



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KARLA BEATRIZ OLIVEIRA DA SILVA

**Avaliação Eletroquímica da Afinidade entre a *Opuntia ficus indica* e Metais
Pesados (Cádmio, Chumbo, Mercúrio e o Níquel)**

Recife
2021

KARLA BEATRIZ OLIVEIRA DA SILVA

Avaliação Eletroquímica da Afinidade entre a *Opuntia ficus indica* e Metais Pesados (Cádmio, Chumbo, Mercúrio e o Níquel)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química.

Orientadora: Prof^a Madalena Carneiro da Cunha Areias
Coorientador: Dr. Rogério Tavares Ribeiro

Recife
2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

S586a Silva, Karla Beatriz Oliveira da
Avaliação eletroquímica da afinidade entre a *opuntia ficus indica* e metais pesados (cádmio, chumbo, mercúrio e o níquel) / Karla Beatriz Oliveira da Silva. – 2021.
75 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Madalena Carneiro da Cunha Areias.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2021.
Inclui referências.

1. Físico-química. 2. Metais pesados. 4. Cactos. I. Areias, Madalena Carneiro da Cunha (orientadora). II. Título.

541.3 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2022-03

KARLA BEATRIZ OLIVEIRA DA SILVA

Avaliação Eletroquímica da Afinidade entre a *Opuntia ficus indica* e Metais Pesados
(Cádmio, Chumbo, Mercúrio e o Níquel)

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em Química.
Área de concentração: Físico-química

Aprovada em: 29/10/2021

BANCA EXAMINADORA

Profa. Madalena Carneiro da Cunha Areias (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Vagner Bezerra dos Santos
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eudésio Oliveira Vilar
Universidade Federal de Campina Grande

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família, em especial aos meus pais, que sempre me apoiam.

Aos amigos que fiz, dentro e fora do meio acadêmico, que estão comigo até hoje, me acompanhando e me dando apoio, principalmente nesses tempos pandêmicos, vocês foram um sopro de alívio com as brigas e brincadeiras virtuais.

Ao Prof Licarion Neto, que sempre esteve disponível e disposto a ajudar e em pouco tempo me auxiliou muito na área estatística, me dando todo suporte para realização de um planejamento fatorial neste trabalho.

Ao meu coorientador Rogério, que se tornou um amigo ao longo desses oito anos, por me ensinar a minha base na eletroquímica e pela amizade, que já foi difícil e conturbada, mas hoje é tranquila e estável. Obrigada por sua paciência e compreensão no trabalho e de nada por minha paciência e compreensão na amizade.

À minha orientadora Prof^a. Madalena Areias, que me ensinou a minha base da eletroanalítica e esteve sempre disponível em momentos de sufoco, com sua paciência, calma e histórias engraçadas procurando contornar os problemas e me acalmar ao mesmo tempo. Obrigada pela confiança cedida.

Por fim ao Departamento de Química Fundamental – UFPE e ao CNPq pelo espaço e fomento cedido para realização deste trabalho, respectivamente.

RESUMO

Com o intuito de utilizar biopolímeros naturais e biodegradáveis no tratamento de águas contaminadas, foi estudado o emprego de cacto (*Opuntia ficus indica*) na extração de metais pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+}) do meio aquoso. Para isso foi obtido o extrato desse cacto, que foi caracterizado por FTIR, TGA e EDS. A análise da afinidade entre a *Opuntia* e os metais foi realizada por meio de técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e de redissolução anódica, que nos forneceram parâmetros como a corrente de pico anódica e a carga envolvida nos processos, permitindo estimar da quantidade de metal removida quando estão isolados ou em conjunto no mesmo meio. Também foram avaliados o tempo de contato entre o extrato da *Opuntia* e a solução metálica, a concentração do extrato e o pH da solução por meio de um planejamento fatorial de modelo quadrático 2^3 , onde utilizamos como parâmetro a corrente de pico anódica do voltamograma cíclico. Como principais resultados foi observado que o extrato da *Opuntia* suporta temperaturas próximas 600 °C, pois a partir da análise termogravimétrica foi visto que nesta temperatura 37% do extrato não se degradou. Já na análise do EDS observou-se a presença de traços de Pb^{2+} e Cd^{2+} no extrato, após duas horas de imersão na solução metálica. Em relação as técnicas eletroquímicas, por voltametria cíclica foi observado a formação de complexo entre o extrato e os metais, por meio do deslocamento dos picos redox. E por redissolução anódica foi estimado, a partir da análise da carga, que a *Opuntia* remove 48%, 23%, 25% e 93% do Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} quando estão isolados, respectivamente, e 26%, 22% e 52% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, e um aumento de 12% para o Hg^{2+} quando estão em conjunto no mesmo meio, ambos os sistemas foram avaliados após uma hora de contato com o extrato e solução contendo 1 mmol L⁻¹ dos íons em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Já utilizando a corrente de pico anódica a remoção foi equivalente à 91%, 99% e 33% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente, porém em relação ao Ni^{2+} não foi possível quantificar devido ausência de picos característicos deste metal. Nesta análise foi utilizado o tempo de contato de duas horas e a concentração dos metais foi de 10⁻⁵ mol L⁻¹. Quanto ao planejamento foi observado que o tempo de contato e a concentração da *Opuntia* são mais efetivos na remoção dos metais.

Palavras-chave: *opuntia ficus indica*; cactos; metais pesados; voltametria cíclica; voltametria de redissolução anódica.

ABSTRACT

In order to use natural and biodegradable biopolymers in the treatment of contaminated water, the use of cactus (*Opuntia ficus indica*) in the extraction of heavy metals (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Ni^{2+}) from the medium was studied. aqueous. For this, the extract of this cactus was created, which was modified by FTIR, TGA and EDS. The analysis of the affinity between *Opuntia* and the metals was performed using electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry and anodic stripping, which provided us with parameters such as the anodic peak current and the charge involved in the processes, allowing us to estimate the amount of metal removed when they are isolated or together in the same environment. The contact time between the *Opuntia* extract and the metallic solution, the concentration of the extract and the pH of the solution were also evaluated through a factorial planning of a quadratic model 2^3 , where we used the anodic peak current of the cyclic voltammogram as a parameter. As main results, it was observed that the *Opuntia* extract supports temperatures close to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, as from the thermogravimetric analysis it was seen that 37% of the extract did not degrade at this temperature. In the EDS analysis, the presence of traces of Pb^{2+} and Cd^{2+} was observed in the extract, after two hours of immersion in the metallic solution. Regarding the electrochemical techniques, by cyclic voltammetry it was observed the formation of a complex between the extract and the metals, through the displacement of the redox peaks. And by anodic stripping it was estimated, from the load analysis, that *Opuntia* removes 48%, 23%, 25% and 93% of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Ni^{2+} when isolated, respectively, and 26%, 22% and 52% for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} , respectively, and a 12% increase for Hg^{2+} when together in the same medium, both systems were evaluated after one hour of contact with the extract and solution containing 1 mmol L^{-1} of the ions in 0.1 mol L^{-1} of HCl. Using the anodic peak current, the removal was equivalent to 91%, 99% and 33% for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} , respectively, but in relation to Ni^{2+} it was not possible to quantify due to the absence of characteristic peaks of this metal. In this analysis, the contact time of two hours was used and the concentration of metals was $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. As for planning, it was observed that the contact time and concentration of *Opuntia* are more effective in removing metals.

Keywords: *opuntia ficus indica*; cacti; heavy metals; cyclic voltammetry; anodic stripping voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Infraestrutura da Estação de Tratamento de Água da COMPESA (Sistema de Pirapama).	21
Figura 2 -	Estrutura química da quitosana.	23
Figura 3 -	Estrutura química da celulose.	23
Figura 4 -	Moringa Oleifera	24
Figura 5 -	<i>Opuntia ficus indica</i>	24
Figura 6 -	Mecanismo da ação coagulante da <i>Opuntia ficus indica</i> proposto por Miller et al, 2008, onde o poluente é representado por P.	25
Figura 7 -	Limpeza do eletrodo de carbono vítreo.	30
Figura 8 -	Esquema das etapas do método de extração do cacto <i>Opuntia ficus indica</i> .	31
Figura 9 -	Esquema das etapas seguidas na avaliação da afinidade do extrato da <i>Opuntia ficus indica</i> com os íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{+2} , Hg^{2+} , Cu^{+2} e Zn^{+2} .	32
Figura 10 -	Esquematização do estudo, por meio da voltametria de redissolução anódica dos íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{+2} e Hg^{2+} em solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl na ausência do extrato.	34
Figura 11 -	Esquematização do estudo, por meio da voltametria de redissolução anódica dos íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{+2} e Hg^{2+} em solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl na presença de 5 mg do extrato.	35
Figura 12 -	Fluxograma das técnicas eletroquímicas, concentração das soluções metálicas, metais e extratos usados.	36
Figura 13 -	Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo	39

em solução 1 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$ em 0,1 mol L⁻¹ KCl, à temperatura ambiente.

