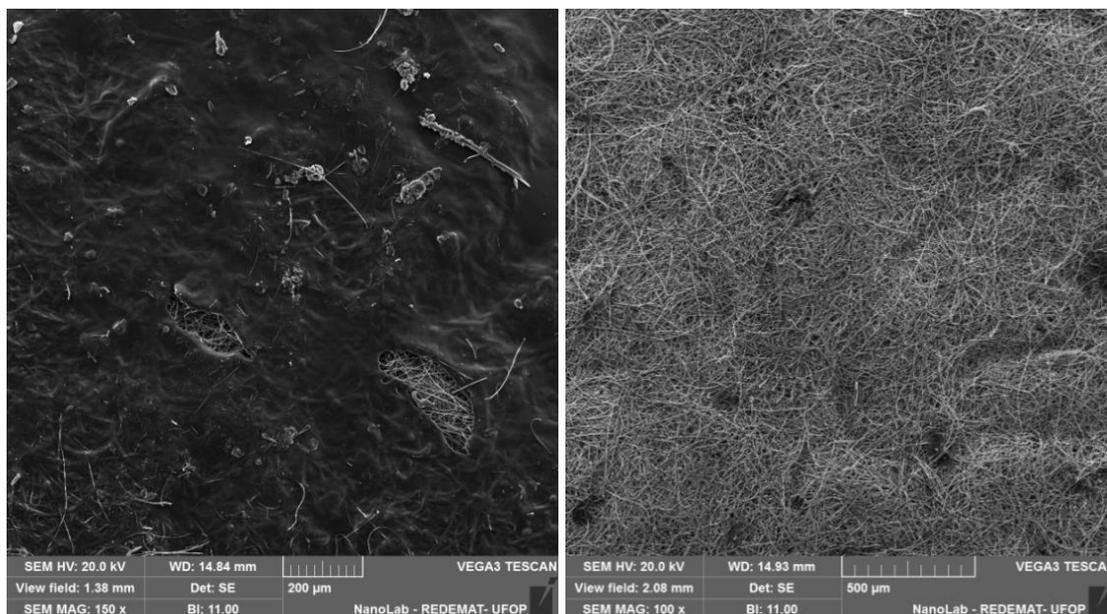


Figura 30. MEV dos filtros recobertos com pectina, À esquerda, PEC HDM, à direita PEC LDM

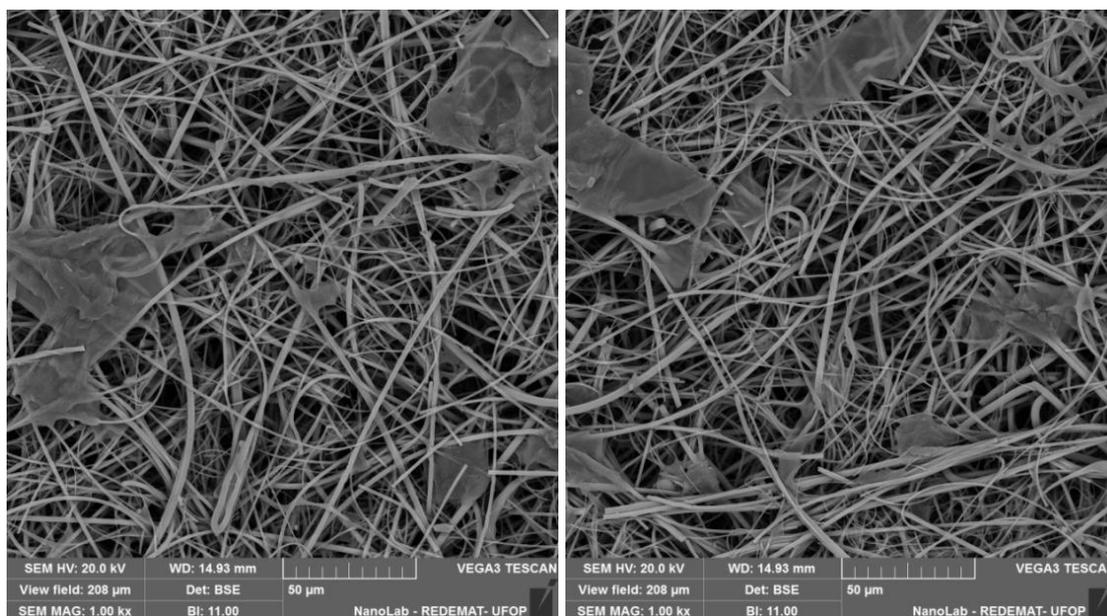
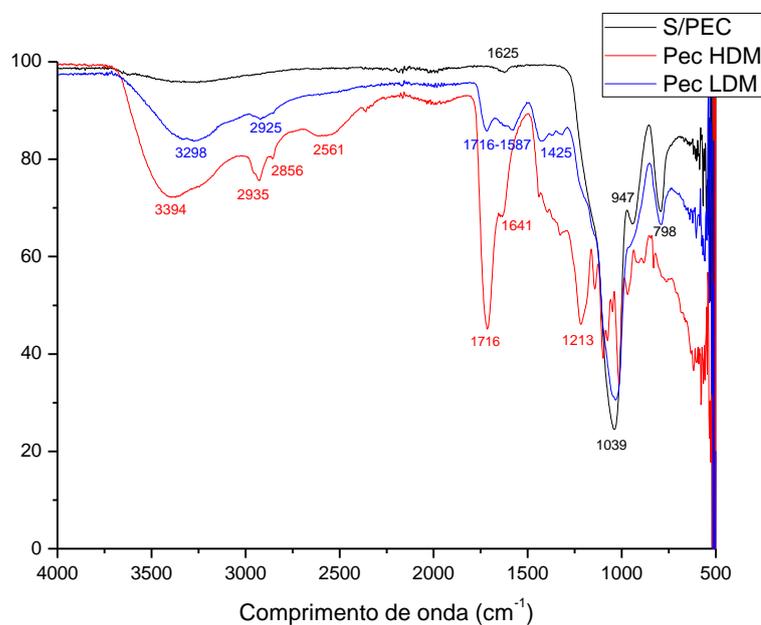


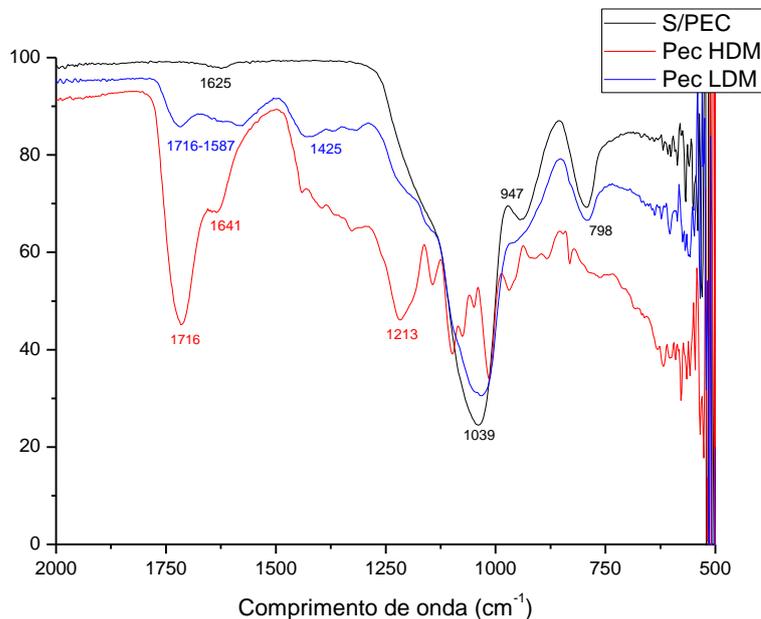
Figura 31. MEV da PEC LDM por retroespalhamento de elétrons com aproximação de 1000x

5.4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para verificar o efeito do recobrimento dos filtros, e se havia alteração espectral após a exposição ao Hg, evidenciando a interação da pectina com o metal. A Figura 32 mostra os espectros do filtro sem recobrimento e com o recobrimento.



(a)



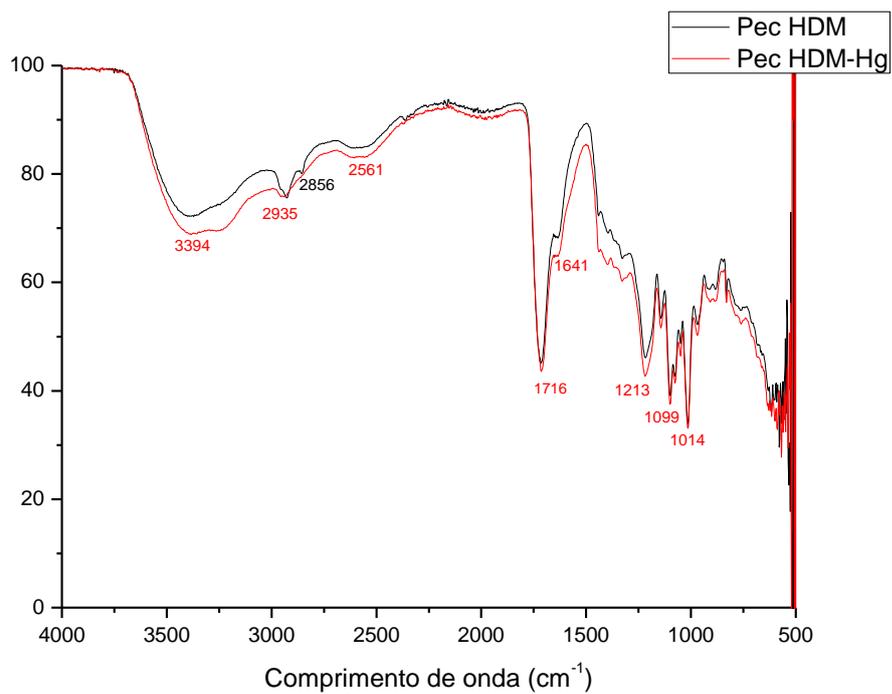
(b)

Figura 32. FTIR dos filtros (a) recobertos e não recobertos antes da exposição ao Hg e (b) Aproximação destes espectros na região de "finger-print"

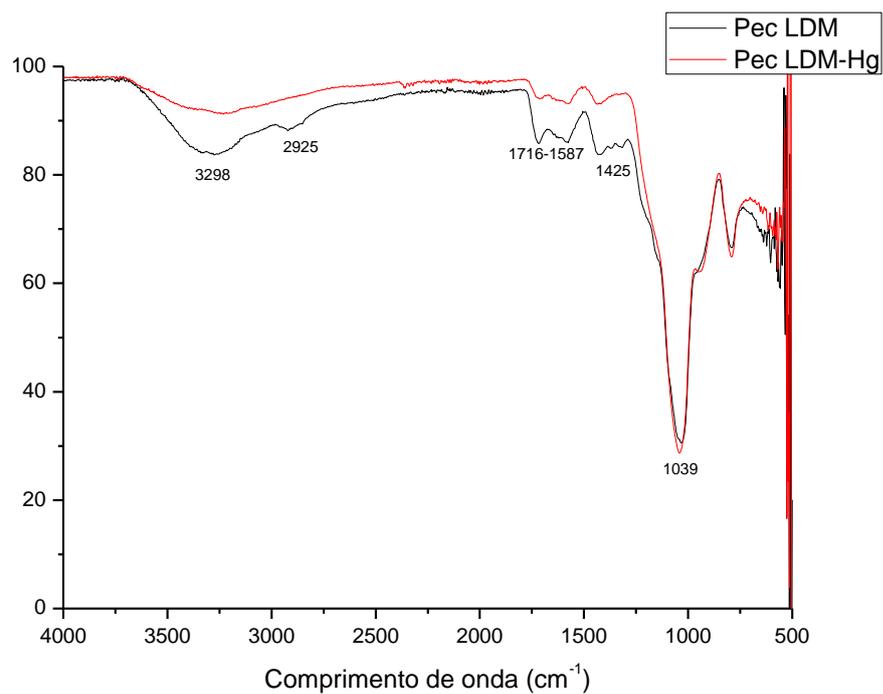
Nota-se o efeito do recobrimento, uma vez que há o surgimento de uma banda larga entre 3700 e 3000 cm^{-1} atribuída à hidroxila, bandas na região 3000-2800 cm^{-1} relacionada à absorção das ligações C-H, bandas intensas em 1715 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} relacionada aos grupos de carbonila de éster e ao íon carboxilato, respectivamente. A região abaixo de 1450 cm^{-1} é chamada de região de *finger-print*, pois é como uma impressão digital, sendo única para cada amostra, e para amostras de pectina é caracterizada por vibrações de estiramento de C-O, C-C, estruturas em anel e deformação de grupos CH_2 , característicos dos polissacarídeos, teor de homogalacturonano, vibrações C-O-C de ligações glicosídicas e etc. Conforme mostrado na Figura 33, a banda de carbonila de éster (1715 cm^{-1}) é mais intensa para a pectina HDM, em comparação com a pectina LDM, o que indica a diferença do teor de metil-esterificação das amostras (Baum et al., 2016; Szymanska-Chargot & Zdunek, 2013, Silverstein et al., 1991).

Entretanto, é visível a alteração na região de 1500-500 cm^{-1} para a amostra de pectina LDM (Figura 32b). Nota-se que a região de *finger-print* é suprimida por uma banda intensa em 1040 cm^{-1} , também aparece no espectro do filtro sem recobrimento e é relacionada ao estiramento assimétrico Si-O da sílica presente nas fibras que compõe o suporte (ZHANG, HEGAB, *et al.*, 2016). Isto corrobora com o que foi discutido em 5.4.1.1, que provavelmente, durante a etapa de secagem, a pectina se difundiu pelos poros do filtro.

Após a exposição ao Hg, ouve uma pequena alteração na intensidade dos espectros, conforme mostrado na Figura 33. Em geral, as alterações mais significativas estão nas regiões correspondentes às vibrações de hidroxila e carbonila para ambos os espectros, enquanto a amostra recoberta com pectina HDM (Figura 33a) mostra uma sutil alteração de intensidade na região de *finger-print*. Esta sutil alteração na intensidade dos espectros pode indicar a interação metal-adsorvente, visto que a interação provavelmente ocorre entre o Hg e os grupos funcionais mencionados, o que causa uma alteração na intensidade dos espectros. O fato da alteração da intensidade ser pequena também pode estar associado à quantidade de Hg adsorvida.



(a)



(b)

Figura 33. Espectros antes de depois da exposição ao Hg das amostras recobertas com (a) pectina HDM e (b) pectina LDM

5.4.2 Análise de Hg

Os resultados seguintes correspondem a um estudo preliminar de adsorção de vapor de mercúrio. O teste simula uma amostragem passiva, em que as amostras foram mantidas em atmosfera contaminada, sem fluxo de ar pelos filtros. Os resultados do estudo estão mostrados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados preliminares para adsorção de vapor de Hg..