Figura 14 - Voltamograma cíclico da ativação eletroquímica do **39** eletrodo de carbono vítreo em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO_3 .

Figura 15 - Superfície do eletrodo de carbono vítreo após a **40** ativação eletroquímica em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO_3 .

Figura 16 - Espectro de Infravermelho do extrato da *Opuntia* **41** *ficus indica*.

Figura 17 - Curva termogravimétrica do extrato da *Opuntia* **42** *ficus indica*.

Figura 18 - Espectro da energia dispersiva para o extrato da **43** *Opuntia* *ficus indica*, (a) na ausência e (b) na presença do extrato.

Figura 19 - Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) **44** Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Hg^{2+} , (d) Ni^{2+} (e) Zn^{2+} e (f) Cu^{2+} em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.

Figura 20 - Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) **46** Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Hg^{2+} e (d) Ni^{2+} em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Vermelho: 1 mmol L⁻¹; azul: 2 mmol L⁻¹; rosa: 3 mmol L⁻¹; verde: 4 mmol L⁻¹ e preto: ausência de metais.

Figura 21 - Voltamograma cíclico de solução contendo 1 mmol **47** L⁻¹ dos diferentes metais em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Azul: Cd^{2+} ; vermelho: Pb^{2+} , rosa: Ni^{2+} ; verde: Hg^{2+} e preto: ausência de metais.

Figura 22 - Voltamogramas de redissolução anódico dos íons **49** metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com $T_{\text{dep}} =$

600 s. (a) Pb^{+2} ($E_{\text{dep}} = -0,9$ V), (b) Cd^{+2} ($E_{\text{dep}} = -1,1$ V), (c) Hg^{+2} ($E_{\text{dep}} = -0,8$ V) e (d) Ni^{+2} ($E_{\text{dep}} = -1,3$ V). Vermelho: 10^{-3} mmol L⁻¹; azul: 10^{-5} mmol L⁻¹; rosa: 10^{-7} mmol L⁻¹ e 10^{-5} mmol L⁻¹ (para o Ni^{2+}); verde: 10^{-9} mmol L⁻¹ e preto: ausência de metais.

Figura 23 -

Relação entre a carga obtida pela VRA e o 52 logaritmo da concentração dos íons metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl. (a) Pb^{+2} : 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} e 10^{-9} mol L⁻¹; (b) Cd^{+2} : 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} e 10^{-9} mol L⁻¹ e (c) Hg^{+2} : 10^{-3} , 10^{-5} e 10^{-7} mol L⁻¹. A linha pontilhada em vermelho refere-se a corrente obtida na ausência de metais em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl.

Figura 24 -

Voltamograma anódico de redissolução de 1 mmol 54 L⁻¹ de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} e Ni^{2+} em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com v igual a 0,01 Vs⁻¹ com potencial de deposição de -1,3 V e tempo deposição igual à (a) 60 s e (b) 600 s e, respectivamente. Vermelho: Presença e preto: ausência dos metais.

Figura 25 -

Voltamograma de redissolução anódica, em função 54 do tempo, dos íons metálicos (1 mol L⁻¹) em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com v igual a 0,01 Vs⁻¹, potencial de deposição de -1,3 V e tempo deposição de 600 s. Preto: Pb^{+2} ; vermelho: Cd^{+2} ; azul: Hg^{+2} e rosa: Ni^{+2} . Todos na ausência de PA.

Figura 26 -

Carga extraída do voltamograma de redissolução 55 anódica dos íons metálicos (1 mol L⁻¹) em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com v igual a 0,01 Vs⁻¹, potencial de deposição de -1,3 V e tempo deposição 600 s. (a) Pb^{+2} ; (b): Cd^{+2} ; (c) Hg^{+2} e (d) Ni^{+2} . t = 0 h (na ausência do extrato de PA) e t = 1, 2, 3, 4 e 5 h (na presença de 1 mg mL⁻¹ PA).

- Figura 27 -** Voltamograma de redissolução anódica, em função **57** do tempo, dos íons metálicos (1 mol L^{-1}) em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com v igual a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e tempo deposição de 60 s , na ausência de PA.
- Figura 28 -** Variação da carga extraída do voltamograma de **58** redissolução anódica dos íons metálicos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com v igual a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e tempo deposição 60 s . (a) Pb^{+2} ; (b): Cd^{+2} ; (c) Hg^{+2} e (d) Ni^{+2} . $t = 0 \text{ h}$ (na ausência do extrato de PA) e $t = 1, 2, 3, 4 \text{ e } 5 \text{ h}$ (na presença de 1 mg mL^{-1} PA).
- Figura 29 -** Voltamogramas de redissolução anódico dos íons **59** metálicos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com $T_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$. (a) Pb^{+2} ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), (b) Cd^{+2} ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), (c) Hg^{+2} ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e (d) Ni^{+2} ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.
- Figura 30 -** Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) **62** Pb^{2+} , (b) Cd^{+2} , (c) Hg^{+2} e (d) Ni^{+2} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl pH 5. Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.
- Figura 31 -** Gráfico de Pareto para o Pb^{2+} . Onde A: [PA]; B:pH e **63** C: TC.
- Figura 32 -** Gráfico de Pareto para o Cd^{+2} . Onde A: [PA]; B:pH e **63** C: TC.
- Figura 33 -** Gráfico de Pareto para o Hg^{2+} . Onde A: [PA]; B:pH e **64** C: TC.
- Figura 34 -** Diagrama de Pourbaix para as fases sólidas do Hg, **64** em contato com soluções de Cl^- e SO_4^{2-} .

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valor máximo das concentrações do cádmio, chumbo, mercúrio e do níquel estabelecido pelo CONAMA N° 357/2005.	20
Tabela 2 -	Janela de potencial analisada por voltametria cíclica para cada metal estudado.	32
Tabela 3 -	Janela de potencial analisada por voltametria cíclica para cada metal estudado.	33
Tabela 4 -	Janela de potencial e potencial de deposição analisado por meio da voltametria de redissolução anódica para cada metal estudado.	34
Tabela 5 -	Experimentos do planejamento fatorial 2^3 realizados para o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} .	37
Tabela 6 -	Quantidade de carga extraída do voltamograma de redissolução anódica do Pb^{2+} e Cd^{2+} quanto em contato por 5 e 24 horas com o extrato de PA.	56
Tabela 7 -	Porcentagem do metal extraída pelo extrato da <i>Opuntia ficus indica</i> em termos de número de mol para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Área do Eletrodo
C	Concentração do Analito
C_f	Concentração Final
C_i	Concentração Inicial
D	Coeficiente de Difusão
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
E_{dep}	Potencial de Deposição
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E_p	Potencial de Pico
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
I_p	Corrente de Pico
I_{Pa}	Corrente de Pico Anódico
n	Número de Elétrons
N	Número de Mol
N_f	Número de Mol Final
N_i	Número de Mol Inicial
PA	Extrato da Palma
Q	Carga
s	Segundos
T	Temperatura
TC	Tempo de Contato cacto-metal
t_{dep}	Tempo de Deposição
v	Velocidade de Varredura
VC	Voltametria Cíclica
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
VRA	Voltametria de Redissolução Anódica
ΔE	Diferença de Potencial entre o Pico Anódico e Catódico
[PA]	Concentração do Extrato da Palma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	TIPOS DE CONTAMINANTES	17
2.1.1	Metais pesados presentes no meio ambiente	18
2.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA	20
2.3	COAGULANTES NATURAIS	21
2.3.1	Polímeros naturais como removedores de poluentes da água	22
2.3.2	Mecanismo de ação da <i>Opuntia ficus indica</i>	25
2.4	TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS NA DETECÇÃO DOS METAIS	26
3	OBJETIVOS	28
3.1	GERAL	28
3.2	ESPECÍFICOS	28
4	METODOLOGIA	29
4.1	COMPOSTOS QUÍMICOS	29
4.2	MATERIAIS, SOFTWARE E EQUIPAMENTOS	29
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4.3.1	Limpeza, caracterização e ativação do eletrodo	29
4.3.2	Métodos de extração do cacto	30
4.3.3	Teste de afinidade metal-extrato	31
4.3.4	Detecção dos metais na ausência e presença do extrato	33
4.3.5	Planejamento fatorial 2³ com repetição no ponto central	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO E ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO	38
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA OPUNTIA	40
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS METAIS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA AUSÊNCIA DO EXTRATO	44
5.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS METAIS APÓS A ADIÇÃO DO EXTRATO	53
5.5	PLANEJAMENTO FATORIAL QUADRÁTICO 23 COM REPETIÇÃO NO PONTO CENTRAL	60
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66