Identificação	Concentração de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)
S/PEC-07	$3,2 \pm 0,5$
HDM-07	$12,6 \pm 1,2$
S/PEC-30	$7,1 \pm 0,5$
HDM-30	$1,09 \pm 0,04$

Nota-se que há um aumento significativo da concentração de Hg de S/PEC-07 para HDM-07, o que já não ocorre de S/PEC30 para HDM-30. Isso pode ter ocorrido devido a absorção de água pela película de pectina. Ao enviar as amostras para análise, observou-se que as amostras recobertas que ficaram em exposição ao Hg por 30 dias haviam absorvido umidade. Carvalho (2018) observou que índices pluviométricos, a umidade e a temperatura do dia de exposição do filtro podem influenciar na quantidade de mercúrio depositada, tanto para amostragem passiva quanto para amostragem ativa. No caso destas amostras, a absorção de água pela pectina pode competir com a interação do mercúrio com o material, o que justifica a redução na concentração de Hg sobre os filtros. Entretanto, as amostras recobertas que ficaram em exposição por 07 dias apresentaram aumento de aproximadamente 4 vezes na concentração de Hg em relação ao filtro sem recobrimento. Isso mostra que a pectina potencializa a adsorção do vapor de Hg.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo mostrou que a farinha da casca de maracujá não pode ser vista como um resíduo agroindustrial, mas como um subproduto passível de diversas aplicações de interesse econômico e biotecnológico. Como biossorvente, a PFPF apresentou resultados satisfatórios para a adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cr(VI).

Os estudos cinéticos indicaram que Pb(II) e Cr(VI) se ajustaram a um modelo de pseudo-segunda ordem e Cd(II) a um modelo de pseudo-primeira ordem. O estudo das isotermas de adsorção indicou que para todos os analitos o modelo de Langmuir foi mais bem ajustado, com $Q_{\max}=70,9 \pm 2,2 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II), $Q_{\max}=76,3 \pm 5,0 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $Q_{\max}=265 \pm 38 \text{ mg g}^{-1}$ para Cr(VI). Por meio da isoterma de Dubinin-Radushkevich calculou-se a energia livre média de adsorção, que indicou que os processos envolvidos na adsorção de Pb(II) e Cd(II) são influenciados majoritariamente por um fenômeno de fisissorção, o que pode estar relacionado aos baixos valores das constantes k_L . O maior valor de E para Pb(II) pode indicar $\Delta adsG^\circ$ decrescem na seguinte ordem: Cr(VI) > que este elemento estabelece uma interação mais forte com o material que o Cd(II). Levando em conta o ajuste com a isoterma de Langmuir, comparando-se os valores da constante de Langmuir (k_L), que é relacionada à energia de ligação adsorvato-adsorvente, observa-se que o valor de k_L para Pb(II) ($0,0041 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,85 \pm 0,06 \text{ L mmol}^{-1}$) é maior que o de Cd(II) ($0,0022 \pm 0,0003 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,25 \pm 0,03 \text{ L mmol}^{-1}$) e que o de Cr(VI) ($0,000070 \pm 0,000009 \text{ L mg}^{-1}$ ou $0,0036 \pm 0,0005 \text{ L mmol}^{-1}$). A aproximação do cálculo de energia livre de adsorção ($\Delta adsG^\circ$) indicou que a adsorção acontece de forma espontânea. Os valores de Cd(II) > Pb(II)

O estudo de adsorção bicomponente evidenciou o efeito sinérgico na adsorção dos íons, contribuindo especialmente no aumento da adsorção de Pb(II). Nos testes em amostras de efluentes reais observou-se que a eficiência de remoção foi de 100% para Pb (II), em torno de 30% para Cd(II) e acima de 70% para Cr(VI).

A partir do estudo de dessorção do sistema, observou-se que para eluição de Pb(II) a melhor solução foi de $\text{HNO}_3 \text{ mol L}^{-1}$, para Cd(II) foi uma mistura e para Cr(VI) apenas água deionizada, o que indica o quão fortemente ligados ao adsorvente os analitos estão, sendo Pb(II) > Cd(II) > Cr(VI), de acordo com a solução e as percentagens de dessorção, que corroboram com os resultados anteriores. Consequentemente, pode-se concluir que o processo de adsorção de Pb(II) está envolvido tanto com o fenômeno de adsorção química quanto adsorção física, sendo a fisissorção o fenômeno que mais contribui no processo sortivo, de

todos os analito estudados. Pode concluir também que o mecanismo de adsorção do Cr(VI) ocorre pela adsorção seguida da redução a Cr(III), ocasionando a geração de um material com menor toxicidade.

Além disso, a farinha é uma boa matéria prima para a extração de pectina. Os resultados obtidos pelo planejamento CCD mostraram que foi possível obter pectina de alto teor de metil-esterificação, em menor tempo e com rendimento maior que aqueles reportados na literatura com o mesmo solvente, portanto, obedecendo aos princípios de química verde. A partir das amostras geradas pelo planejamento CCD, foi possível agrupar as amostras em 5 *clusters* de acordo com os grupos funcionais identificados *via* análise de FTIR. O *cluster* C apresentou maior similaridade espectral com o padrão comercial de pectina de alto teor de metil-esterificação, em especial a amostra 3, que foi obtida por extração com ácido cítrico 0,500 mol L⁻¹, em 67°C durante 30 minutos de extração. Esta parte do trabalho foi publicada, podendo ser acessada pelo <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105921>.

A partir da amostra obtida, foi realizada a funcionalização de filtros de vidro para avaliar a adsorção de vapor de mercúrio, simulando uma amostragem passiva em atmosfera contaminada por mercúrio. Pelos testes preliminares foi possível observar uma melhora na retenção de mercúrio, porém o processo é prejudicado devido à higroscopicidade da pectina. As caracterizações indicaram a eficiência do recobrimento dos filtros com a pectina HDM.

Diante dos resultados obtidos, torna-se notório o potencial apresentado pela casca do maracujá e também da pectina. Como biossorvente, a PFPF apresentou resultados satisfatórios, como matéria prima para extração de pectina, juntamente com a metodologia utilizada, demonstrou resultados melhores que os reportados na literatura e em concordância com os princípios de química verde, e, por fim, a pectina apresentou potencial para ser utilizada na funcionalização de filtros para adsorção de vapor de mercúrio. Ao longo da execução do trabalho foi possível identificar inúmeras possibilidades de aplicação dos materiais em estudo, sendo a aplicação dos filtros funcionalizados um dos resultados mais promissores, o que inspira pesquisas vindouras e a continuação desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S. H. et al. Biosorption of Heavy Metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, 3, n. 4, 2014. 74-102.

ABURTO, J. et al. Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 112, 2015. 94-104.

ADETUNJI, L. R. et al. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. **Food Hydrocolloids**, 62, 2017. 239-250.

AI, L. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. **Journal of Hazardous Materials**, n. 198, 2011. 282-290.

AKINALAN BALIK, B. et al. Preparation and Characterization of Electrospun Pectin-Based Films and Their Application in Sustainable Aroma Barrier Multilayer Packaging. **Applied Sciences**, 9, n. 23, 2019. 5136.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, n. 39, p. 301–312, 2009. ISSN 10.1039/b918763b.

ANDERSEN, A. K.; LARSEN, B.; GRASDALEN, H. Sequential structure by ¹H NMR as a direct assay for pectinesterase activity. **Carbohydrate Research**, 273, n. 1, 1995. 93-98.