6.1	PERSPECTIVAS	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

O aumento acelerado da população humana e a expansão de sistemas urbanos têm como principal consequência o desgaste do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos, que vêm sendo afetados com a alta taxa de esgotos industriais e domésticos, lixos e compostos orgânicos lançados nos mares e rios. Outro fator que contribui para deterioração hídrica é a dificuldade na manutenção e implementação de normas referentes a qualidade da água, como por exemplo, decisões sobre os tipos de instalações sanitárias adequadas e como podem ser financiadas e mantidas a longo prazo. Estes problemas, por sua vez, estão sendo contornados nos países desenvolvidos, por meio do tratamento de cerca de 70% das águas residuais urbanas e industriais que produzem. Além disso, para cada dólar gasto com saneamento, foi estimado um retorno de 5,5 dólares para a sociedade (CONNOR et al., 2017).

Em contrapartida, nos países que apresentam renda baixa e média baixa apenas 8% e 28%, respectivamente, das águas residuais recebem algum tipo de tratamento. “Essa proporção extremamente baixa de tratamento de águas residuais nesses países revelam uma necessidade urgente de se implementar soluções de baixo custo e opções seguras para o reuso da água” alerta o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017 (CONNOR et al., 2017).

O tratamento das águas residuais para torná-las aptas ao reuso geralmente ocorre nas Estações de Tratamento de Água (ETA) por meio dos métodos convencionais que envolvem diversos processos como coagulação, floculação, decantação e filtração (JIANG, 2015; ROSSINI; GARRIDO; GALLUZZO, 1999). Entretanto, em alguns países de baixa renda, a implementação de uma ETA pode ser um método inviável, devido ao alto custo atrelado ao processo e a necessidade de um ampla área disponível (FERNANDEZ; SOARES; NUNES, 2015; SCHARDONG et al., 2017). Nesse contexto, houve um aumento no interesse por estudos que desenvolvam métodos alternativos no tratamento da água, integrando uma maior facilidade de aplicação, menor custo agregado e redução da quantidade de rejeitos gerados. Dentro desta classificação destacam-se os biopolímeros que tem ação coagulante e floculante no tratamento da água e são biodegradáveis, reduzindo o impacto ambiental. Além disso possuem uma alta capacidade

adsorvente, facilitando a adsorção de contaminantes presentes na água (DONNER et al., 2019; LIU et al., 2020; ZIA; HARTLAND; MUCALO, 2020).

Dentre os poluentes presentes na água, destacamos os metais que podem causar altos danos à saúde humana e ao meio ambiente se encontrados em concentrações acima da permitida pelos órgãos regulamentadores de cada região. No Brasil as concentrações limites são regulamentadas pelo CONAMA e são $0,001\text{ mg L}^{-1}$; $0,01\text{ mg L}^{-1}$; $0,05\text{ mg L}^{-1}$; $0,009\text{ mg L}^{-1}$; $0,0002\text{ mg L}^{-1}$; $0,025\text{ mg L}^{-1}$; $0,01\text{ mg L}^{-1}$ para o cádmio, chumbo, cobalto, cobre, mercúrio, níquel e prata, respectivamente. Estes poluentes geralmente são ingeridos por meio da água ou do consumo de peixes contaminados e podem causar disfunções no sistema nervoso, aumentar a incidência de câncer ou até mesmo causar a morte, devido ao efeito acumulativo e aos baixos níveis tolerados dentro dos organismos vivos (ISA et al., 2015; MOHOD; DHOTE, 2013). Eles são comumente encontrados em regiões próximas de fábricas e indústrias, mas também podem estar presentes em regiões distantes devido a movimentação das massas de ar (“Agência Nacional de Água e Saneamento Básico”, 2015).

Estudos vêm mostrando que a remoção ou a redução das concentrações desses metais presentes na água também podem ocorrer por meio da utilização de alguns biopolímeros, como por exemplo, quitosana, algas e moringa oleifera (CHENG et al., 2019; KEBEDE et al., 2018; REFAAT ALAWADY et al., 2020; TAVARES et al., 2017). Neste trabalho, utilizamos o cacto (*Opuntia ficus indica*) como biopolímero natural e a avaliamos, por meio de métodos eletroanalíticos (voltametria cíclica e de redissolução anódica), a capacidade de remoção de metais (chumbo, cádmio, mercúrio e níquel) do meio aquoso (solução de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$). Também foi feito um estudo envolvendo planejamento fatorial 2^3 com ponto central visando determinar a influência da concentração do cacto em solução, do pH do meio e do tempo de contato do cacto na solução metálica. Por fim, foram realizadas caracterizações morfológicas e estruturais no biopolímero estudado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Devido ao lançamento de águas residuais, sem tratamento prévio, no meio ambiente diversos tipos de poluentes são inseridos no ecossistema. Esses poluentes podem causar impactos na saúde humana, na qualidade da água e até na produção econômica, pois setores como a agricultura e a pecuária são atingidos a partir da contaminação das plantações e dos animais (CONNOR et al., 2017). Estes poluentes podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente, como: (1) aumento da matéria orgânica, oriunda dos esgotos e resíduos industriais; (2) aumento da temperatura da água, que ocorre principalmente nas proximidades das usinas, fábricas ou unidades industriais e afetam o processo reprodutivo e de crescimento dos peixes e outras classes marinhas; (3) absorção de organismos patógenos (bactérias, vírus, protozoários) através do consumo de águas contaminadas com fezes humanas ou de animais e (4) contaminantes químicos, introduzidos principalmente por agrotóxicos, podendo ser transportados por longas distâncias (“Agência Nacional de Água e Saneamento Básico”, 2015).

Algumas atividades humanas estão diretamente relacionadas com o surgimento de poluentes no meio ambiente. Como exemplo podem ser citadas as atividades referentes a agricultura, indústria e mineração. Devido a diversidade dos contaminantes gerados, se fez necessário realizar o agrupamento de alguns deles de acordo com suas características em comum. Esta classificação foi detalhada no tópico abaixo.

2.1 TIPOS DE CONTAMINANTES

Atividades que alterem as características físicas, químicas e biológicas das águas, sejam elas de natureza humana ou de processos naturais, são consideradas prejudiciais e resultam em danos à saúde humana e ao ecossistema. Estas atividades geram contaminantes, que podem causar mudanças do pH, dos teores de nutrientes, da temperatura, dos fatores biológico, entre outros, além de se combinarem e causar efeitos piores ou distintos daqueles causados quando estão isolados (ANA, 2013).

Existem circunstâncias em que os contaminantes podem ser vistos a olho nu e facilmente removidos da água. Porém, existem também circunstâncias em que os

mesmos podem ser inodoros, invisíveis e/ou emergentes, ou seja, não são removidos pelos procedimentos tradicionais de tratamento de água. Além de emergentes, os contaminantes podem ser classificados também como: **orgânicos**, geralmente encontrados em agrotóxicos, solventes industriais e óleo, podem ser transportados por longas distâncias pela lixiviação do solo, além disso também podem atingir águas subterrâneas e superficiais; **radiológicos**, representados pelos elementos químicos que emitem radiação, como césio, radônio e urânio, e podem chegar até a água por meio de poços nas casas; **microbianos**, um dos principais contaminantes desse grupo são as bactérias coliformes fecais, que não representam ameaça à saúde mas podem indicar a presença de outros micróbios patógenos ; e os **inorgânicos**, que são inseridos no meio ambiente por meio de atividades humanas relacionadas a mineração, indústria e agricultura, representados principalmente pelos compostos formados por oxigênio e nitrogênio, metais, metaloides e metais pesados.

Dentre a classificação dos contaminantes inorgânicos, os metais se destacam pois mesmo quando estão presentes em pequenas concentrações, podem se tornar tóxicos tanto aos organismos aquáticos quanto à saúde humana. Isso ocorre devido a sua capacidade bioacumulativa, permitindo que estes compostos permaneçam no organismo por anos, podendo resultar em danos tardios ou imediatos (ANA, 2013). Alguns destes danos e a faixa de concentração de alguns metais considerada aceitável na água doce foram discutidos no tópico abaixo.

2.1.1 Metais pesados presentes no meio ambiente

Com o desenvolvimento e a modernização mundial, diversos setores da economia estão em constante crescimento, como por exemplo, o setor industrial. Uma consequência desse crescimento é a grande quantidade de esgoto, muitas vezes não tratado, que é lançado nos mares e rios, resultando na inserção de diversos dejetos no meio aquático. Dentre eles, estão os metais pesados, que podem ficar acumulados no meio, devido a sua alta estabilidade e uma capacidade em persistir no ambiente em que se encontra. Com isso, são capazes de alterar as características físicas, químicas e biológicas do ecossistema, além de causar problemas toxicológicos nos organismos vivos, inclusive o ser humano (BABY et al., 2011).

Dentre os principais metais pesados tóxicos que podem ser encontrados nos recursos hídricos, estão o arsênico, bário, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio. Alguns destes metais podem causar efeitos colaterais como náuseas, aumento da pressão arterial, diarreia, tremores, alteração no ritmo cardíaco, entre outras complicações (BABY et al., 2011). Um outro metal que também é encontrado na água usada para o consumo humano é o níquel, que está presente nas tubulações, torneiras e ainda pode ser encontrado nos rejeitos das indústrias têxteis e em águas subterrâneas, devido a dissolução do metal das rochas (“Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas, APDA”, 2012). Este metal, embora pouco tóxico a saúde humana, pode causar diarreia, febre, insônia e náuseas, e em grandes quantidades pode comprometer a atividade enzimática, hormonal e o metabolismo em geral (NIELSEN et al., 1999; OBASOHAN, 2008).

Embora possuam efeito tóxico a saúde humana, a presença dos metais em águas doces ainda pode ser tolerada, dentro dos limites estabelecidos por um órgão regulamentador específico para cada país, levando em consideração as condições da região. No Brasil, este órgão é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece as concentrações permitidas dos metais e outros compostos nos recursos hídricos, além de classificar e enquadrar os corpos d'água e estabelecer as condições e os padrões de lançamento dos efluentes, ou seja, a quantidade aceitável dos parâmetros orgânicos e inorgânicos água.

Os valores máximos da concentração dos metais permitidas em água doce classe 1 apresentados na tabela abaixo (tabela 1) foi extraído da Resolução N° 357 publicada em março de 2005.

Tabela 1 - Valor máximo das concentrações do cádmio, chumbo, mercúrio e do níquel estabelecido pelo CONAMA N° 357/2005 para água doce classe 1.

Parâmetro Inorgânico	Valor Máximo (mg L ⁻¹)
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Chumbo	0,01
Cádmio	0,001
Cromo	0,05
Mercúrio	0,0002
Níquel	0,025

Fonte: (CONAMA, 2017)

2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA

Com o intuito de minimizar a poluição dos recursos hídricos e torná-los aptos para o reuso, geralmente são empregados os métodos tradicionais de remoção de contaminantes, sendo os principais: (1) coagulação, onde ocorre a formação de partículas maiores através da aglomeração das partículas menores; (2) floculação, que ocorre a redução das partículas suspensas e coloidais presentes na água (ROSSINI; GARRIDO; GALLUZZO, 1999); (3) sedimentação (CHONG et al., 2010; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ et al., 2003), onde ocorre a decantação de partículas maiores presentes na água; e (4) filtração, onde ocorre a separação de misturas heterogêneas (CHONG et al., 2010; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ et al., 2003).

O funcionamento destes métodos de tratamento está relacionado geralmente ao uso de agentes coagulantes, como o sulfato de alumínio, que podem alterar a composição do lodo formado e serem tóxicos ao meio ambiente (BABY et al., 2011; JIANG, 2015; YIN, 2010). Além disso, estes métodos exigem uma infraestrutura adequada, como um terreno amplo, reservatórios e sistemas de automação, para tratar grandes volumes de água, elevando assim, o custo envolvido (“Agência Nacional de Água e Saneamento Básico”, 2015) (Figura 1).

Figura 1 - Infraestrutura da Estação de Tratamento de Água da COMPESA (Sistema de Pirapama).



Fonte: <https://servicos.compesa.com.br/abastecimento-de-agua/>
 (Acessado em março/2021)

Outros métodos que envolvem a descontaminação da água também foram estudados nos últimos anos, incluindo a nanofiltração (AL-RASHDI; JOHNSON; HILAL, 2013), a precipitação química (HU et al., 2010), a extração de solvente (ČERNÁ, 1995), a osmose reversa (ZHANG et al., 2014) e a adsorção (COŞKUN; SOYKAN; SAÇAK, 2006). Este último tem sido o principal foco científico por apresentar alta eficiência, baixo custo, menor toxicidade associado ao processo e alta disponibilidade de absorventes (AHMAD; AHMED; IKRAM, 2015; NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998). Nesse contexto, coagulantes naturais surgem como alternativa promissora, pois são de fácil manuseio, possuem alta disponibilidade e não alteram o pH da água.

2.3 COAGULANTES NATURAIS

Um dos métodos universalmente utilizados para tratamento da água é a adição de coagulantes químicos, como o sulfato de alumínio, cloreto férrico e carbonato de cálcio, que possuem custos elevados. O objetivo do processo de coagulação/flocação é a remoção dos poluentes e dos seus efeitos, como turbidez, cor e matérias orgânicas naturais, da água. Deste modo, quando são empregados

coagulantes químicos nesse processo, a lama gerada pode apresentar um acúmulo de alumínio, por exemplo, causando problemas quanto ao descarte deste material. Tendo isto em vista, os coagulantes naturais surgem como alternativa sustentável para o tratamento de águas contaminadas, pois são biodegradáveis e seguros a saúde humana (MUTHURAMAN; SASIKALA, 2014).

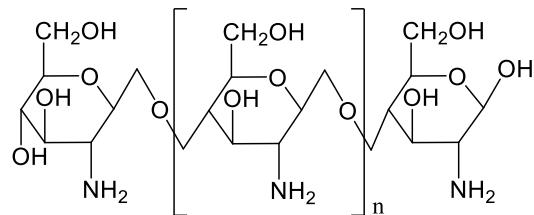
Diversos relatos na literatura destacam que o uso de coagulantes naturais a base de plantas são capazes de remover alguns poluentes sem causar alterações nas características biológicas, químicas e físicas da água. Nesse contexto, podemos citar a *Moringa Oleifera*, *Nirmali seeds*, *Opuntia ficus indica* como as plantas que possuem maior destaque na literatura pois apresentam boa disponibilidade e são facilmente cultivadas (MILLER et al., 2008; MUTHURAMAN; SASIKALA, 2014; NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998; YIN, 2010). Além destes, existem também outros polímeros que não são derivados de plantas, como a quitosana e a celulose, mas que também atingem a finalidade de remoção de poluentes da água.

2.3.1 Polímeros naturais como removedores de poluentes da água

Além da remoção de matérias orgânicas naturais e redução da cor e turbidez, os biopolímeros também são capazes de remover compostos inorgânicos da água, como é o caso de alguns metais. Como exemplo dessa classe, podemos citar a quitosana (encontrada em crustáceos e fungos), a celulose (encontrada em algas, plantas verdes e algodão) e a *Moringa Oleifera* (planta da família *Moringaceae*, encontrada principalmente na Índia, África, Ásia e América Latina).

Quitosanas são biopolímeros biodegradáveis, hidrofílicos, não tóxicos e que, por possuírem grupos amina (-NH₂) reativos e hidroxilas (-OH) em sua cadeia, possibilitam sua interação com outros materiais, conferindo diferentes propriedades (Figura 2). Vários compósitos a base de quitosana como, complexo de polieletrolitos, resinas magnéticas, micropartículas de magnetita e hidrogéis (HASTUTI et al., 2013; HRITCU; DODI; POPA, 2012; PETER; GOPALAKRISHNAN; KANNADASAN, 2013; WANG et al., 2013) foram desenvolvidos para este fim. Essa diversidade possibilita o uso da quitosana como adsorvente para remoção de metais, como chumbo, cobre, ferro, cádmio, mercúrio, zinco e cromo, presentes em águas residuais (AHMAD; AHMED; IKRAM, 2015).