ANDRADE, M. F.; MORAES, L. R. S. Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público. **Ambiente & Sociedade**, 16, n. 2, 2013. 63-80.

ATSDR. Environmental Health and Medicine Education: Chromium Toxicity. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, 2013. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=10&po=4>>. Acesso em: 20 Março 2020.

BALARIA, A.; SCHIEWER, S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin. **Separation and Purification Technology**, 63, 2008. 577-581.

BARROS, H. L. C. **QUÍMICA INORGÂNICA: Uma Introdução**. Belo Horizonte: [s.n.], 1992. ISBN 85-7041-051-4.

BAUM, A. et al. Prediction of Pectin Yield and Quality by FTIR and Carbohydrate Microarray Analysis. **Food and Bioprocess Technology**, 10, n. 1, 2016. 143–154.

BERNHOF, R. A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. **Environmental and Public Health**, 2012, 2012. 1-10.

BOCHEK, A. M.; ZABIVALOVA, N. M.; PETROPAVLOVSKII, G. A. Determination of the Esterification Degree of Polygalacturonic Acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 74, n. 5, 2001. 796-799.

BRASIL. Decreto nº 9.470. **Convenção de Minamata sobre Mercúrio**, Brasília, 14 Agosto 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 491. **Dispõe sobre a qualidade do ar**, 19 Novembro 2018.

BROWN, T. L. et al. **QUÍMICA: A ciência central**. Tradução de Eloiza Lopes; Tiago Jonas e Sônia M Yamamoto. 13ª edição. ed. [S.l.]: Pearson Education do Brasil, 2016. ISBN 978-85-430-0565-2.

BUTLER, G.; COPP, J. L. The thermal decomposition of lead dioxide in air. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, 145, 1956. 725.

CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate Research**, 344, n. 14, 2009. 1879–1900.

CANTERI, M. H. G. et al. Pectin: from raw material to the final product. **Polímeros**, 22, 2012. 149-157.

CANTERI-SCHEMIN, M. H. et al. Extraction of pectin from apple pomace. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 48, n. 2, 2005. 259–266.

CARGILL. Cargill confirma a instalação de mais uma fábrica no Brasil, 2019. Disponível em: <<https://www.confectioneryproduction.com/news/26356/cargill-set-to-break-ground-on-brazilian-pectin-production-plant/>>. Acesso em: 19 Novembro 2019.

CARVALHO, P. H. **Avaliação do índice de mercúrio e silício em material particulado no distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto-MG**. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2018.

CEM. Digestion of US EPA 3051a (Solid Sample) - MARS 6. **MARS 6 Method Notes: Environmental & Regulatory**, 2020. Disponível em: <http://cem.com/media/contenttype/media/literature/MetNote_MARS6_US_EPA_3051a_Solid_Sample_.pdf>. Acesso em: 11 Fevereiro 2020.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. **Cádmio e seus compostos**, São Paulo, p. 1-3, 24 Abril 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/05/C%C3%A1dmio.pdf>>. Acesso em: 16 Março 2020.

CHAVAN, U. D.; KADAM, S. S. **Handbook of fruit science and technology: production, composition, storage, and processing**. 445-454. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

CHEMAT, F. et al. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics sonochemistry**, 34, 2017. 540-560.

CONAMA. **Resolução Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento**. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. [S.l.]. 2011.

DA ROCHA, A. F. **Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?** Universidade do Porto. Porto. 2009.

DIRETORIA DE GESTÃO DE RESÍDUOS E GERÊNCIA DE ÁREAS CONTAMINADAS. **INVENTÁRIO DE ÁREAS CONTAMINADAS ESTADO DE MINAS GERAIS: 2017**. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte, p. 1-23. 2017.

EMBRAPA. Maracujá. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/maracuja>>. Acesso em: 7 fevereiro 2019.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Environmental Topics: Chemicals and Toxics Topics**, 2020. Disponível em: <<https://www.epa.gov/environmental-topics/chemicals-and-toxics-topics>>. Acesso em: 16 Fevereiro 2020.

FAHIM, R. B.; KOLTA, G. A. Thermal Decomposition of Hydrated Cadmium Oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, 74, n. 12, 1970. 2502–2507. .

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 162, 2009. 616–645.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. OS RISCOS DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL AO CÁDMIO. **Revista Eletrônica Sistema e Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194-199, 2014. ISSN DOI: 10.7177/sg.2014.v9.n2.a3.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 156, n. 1, 2010. 2–10.
- FREITAS DE OLIVEIRA, C. et al. Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound. **Food Science and Technology**, 71, 2016. 110-115.
- GEROLA, G. P. et al. Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead(II) Ion Biosorbent. **Water Air Soil Pollut**, 224, 2013. 1-11.
- GILES, C. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, 786, 1960. 3973-3993.
- HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, 277, 2019. 646-648.
- IARC. **Cadmium and cadmium compounds**. International Agency for Research on Cancer. [S.l.], p. 121-145. 2018.
- IGAM. **Encarte especial: Qualidade das águas do Rio Doce 4 anos após o rompimento da Barragem de Fundão (2015-2019)**. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Belo Horizonte, p. 34-46,68-77. 2020.
- IMRAN, M. et al. Biosorption of Pb(II) from contaminated water onto Moringa oleifera biomass: kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Phytoremediation**, 21, n. 8, 2019. 777-789.
- JECFA. Pectins. **Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**, 2001.
- KHOTIMCHENKO, M. Equilibrium Studies of Sorption of lead(II) Ions by Different Pectin Compounds. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. 693-699.
- KIRTIL, E. et al. Effect of pectin methyl esterase (PME) and CaCl₂ infusion on the cell integrity of fresh-cut and frozen-thawed mangoes: An NMR relaxometry study. **Food Research International**, 2014, 66. 409-416.
- KLIEMANN, E. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá-amarelo (Passiflora edulis flavicarpa)**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 11-66. 2006.

- KLIEMANN, E. et al. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. **International Journal of Food Science & Technology**, 44, n. 3, 2009. 476–483.
- KOUBALA, B. B. et al. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, 22, n. 7, 2008. 1345-1351.
- KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). **Food Science and Technology**, 43, n. 7, 2010. 1026–1031.
- KUMAR, P. S. et al. THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDIES OF CADMIUM ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO RICE HUSK. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 27, n. 02, 2010. 347 - 355.
- KUMAR, S. et al. Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cr(VI) on raw and chemically modified *Datura stramonium* fruit. **Environmental Monitoring and Assessment volume**, 192, n. 248, 2020. 1-24.
- LAGERGREN, S. Y. D. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24, 1898. 1-39.
- LAUS, R. **Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epiclorigrina/trifosfato**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 1-124. 2011.
- LIEW, S. Q.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Extraction and Characterization of Pectin from Passion Fruit Peels. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, 2, 2014. 231–236.
- LINDINO, C. A. et al. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, 9, n. 2, 2014. 213-223.
- LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **J. Chem.Eng. Data**, 54, 2009. 1981–1985.
- LIU, Y.; LIU, Y.-H. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, 61, n. 3, 2008. 229–242.

MACHROUHI, A. et al. Heavy metals biosorption by *Thapsia transtagana* stems powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Moroccan Journal of Chemistry**, 7, n. 1, 2019. 98-110.

MARTINS, C. B.; GUIMARÃES, A. C. L.; PONTES, M. A. N. **Estudo tecnológico e caracterização física, físico-química e química do maracujá (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) e seus subprodutos**. Centro de Ciências Agrárias. Fortaleza, p. 23. 1985.