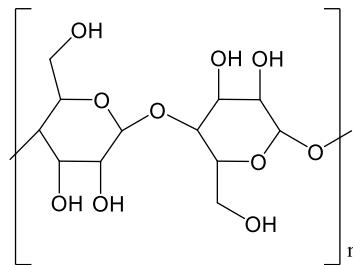
Figura 2 - Estrutura química da quitosana.



Fonte: A autora (2021)

A Celulose é um biopolímero biodegradável, insolúvel em água e hidrofílico composta por unidades repetidas de β -Glicose (Figura 3) (AHMAD; AHMED; IKRAM, 2015). Assim como na quitosana, as modificações químicas realizadas na celulose aumentam a capacidade de adsorção de metais em meios aquosos e não aquosos. Além disso, essas modificações também podem variar algumas propriedades, como elasticidade, hidrofobicidade, hidrofilicidade, adsorção, resistência microbiana e resistência mecânica, da celulose (MCDOWALL; GUPTA; STANNETT, 1984). Dentre os metais que interagem com esse biopolímero estão o cádmio, chumbo, níquel, cobre e cobalto (AHMAD; AHMED; IKRAM, 2015).

Figura 3 - Estrutura química da celulose.



Fonte: A autora (2021)

A *Moringa Oleifera*, planta cujas sementes possuem um óleo solúvel em água (YIN, 2010), é um adsorvente que tem ganhado destaque como coagulante natural no tratamento de água (Figura 4). Uma comparação entre o uso da *Moringa Oleifera* e o alúmen ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) mostrou que o uso da Moringa, não altera significativamente o pH, a alcalinidade e a condutividade da água, além de produzirem um volume menor de lodo, sendo então uma alternativa viável ao uso do coagulante químico (NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998).

Figura 4 - *Moringa Oleifera*.



Fonte: <https://www.ecycle.com.br/6651-moringa-oleifera.html>
(Acessado em março/2021)

Por fim, temos ainda a *Opuntia ficus indica* (Palma) que faz parte da classe dos cactos e foi o objetivo deste trabalho. Este adsorvente é encontrado em regiões semiáridas ou que possuam escassez de água. Eles têm alta capacidade coagulante pois apresenta uma mucilagem viscosa e composta por carboidratos que tem alto poder de retenção da água. Alguns dos carboidratos identificados são L-arabiose, D-galactose, L-ramnose, D-xilose e o ácido galacturônico (SÁENZ; SEPÚLVEDA; MATSUHIRO, 2004; TRACHTENBERG; MAYER, 1981). Este último é apontado como principal princípio ativo responsável pela capacidade coagulante da palma (MILLER et al., 2008) e consequentemente é um atuante fundamental no mecanismo da ação coagulante da *Opuntia*, que será tratado no tópico abaixo.

Figura 5 - *Opuntia ficus indica*.



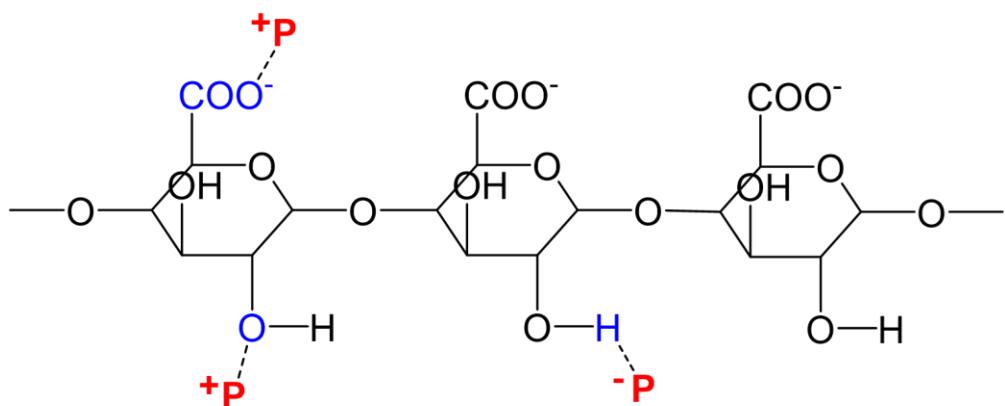
Fonte: <https://natural2017.en.made-in-china.com/product/vyhmWSrdSuVN/China-Opuntia-Ficus-Indica-Powder-Extract-10-1.html> (Acessado em março/2021)

2.3.2 Mecanismo de ação da *Opuntia ficus indica*

O mecanismo de ação dos coagulantes naturais varia de acordo com a natureza dos compostos utilizados, fazendo com que haja diversas hipóteses sobre a forma com que esses coagulantes interagem com o poluente. Neste trabalho iremos destacar a hipótese relatada por Miller e co-autores (MILLER et al., 2008). Em que é proposto que a *Opuntia* atue por meio do mecanismo “ponte – coagulação”, onde os íons da solução não entram em contato direto umas com as outras, porém estão ligados a um polímero que se origina das espécies dos cactos. Alguns estudos indicam que esse polímero seja composto pelo ácido galacturônico, devido a sua alta capacidade coagulante e identificação em outros coagulantes naturais (JELLINEK; CHEN, 1972; YOKOI et al., 1998).

A adsorção nestes polímeros ocorre principalmente por interações intermoleculares (ligações de hidrogênio e dipolo), que podem ser observadas na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo da ação coagulante da *Opuntia ficus indica* proposto por Miller et al, 2008, onde o poluente é representado por P.



Fonte: A autora (2021)

Os íons do poluente (representado por P na Figura 6) podem interagir de três formas diferentes com os grupos funcionais presentes na molécula do ácido poligalacturônico. Na primeira delas o grupo carboxílico desprotonado (-COO^-) presente no meio aquoso, permite que ocorra a quimissorção entre este grupo funcional e as partículas do poluente, ocasionando no aprisionamento de poluentes

carregados positivamente, como é o caso dos metais. As outras duas formas de interação ocorre na hidroxila, onde o poluente pode interagir com o polo positivo (hidrogênio) ou negativo (oxigênio) do -OH, porém estas formas de interação não são tão discutidas pelo autor (MILLER et al., 2008).

O estudo da ação e aplicação da *Opuntia* pode ser feito por meio do emprego de diversas técnicas, como MEV, FT-IR, ICP-MS, entre outras. Porém vamos dar enfoque ao emprego das técnicas eletroquímicas, que são utilizadas principalmente na avaliação da capacidade da mucilagem da *Opuntia* em atuar como inibidora da corrosão (D. LÓPEZ-LEÓN et al., 2019; HONARMAND et al., 2017; REHIOUI et al., 2021; TORRES-ACOSTA; GONZÁLEZ-CALDERÓN, 2021). Entretanto, neste trabalho, também utilizamos as técnicas eletroquímicas para avaliar a afinidade entre o extrato desde cacto e alguns metais pesados.

2.4 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS NA DETECÇÃO DOS METAIS

Geralmente compostos metálicos são detectados por métodos de espectrometria de absorção atômica. Porém devido ao alto custo envolvido, viu-se a necessidade da utilização de outros métodos. Nesse contexto as técnicas eletroanalíticas ganharam destaque, pois além da versatilidade, sensibilidade e o baixo custo envolvido no processo, elas também são capazes de detectar compostos metálicos em pequenas concentrações e não necessitam do uso de atmosfera controlada (FELIX et al., 2005).

Umas das técnicas eletroanalíticas mais utilizadas para detecção de metais pesados é a voltametria de redissolução anódica (VRA) que consiste na etapa de **pré concentração**, onde ocorre a eletrodeposição, sobre um eletrodo, a um potencial e tempo constantes, seguida da etapa de **redissolução**, onde a varredura é feita no sentido anódico, objetivando a oxidação de todas as espécies eletrodepositadas no eletrodo (PACHECO et al., 2013)

Na literatura o uso da VRA é relatado para determinação de metais em diversos tipos de amostras, como exemplo temos Felix (FELIX et al., 2005) que determinou metais pesados, como cádmio, bismuto e chumbo, em material particulado no ambiente de trabalho de uma indústria. Além deles, Smith e Redmond que encontraram traços de metais (Zn, Cd, Pb, Ag, Cu, Co, Ni, entre outros) presentes na água do mar (DAVID SMITH; REDMOND, 1971); Farghaly detectou

Cd, Pb, Cu, Zn, Ni e Co em amostras de água encanada na cidade de Assiut, Egito (FARGHALY, 2003) e Sanchez e coautores que determinaram Hg em amostras de Água Régia (SÁNCHEZ et al., 2011).

Neste trabalho utilizamos a VRA para identificar a presença de metais pesados (Cd, Pb, Hg e Ni) em soluções aquosas e avaliamos qualitativamente e quantitativamente a remoção destes metais por meio do uso do extrato da *Opuntia*.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Estudar a viabilidade da utilização do extrato de cactos, da espécie *Opuntia ficus indica*, na remoção e identificação de metais pesados (chumbo, cádmio, mercúrio e níquel) presentes em meios aquosos por meio de técnicas eletroquímicas.

3.2 ESPECÍFICOS

- 1) Identificar a melhor condição de preparo do extrato do cacto;
- 2) Realizar a caracterização estrutural do extrato;
- 3) Avaliar o comportamento dos metais (isolados ou juntos no mesmo meio), antes e após a adição do extrato, por meio de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e voltametria de redissolução anódica;
- 4) Analisar o efeito do tempo, a concentração do extrato e o pH do meio na remoção dos metais estudados.

4 METODOLOGIA

4.1 COMPOSTOS QUÍMICOS

Acetato de Chumbo $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ P.A.– Dinâmica; Ácido clorídrico (HCl) 37%– Synth; Alumina 0,3 μm (Al_2O_3) – Fortel Industria e Comércio LTDA; Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) P.A. – Anidrol; Cloreto de cádmio (CdCl_2) P.A. – Honeywell; Cloreto de mercúrio (HgCl_2) P.A. – Synth; Cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A.– Dinâmica; Cloreto de Potássio (KCl) P.A. – Synth; Cloreto de zinco (ZnCl_2) P.A. – Dinâmica; Ferricianeto de Potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ P.A. – Synth; Ferrocianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ P.A. – Dinâmica; Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A. – Dinâmica; Nitrato de ferro nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ P.A. – Synth.

4.2 MATERIAIS, SOFTWARE E EQUIPAMENTOS

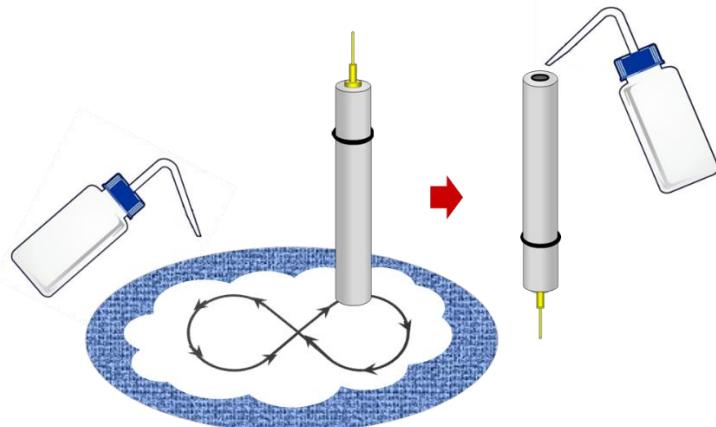
Célula eletroquímica de compartimento único (5 mL) composta pelos eletrodos de trabalho (carbono vítreo), auxiliar (platina) e referência (Ag/AgCl, KCl 3 mol L^{-1}); Peneira em latão 150 mm/ μm (BerTel); Papel de Filtro Qualitativo (Unifil); Feltro (Fortel); Micropipeta (KASVI basic) de 10, 100 e 1000 μL ; Software Origin 8.5; Software NOVA 1.11; Potenciómetro/Galvanostato AUTOLAB/Metrohm (PGSTAT128N); Milli-Q (Direct-Q®) 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C; Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (Brucker IFS66); Analisador Termogravimétrico (Perkin Elmer, STA 6000) e pHmetro (Hanna modelo 2221/2223).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Limpeza, caracterização e ativação do eletrodo

O eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi submetido a uma abrasão em um feltro umedecido com água ultrapura e alumina, durante 5 minutos. E em seguida foi enxaguado, com água ultrapura, removendo o excesso de alumina presente na superfície (Figura 7).

Figura 7 - Limpeza do eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: Areias, M. C.C (2021)

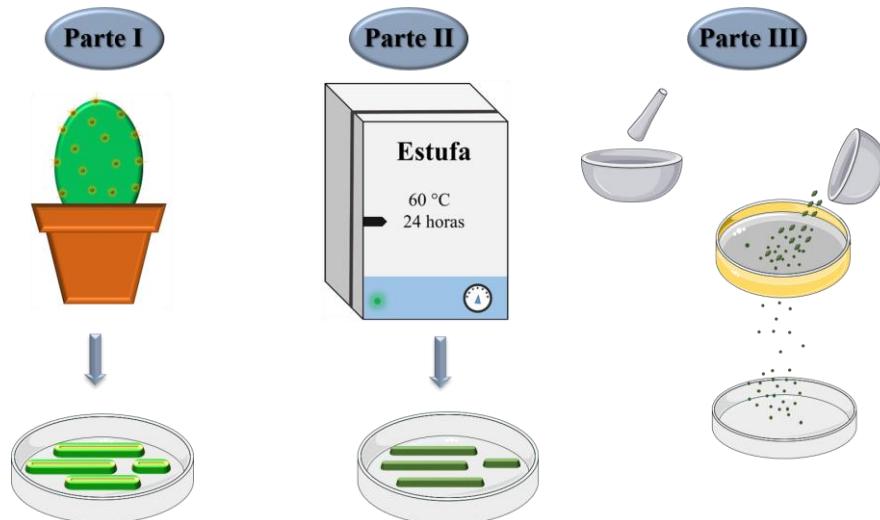
A caracterização eletroquímica do ECV foi realizada por voltametria cíclica (VC) numa janela de potencial de -0,1 a 0,5 V vs. Ag/AgCl com uma velocidade de varredura (v) de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ durante 2 ciclos. Todas as medidas de VC foram realizadas na célula eletroquímica descrita na seção 4.2 e em solução 1 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/-4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a temperatura ambiente.

Por fim, a ativação eletroquímica do ECV (DEVADAS; RAJKUMAR; CHEN, 2013; ZARE; GOLABI, 1999) foi realizada em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 por VC, numa janela de potencial de -1,3 a 1,8 V com v a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, durante 15 ciclos. Esse procedimento foi realizado em todas as medidas eletroquímicas

4.3.2 Métodos de extração do cacto

Neste trabalho foi utilizado o cacto da espécie *Opuntia ficus indica*, comumente conhecida como Palma (PA) na região nordeste do Brasil, obtido no município de Surubim-PE em junho de 2019. O processo de obtenção do extrato se iniciou com a lavagem, a remoção dos espinhos e da camada mais externa do cacto. Em seguida foi cortado em fatias com 1 cm de espessura, aproximadamente, e colocado para secar em estufa a uma temperatura entre 60 e 70 °C por 24 horas. Finalmente o extrato foi macerado e peneirado (Figura 8).

Figura 8 - Esquema das etapas do método de extração do cacto *Opuntia ficus indica*.