MATHARU, A. S. et al. Acid-free microwave-assisted hydrothermal extraction of pectin and porous cellulose from mango peel waste – towards a zero waste mango biorefinery. **Green Chemistr**, 18, n. 19, 2016. 5280–5287.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. COMPOSTOS DE MERCÚRIO. REVISÃO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO, TRATAMENTO E DESCARTE. **Química Nova**, 23, n. 4, 2000. 487-494.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**, 05 Maio 2008.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa COPAM nº 166. **Estabelece os Valores de Referência de Qualidade dos Solos**, 29 Junho 2011.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA. Norma Regulamentadora nº 15. **Atividades e operações insalubres**, 05 Outubro 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA Nº 2.914. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**, 12 Dezembro 2011.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Contaminantes Químicos, 2020. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos>>. Acesso em: 03 Janeiro 2020.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária– RDC Nº 42. **Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**, 29 Agosto 2031.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 344. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências.** , 25 Março 2004.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas,** 28 Dezembro 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.,** 13 Maio 2011.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Amalysis of Experiments.** 8^a. ed. Tempe: John Wiley and Sons, Inc., 2013. 530-539 p. ISBN 978-1118-14692-7.

MOREIRA, F. Efeitos Toxicológicos dos Metais Cádmio e Chumbo sobre a Saúde Humana e Ambiental. **Inmetro:** Palestras, 2014. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Efeitos-toxicol%C3%B3gicos-dos-metais-c%C3%A1dmio-e-chumbo_Dra-Maria-de-F%C3%A1tima.pdf>. Acesso em: 16 Março 2020.

OLIVEIRA, H. Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity. **Journal of Botany**, 2012, 2012. 1-6.

OLIVEIRA, J. L. **EMPREGO DA FOLHA E DE MATERIAL EXTRAÍDO DA FOLHA DE ORA-PRO-NÓBIS (PERESKIA ACULEATA MILLER) NA REMOÇÃO DE ÍONS Cd²⁺ E Pb²⁺ DE SOLUÇÕES AQUOSAS.** Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, p. 10-91. 2019.

PAKADE, V. E.; NTULI, T. D.; OFOMAJA, A. E. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder. **Applied Water Science**, 7, 2017. 3015–3030.

PEREIRA, D. M. **PERDAS ECOSSISTÊMICAS:** Mariana atingida pela ruptura da barragem de Fundão da Samarco/Vale/BHP Billiton. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, v. 1 e 2, 2019. 43-50 p. ISBN ISBN:978-65-00-00485-4.

- PEREIRA, P. H. F. et al. Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, 88, 2016. 373–379.
- PINHEIRO, E. R. et al. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**, 99, 2008. 5561–5566.
- PRAKASH MARAN, J. et al. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. **Carbohydrate Polymers**, 97, 2013. 703–709.
- RAHIMI-NASARABADI, M. et al. Preparation of nanosized chromium carbonate and chromium oxide green pigment through direct carbonation and precursor thermal decomposition. **Journal of Molecular Liquid**, 2016, 2016. 814-820.
- RAHIMZADEH, M. R. et al. Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian Journal of Internal Medicine**, 8, n. 3, 2017. 135-145.
- RAMOS, A. M. **Determinação de metais em águas de abastecimento público: um estudo de caso, município de Ouro Preto**. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2016.
- RIDLEY, B. L.; O'NEILL, M. A.; MOHNEN, D. Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. **Phytochemistry**, n. 57, p. 929–967, 2001.
- ROSENBOHM, C. et al. Chemically methylated and reduced pectins: preparation, characterisation by ¹H NMR spectroscopy, enzymatic degradation, and gelling properties. **Carbohydrate Research**, 338, n. 7, 2003.
- SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, 254, n. 23-34, 2010. 2959-2972.
- SANDARANI, M. D. J. C. A Review: Different Extraction Techniques of Pectin. **Journal of Pharmacognosy & Natural Products**, 3, 27 novembro 2017. 1-5.
- SANTOS, E. E. et al. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FTIR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification. **Food Hydrocolloids**, 2020.
- SANTOS, E. E. et al. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FTIR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification. **Food Hydrocolloids**, n. 107, 2020. 1-9.

- SCHILLING, A.; LEONHARDT, C. Pectina. **CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS**, 1999. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prfruta/geleia/prfpecti.htm>>. Acesso em: 02 Junho 2020.
- SEBRAE. Cultivo e mercado do maracujá. **Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas**, 2019. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/cultivo-e-mercado-do-maracuja/>>. Acesso em: 07 fevereiro 2019.
- SEIXAS, F. L. et al. Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) by microwave-induced heating. **Food Hydrocolloids**, 38, 2014. 186-192.
- SESLIJA, S. et al. Physico-chemical evaluation of hydrophobically modified pectin derivatives: Step toward application. **International Journal of Biological Macromolecules**, 113, 2018. 924–932.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Infrared spectroscopy. In: _____ **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: JohnWiley & Sons, Inc, v. 5, 1991. p. 91–164.
- SOARES, A. R. **Desenvolvimento de métodos para determinação de chumbo e níquel em produtos cosméticos e cabelo por GF AAS**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 1-140. 2012. (<http://hdl.handle.net/1843/SFSA-92ATHZ>).
- SOARES, L. C. **Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante Mercúrio Elementar e Mercúrio (II)**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 1-27. 2015.
- SZYMANSKA-CHARGOT, M.; ZDUNEK, A. Use of FT-IR Spectra and PCA to the Bulk Characterization of Cell Wall Residues of Fruits and Vegetables Along a Fraction Process. **Food biophysics**, 8, n. 1, 2013. 29-42.
- TEODORO, F. S. et al. Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part I: Removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from monocomponent spiked aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, 483, 2016. 185–200.
- THAKUR, B. R. et al. Chemistry and uses of pectin — A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 37, 1997. 47-73.

TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **Trends in Analytical Chemistry**, 71, 2015. 100-109.

ULLMANN, S.; KLEIN, D. Maracujá. **A Feira**, janeiro 2002. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/maracuja>>. Acesso em: 12 fevereiro 2019.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. **Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics**. New York: CRC Press, 2008. ISBN 978-1-4200-5947-2.

VIEIRA, J. C. **Desenvolvimento de Métodos de Extração de Mercúrio em Vegetais e Avaliação da contaminação no Distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto, MG**. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2017.

VIRK, B. S.; SOGI, D. S. Extraction and Characterization of Pectin from Apple (*Malus Pumila*. Cv Amri) Peel Waste. **International Journal of Food Properties**, 7, n. 3, 2004. 693–703.

WANG, W. et al. Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. **Food Chemistry**, n. 178, 2015. 106-114.

WHO. EXPOSURE TO CADMIUM: A MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN. **International Programme on Chemical Safety: Cadmium**, p. 1-6, 2019. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf?ua=1>>. Acesso em: 19 Março 2020.

WHO. World Health Organization. **Lead poisoning and health**, 23 Agosto 2019. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>>. Acesso em: 16 Fevereiro 2020.

WHO. International Programme on Chemical Safety. **Ten chemicals of major public health concern**, 2020. Disponível em: <https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/>. Acesso em: 22 Março 2020.

WINNING, H. et al. Quantification of the degree of blockiness in pectins using ¹H NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Hydrocolloids**, 21, n. 2, 2007. 256–266.