Fonte: A Autora (2021)

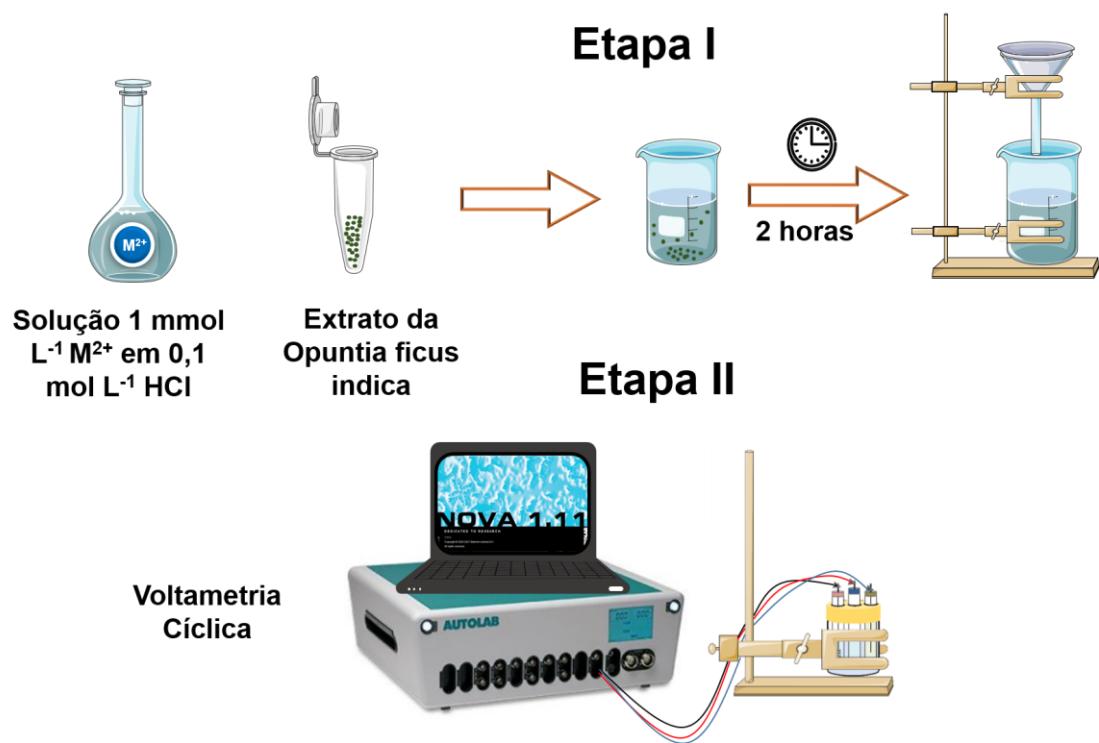
A caracterização estrutural do extrato foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared*) numa janela de 4000 a 400 cm^{-1} . Já as caracterizações morfológicas foram realizadas por meio da análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric analysis*) com uma rampa de aquecimento de 24 a 600 °C a uma velocidade de 10°C min^{-1} , sob atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de 10 mL min^{-1} e por espectroscopia por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Este último foi realizado antes e depois da adição do extrato, previamente metalizado, na concentração de 1 mg mL^{-1} , à solução metálica contendo 1 mmol L^{-1} de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} em HCl 0,1 mol L^{-1} por duas horas.

4.3.3 Teste de afinidade metal-extrato

A preparação dos sistemas metal-cacto foi realizada adicionando-se 3 mg do extrato em 3 mL de solução 1 mmol L^{-1} dos metais, em 0,1 mol L^{-1} de HCl . Foram avaliados Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Os extratos ficaram em contato com a solução metálica durante 2 horas e posteriormente foram filtrados em papel de filtro. As soluções antes e depois da adição do extrato foram caracterizadas por VC, a

temperatura ambiente, com v igual a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (Figura 9) e com janelas de potencial descritas na tabela 2.

Figura 9 - Esquema das etapas seguidas na avaliação da afinidade do extrato da *Opuntia ficus indica* com os íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .



Fonte: A Autora (2021)

Tabela 2 - Janela de potencial analisada por voltametria cíclica para cada metal estudado.

Metal	Janela de Potencial (V)
Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}	-1,5 a 0
Ni^{2+}	-1,5 a 0,5
Cu^{2+}	-1,5 a 0,6
Hg^{2+}	-1,5 a 1

Fonte: A Autora (2021)

4.3.4 Detecção dos metais na ausência e presença do extrato

Nesse estudo foram utilizadas técnicas eletroquímicas distintas a fim de caracterizar ou detectar os metais em diferentes concentrações. A técnica de VC foi usada para metais na faixa de concentração entre 1 e 4 mmol L⁻¹ enquanto a voltametria de redissolução anódica (VRA) foi usada para concentrações no intervalo de 1 nmol L⁻¹ a 1 mmol L⁻¹.

Por VC:

As regiões de potenciais referentes aos processos redox de cada metal (Ni⁺², Hg⁺², Pb⁺² e Cd⁺²) foram caracterizadas através do aumento das concentrações (1, 2, 3 e 4 mmol L⁻¹) dos metais em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl. As janelas de potenciais analisadas estão listadas na tabela 3.

Tabela 3 - Janela de potencial analisada por voltametria cíclica para cada metal estudado.

Metal	Janela de Potencial (V)
Ni ⁺²	-1,5 a 0,5
Hg ⁺²	-1,5 a 1
Pb ⁺²	-1,5 a 0*
Cd ⁺²	-1,5 a 0

*Na concentração de 4 mmol L⁻¹ a janela de potencial utilizada foi de -1,5 a 0,5 V.

Fonte: A Autora (2021)

Por VRA:

Foram estudadas as concentrações de: 10⁻³, 10⁻⁴ e 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o Ni⁺² e 10⁻³, 10⁻⁵, 10⁻⁷ e 10⁻⁹ mol L⁻¹ para o Hg⁺², Pb⁺² e Cd⁺² em 0,1 mol L⁻¹ de HCl, com tempo de deposição (t_{dep}) de 600 segundos, sob agitação de 500 rpm. Nesta técnica foi empregada a voltametria de pulso diferencial (VPD) com ν igual a 0,01 V s⁻¹, frequência de 20 s⁻¹ e amplitude de 0,025 V. Os potenciais de deposição (E_{dep}) e as janelas de potenciais estão listadas na tabela 4.

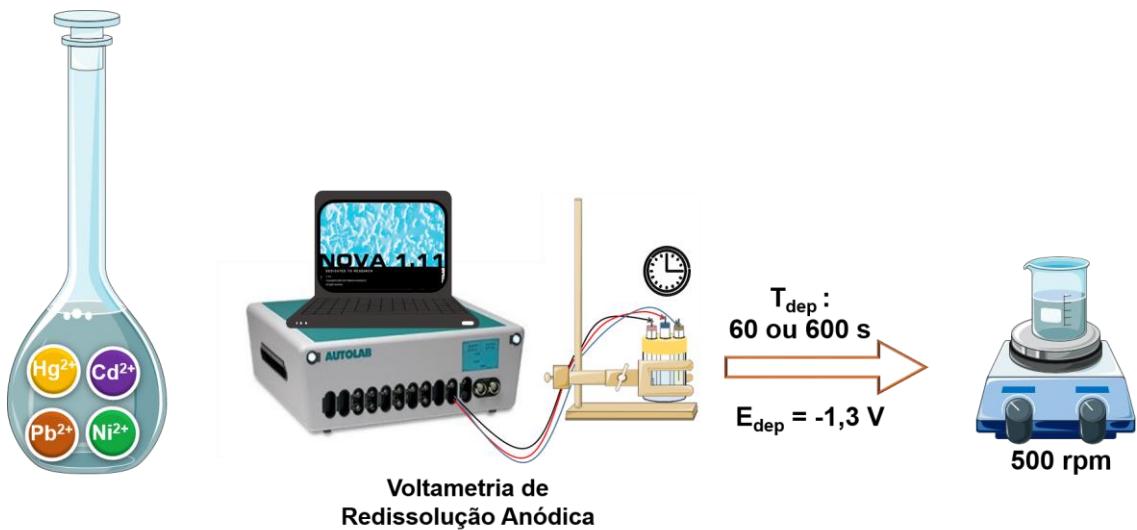
Tabela 4 - Janela de potencial e potencial de deposição analisado por meio da voltametria de redissolução anódica para cada metal estudado.

Metal	Janela de Potencial (V)	E_{dep} (V)
Ni^{2+}	-1,3 a 0,3	-1,3
Hg^{+2}	-0,8 a 0,5	-0,8
Pb^{+2}	-0,9 a 0,2	-0,9
Cd^{2+}	-1,1 a 0,4	-1,1

Fonte: A Autora (2021)

Também por VRA foi estudado o comportamento dos quatro metais juntos na mesma solução, todos com concentração fixa (1 mmol L^{-1}). Neste caso a janela de potencial foi de -1,3 a 0,5 V, E_{dep} foi -1,3 V, o t_{dep} foi igual a 60 ou 600 segundos, sob agitação de 500 rpm, e ν permaneceu nas mesmas condições anteriores (Figura 10).

Figura 10 - Esquematização do estudo, por meio da voltametria de redissolução anódica dos íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{+2} e Hg^{2+} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl na ausência do extrato.