WORKMAN JR., J. J. et al. Review of Chemometrics Applied to Spectroscopy:1985-95, Part I. **Applied Spectroscopy Reviews**, 31, n. 1-2, 1996. 73-124.

XU, Y. et al. Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel.. **Journal of Food Engineering**, 126, 2014. 72-81.

ZERAIK, M. L. et al. Maracujá: um alimento funcional? **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 20, 2010. 459-471.

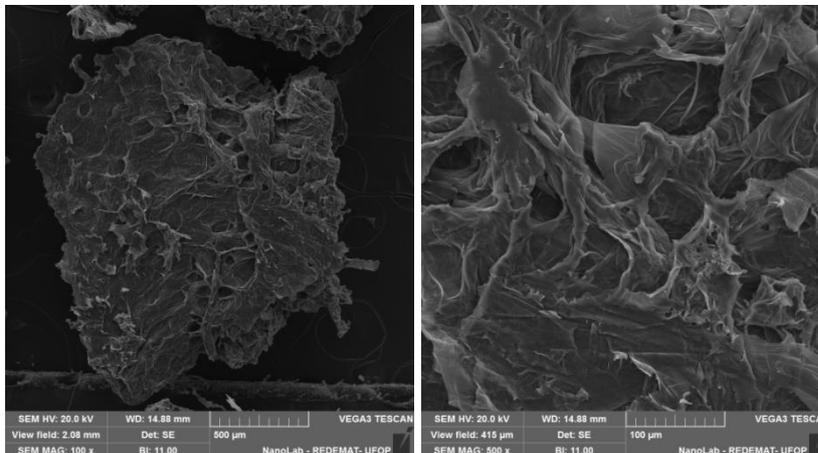
ZHANG, D. et al. Immobilization of cellulase on a silica gel substrate modified using a 3-APTES self-assembled monolayer. **SpringerPlus**, 5, n. 48, 2016. 1-20.

APÊNDICES

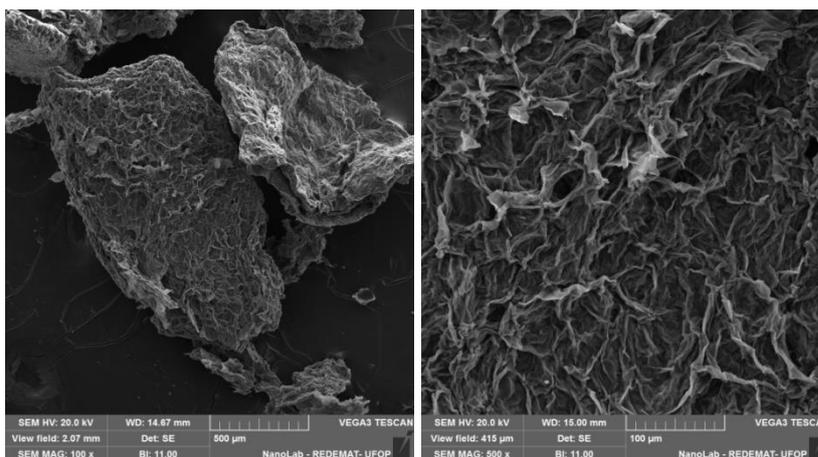
Apêndice I

MEV da PFPF após adsorção

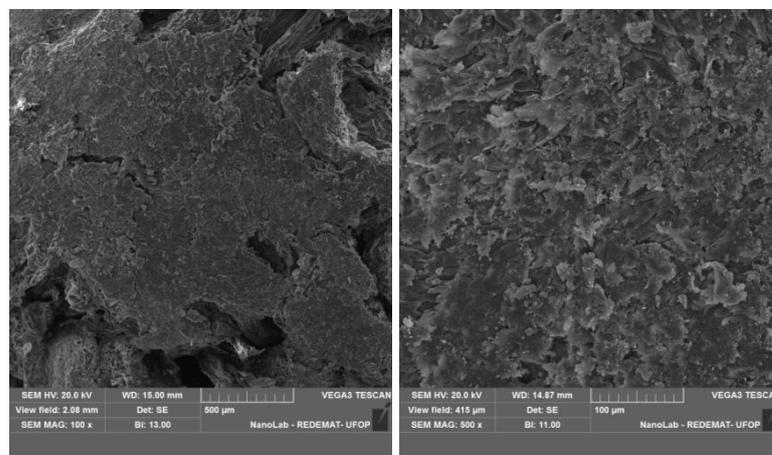
Cádmio



Chumbo



Cromo



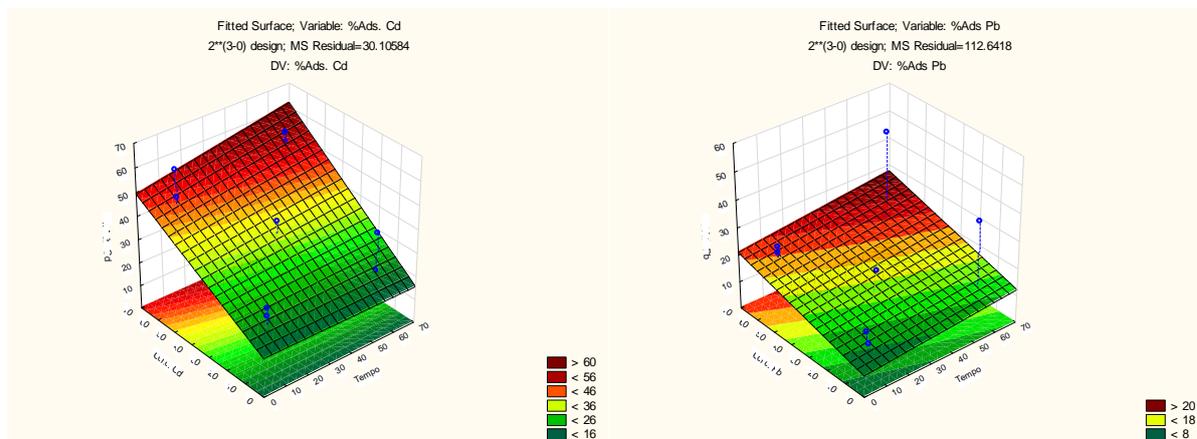
Apêndice II

Valores de ajustes de isoterma de Langmuir e Freundlich deste e outros trabalhos.

Adsorvente	Adsorvato	Langmuir			Freundlich			Referências
		Q_{\max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	N	R^2	
Farinha da casca de maracujá	Pb(II)	70,9	0,0041	0,995	0,76	1,53	0,941	Este trabalho
	Cd(II)	76,3	0,0022	0,989	0,51	1,23	0,966	
	Cr(VI)	265	0,007	0,987	0,036	0,81	0,961	
Casca de arroz	Cd(II)	21,28	2,94	0,919	11,32	4,184	0,995	(KUMAR, RAMAKRISHNAN, <i>et al.</i> , 2010)
Esonja vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>)	Cd(II)	18,45	0,06	0,914	1,086	1,221	0,984	(LINDINO, MARCINIAK, <i>et al.</i> , 2014)
Figueira-brava (<i>Datura stramonium</i>) <i>in natura</i>	Cr(VI)	84,75	0,02	0,999	12,752	3,137	0,964	(KUMAR, SHAHNAZ, <i>et al.</i> , 2020)
Hastes de <i>Thapsia transtagana</i>	Cd(II)	35,35	0,038	0,984	5,09	2,73	0,938	(MACHROUHI, FARNANE, <i>et al.</i> , 2019)
Farinha da casca do maracujá não modificada	Pb(II)	85,68	0,0038	0,992	1,317	1,983	0,985	(GEROLA, BOAS, <i>et al.</i> , 2013)
Pó de casca de noz de macadâmia	Cr(VI)	45,23	0,235	0,986	13,86	4,02	0,813	(PAKADE, NTULI e OFOMAJA, 2017)
Moringa	Pb(II)	14,12	0,078	0,94	1,558	2,1	0,995	(IMRAN, ANWAR, <i>et al.</i> , 2019)

Apêndice III

Superfície de resposta do planejamento 2^3 para adsorção bicomponente para Cd (esquerda) e Pb (direita).



Apêndice IV

Tabela ANOVA para planejamento 2^3 para adsorção de Cd e Pb, respectivamente.

Fator	SS	GL	MS	F	p
(1) Tempo	71,360	1	71,360	2,15706	0,169924
(2) Conc. Cd	3167,157	1	3167,157	95,73613	0,000001
(3) Conc. Pb	624,292	1	624,292	18,87096	0,001167
1 by 2	47,990	1	47,990	1,45064	0,253701
1 by 3	3,413	1	3,413	0,10318	0,754073
2 by 3	0,038	1	0,038	0,00114	0,973675
Erro	363,904	11	33,082		
Total SS	4278,154	17			

$R^2: 0,91494$; $R^2\text{-adj}: 0,86854$, MS Residual: 33,082

Fator	SS	GL	MS	F	p
(1) Tempo	62,213	1	62,2127	0,530394	0,481658
(2) Conc. Cd	35,750	1	35,7504	0,304790	0,591935
(3) Conc. Pb	413,275	1	413,2750	3,523373	0,087268
1 by 2	12,691	1	12,6914	0,108200	0,748380
1 by 3	1,410	1	1,4102	0,012022	0,914665
2 by 3	274,869	1	274,8688	2,343392	0,154053
Erro	1290,248	11	117,2953		
Total SS	2090,457	17			

$R^2: 0,38279$; $R^2\text{-adj}: 0,04613$, MS Residual: 117,2953

Apêndice V

Tabela ANOVA para ajuste dos modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico para planejamento SLD aplicado para estudo de dessorção de Pb, Cd e Cr, respectivamente.

Modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SS	GL	MS	SS	GL	MS				
Linear	4205,478	2	2102,730	480,969	17	28,292	74,322	0,0000	0,897	0,885
Quadrático	361,506	3	120,502	119,464	14	8,533	14,122	0,0002	0,975	0,965
Cúbico especial	20,154	1	20,154	99,210	13	7,640	2,638	0,1283	0,979	0,969
Cúbico	37,381	2	18,691	61,929	11	5,630	3,320	0,0745	0,987	0,977
Total ajustado	4686,448	19	246,655							

Var: %Des. Pb

Modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SS	GL	MS	SS	GL	MS				
Linear	7494,58	2	3747,289	10267,60	17	603,977	6,204	0,0095	0,422	0,354
Quadrático	7246,13	3	2415,376	3021,48	14	215,820	11,192	0,0005	0,830	0,769
Cúbico especial	483,74	1	483,742	2537,73	13	195,210	2,478	0,1395	0,857	0,791
Cúbico	1901,80	2	950,902	635,93	11	57,882	16,448	0,0005	0,964	0,938
Total ajustado	17762,18	19	934,852							

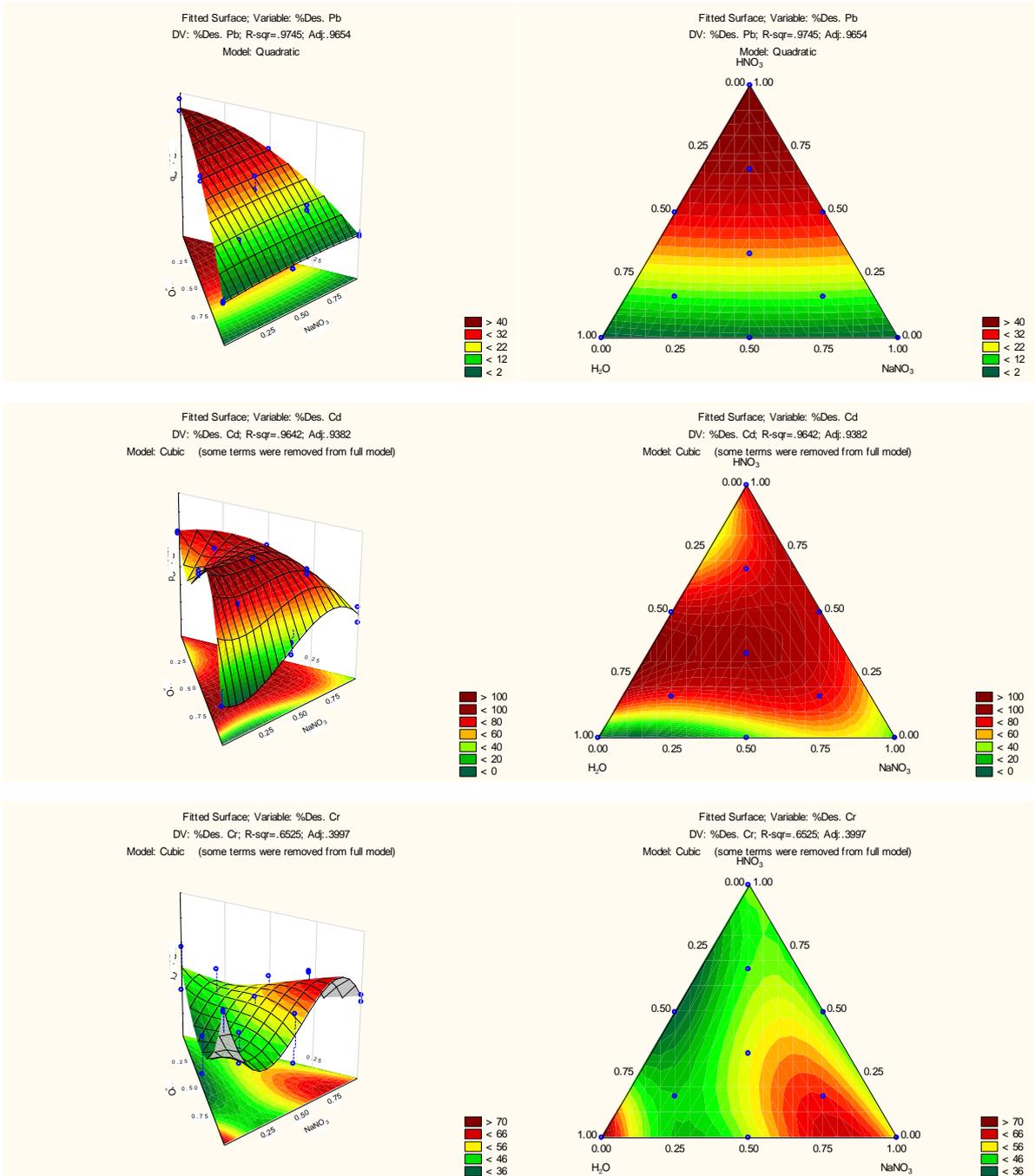
Var: %Des. Cd

Modelo	Efeito			Erro			F	p	R ²	R ² ajustado
	SS	GL	MS	SS	GL	MS				
Linear	446,799	2	223,340	2580,227	17	151,778	1,472	0,257	0,148	0,047
Quadrático	898,084	3	299,361	1682,143	14	120,153	2,492	0,103	0,444	0,246
Cúbico especial	265,665	1	265,665	1416,478	13	108,960	2,438	0,142	0,532	0,316
Cúbico	364,457	2	182,229	1052,021	11	95,638	1,905	0,195	0,652	0,400
Total ajustado	3027,026	19	159,317							

Var: %Des. Cr

Apêndice VI

Superfície de resposta para os modelos ajustados para planejamento SLD aplicado para dessorção de Pb, Cd e Cr, respectivamente.



ANEXOS

Anexo I

Produção brasileira de maracujá em 2017.

Estados	Área Colhida (ha)	Produção (t)	Rendimento (t/ha)
Bahia	16.283	170.910	10,50
Ceará	5.497	94.816	17,25
Santa Catarina	2.195	46.152	21,03
São Paulo	1.774	30.387	17,13
Rio Grande do Norte	2.551	29.182	11,44
Espírito Santo	1.307	25.575	19,57
Amazonas	1.304	24.563	18,84
Paraná	1.154	20.430	17,70
Minas Gerais	1.488	19.100	12,84
Alagoas	1.075	17.750	16,51
Pará	1.127	11.213	9,95
Pernambuco	861	10.713	12,44
Paraíba	887	8.419	9,49
Rio de Janeiro	456	6.418	14,07
Sergipe	670	5.571	8,31
Mato Grosso	346	5.460	15,78
Rio Grande do Sul	293	5.447	18,59
Distrito Federal	150	5.190	34,60
Roraima	554	4.899	8,84
Goiás	324	4.645	14,34
Rondônia	416	4.561	10,96
Acre	110	925	8,41
Amapá	130	875	6,73
Mato Grosso do Sul	62	622	10,03
Piauí	23	392	17,04
Tocantins	32	255	7,97
Maranhão	21	128	6,10
BRASIL	41.090	554.598	13,50

Fonte: (EMBRAPA, 2019)

Anexo II

Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.

Categorias	Limite máximo (mg kg⁻¹)
Chumbo Óleos e Gorduras comestíveis de origem vegetal e ou animal (incluindo margarina), Açúcares, Balas, Caramelos e similares incluindo Goma de mascar, Frutas frescas, excluídas as de bagos e pequenas, Cogumelos (exceto os do gênero <i>Agaricus</i> , <i>Pleurotus</i> e <i>Lentinula</i> ou <i>Lentinus</i>), Hortaliças frutos, Hortaliças Frutos com folhas em bainha, Hortaliças do gênero <i>Brassica</i> excluídas as de folhas soltas, Raízes e tubérculos, Hastes Jovens e Pecíolos, Hortaliças leguminosas, Sorvetes de leite ou creme, Creme de leite, Carnes de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, derivados crus, congelados ou refrigerados, embutidos e empanados crus, Ovos e produtos de ovos.	0,10
Mel, Cogumelos do gênero <i>Agaricus</i> , <i>Pleurotus</i> e <i>Lentinula</i> ou <i>Lentinus</i> , Hortaliças de folha (incluídas as <i>Brassicaceae</i> de folhas soltas) e ervas aromáticas frescas, Peixes crus, congelados ou refrigerados.	0,30
Pasta de cacau, Café torrado em grãos e pó, Concentrados de tomate, Azeitonas de mesa, Miúdos comestíveis exceto fígado e rins, Fígado de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, Rins de bovinos, ovinos, suínos, caprinos, Crustáceos.	0,50
Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau, Cereais e produtos de e a base de cereais, Bebidas alcoólicas fermentadas e fermento-destiladas, exceto vinho, Compostas, geléias, marmeladas e outros doces a base de frutas e hortaliças, Frutas frescas de bagos e pequenas, Arroz e seus derivados exceto óleo, Legumes (sementes secas das leguminosas) exceto soja, Soja em grãos, Leite condensado e doce de leite.	0,20
Chocolates e produtos a base de cacau com mais de 40 % de cacau, Queijos.	0,40
Bebidas alcoólicas (excluídos os sucos), Sucos e néctares de frutas, Sorvetes de água saborizados.	0,05
Vinho	0,15 mg L ⁻¹
Chá, erva mate, e outros vegetais para infusão.	0,60
Castanhas, incluindo nozes, pistachios, avelãs, macadâmia e amêndoas.	0,80
Café solúvel em pó ou granulado, Moluscos cefalópodos.	1,0

Gelos comestíveis.	0,01
Sorvetes a base de fruta.	0,07
Leite fluído pronto para o consumo e produtos lácteos sem adição, sem diluir nem concentrar.	0,02
Sal para consumo humano.	2,00
Moluscos bivalvos.	1,50
Cádmio	
Mel, Cereais e produtos de e a base de cereais, excluídos trigo, arroz e seus produtos derivados e óleos, Hortaliças leguminosas, Legumes (sementes secas das legumiosas) exceto soja, Raízes e tubérculos, Hastes jovens e pecíolos, Café torrado em grãos e pó, Leite condensado e doce de leite.	0,10
Pasta de cacau, Chocolates e produtos a base de cacau com mais de 40 % de cacau.	0,30
Soja em grãos, Trigo e seus derivados exceto óleo, Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau, Hortaliças de folha (incluídas as Brassicas de folhas soltas) e ervas aromáticas frescas, Cogumelos do gênero Agaricus, Pleurotus e Lentinula ou Lentinus, Café solúvel em pó ou granulado, Creme de leite.	0,20
Arroz e seus derivados exceto óleo, Chá, erva mate, e outros vegetais para infusão.	0,40
Vinho	0,01 mg L ⁻¹
Bebidas analcoólicas (excluídos os sucos), Bebidas alcoólicas fermentadas e fermento-destiladas, exceto vinho.	0,02
Sucos e néctares de frutas, Peixes crus, congelados ou refrigerados, Hortaliças do gênero Brassica excluídas as de folhas soltas, Hortaliças Frutos com folhas em bainha, Hortaliças Frutos da família Cucurbitaceae, Hortaliças de fruto, distintas da família Curcubitácea, Cogumelos (exceto os do gênero Agaricus, Pleurotus e Lentinula ou Lentinus), Frutas frescas, excluídas as de bagos e pequenas, Frutas frescas de bagos e pequenas, Gelos comestíveis, Sorvetes de leite ou creme, Sorvetes a base de frutas, Leite fluído e produtos lácteos sem adição, sem diluir nem concentrar, Carnes de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, derivados crus, congelados ou refrigerados, embutidos e empanados crus.	0,05
Sorvetes de água saborizados.	0,01
Rins de bovinos, ovinos, suínos, caprinos.	1,00

Queijos, Sal para consumo humano, Fígado de bovinos, ovinos, suínos, caprinos e aves de curral, crustáceos.	0,50
Moluscos cefalópodos e bivalvos	2,00
Mercúrio	
Peixes, exceto predadores, Moluscos cefalópodos e bivalvos, Crustáceos.	0,50
Peixes predadores	1,00

Anexo III

Classificação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras.

Poluente	NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO (em unidade de material seco)			
	Águas doces		Águas salobras	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Cádmio	0,6	3,5	1,2	9,6
Chumbo	35	91,3	46,7	218
Cromo	37,3	90	81	370
Mercúrio	0,17	0,486	0,15	0,71

Anexo IV

Equações e constantes de formação de hidroxocomplexos de Cd e Pb,



Anexo V

Diagramas de distribuição de espécies de Cd(II), Pb(II) e Cr(VI).