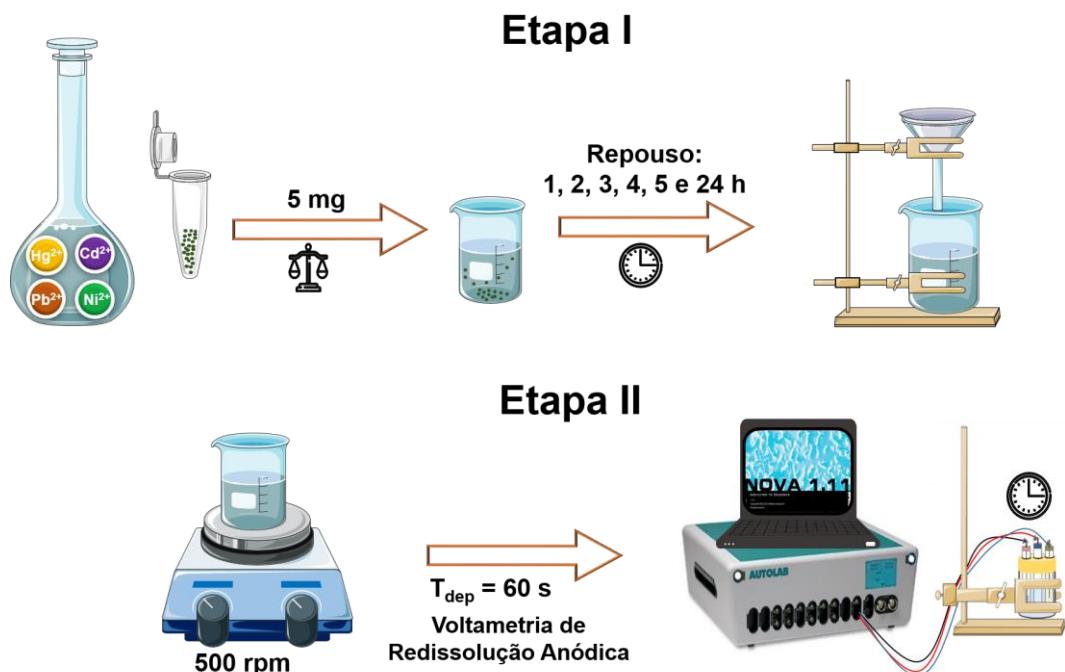


Fonte: A Autora (2021)

Além disso, com o intuito de avaliar qualitativamente por qual metal o cacto possui maior afinidade quando estão todos presentes no mesmo meio, foram adicionados 5 mg do extrato de PA em 5 mL dessa solução metálica e o sistema foi deixado em repouso por 1, 2, 3, 4 e 5 horas e em seguida o extrato foi filtrado

(Figura 11). Nesse caso a caracterização antes e após a adição do extrato foi realizada por VRA com t_{dep} igual a 60 s, sob agitação de 500 rpm, v igual a 0,01 Vs⁻¹, E_{dep} igual a -1,3 V e janela de potencial de -1,3 a 0,5 V.

Figura 11 - Esquematização do estudo, por meio da voltametria de redissolução anódica dos íons Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl na presença de 5 mg do extrato.

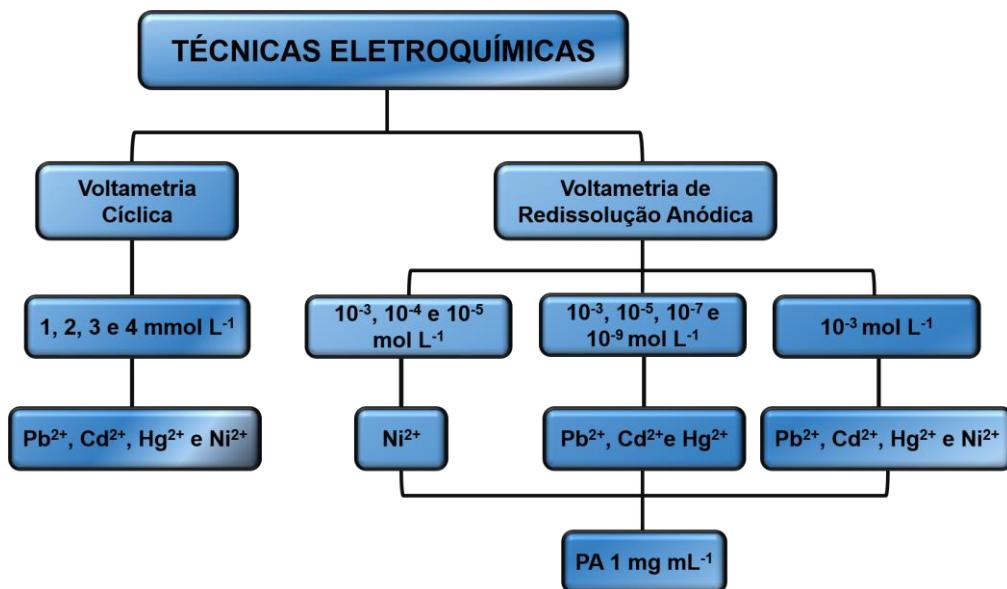


Fonte: A Autora (2021)

Por fim, para avaliar a remoção de metal pelo extrato do cacto, foram adicionados 5 mg de PA em 5 mL de solução contendo os metais na concentração de 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺ e 10⁻⁴ mol L⁻¹ para o Ni²⁺. O sistema foi deixado em repouso por 1 hora e em seguida filtrado. As caracterizações antes e após a adição do extrato na solução foi realizada por VRA com t_{dep} igual a 600 segundos, v igual a 0,01 V s⁻¹ nas janelas de potencial e E_{dep} listados na tabela 3.

A Figura 12 apresenta um fluxograma mostrando as técnicas eletroquímicas empregadas nesse estudo, assim como as concentrações da PA e as respectivas concentrações dos metais estudados.

Figura 12 - Fluxograma das técnicas eletroquímicas, concentração das soluções metálicas, metais e extratos usados.



Fonte: A Autora (2021)

4.3.5 Planejamento factorial 2³ com repetição no ponto central

Foi estudada a influência de três parâmetros na eficiência de remoção dos metais em solução, são eles: concentração de PA ([PA]), pH da solução enriquecida com os metais e o tempo de contato (TC), cacto-metal. As concentrações utilizadas foram 0,25; 0,375 e 0,5 g L⁻¹ codificadas em -1, 0 e 1, respectivamente. As soluções com diferentes valores de pH (5; 5,5 e 6) submetidas a diferentes TC (1, 2 e 3 h) (Tabela 5). Os experimentos foram realizados em quadruplicata, incluindo as repetições no ponto central, para cada metal em separado.

Tabela 5 - Experimentos do planejamento factorial 2³ realizados para o Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Ni²⁺.

Experimentos	Concentração	pH	TC	Experimentos	Concentração	pH	TC
1	-1	-1	-1	10	0	0	0
2	1	-1	-1	11	0	0	0
3	-1	1	-1	12	0	0	0
4	1	1	-1	13	-1	0	0
5	-1	-1	1	14	1	0	0
6	1	-1	1	15	0	-1	0
7	-1	1	1	16	0	1	0
8	1	1	1	17	0	0	-1
9	0	0	0	18	0	0	1

Neste estudo utilizamos como parâmetro a corrente de pico anódica (I_{pa}) extraída da VC, que foi realizada em uma janela de potencial de -1,5 a 1,0 V, durante 3 ciclos e ν igual a 0,05 V s⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

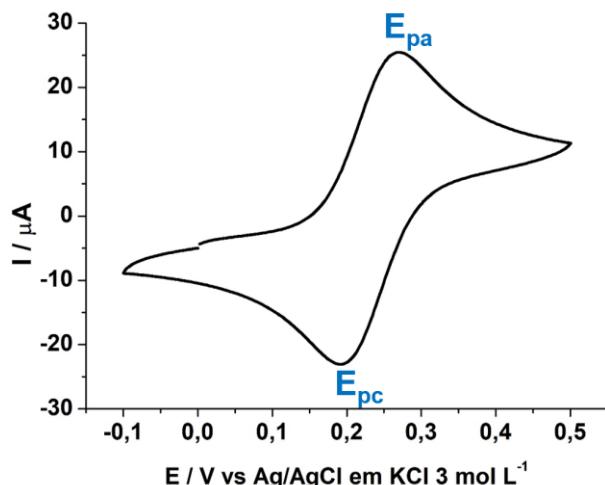
5.1 CARACTERIZAÇÃO E ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

A limpeza do eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi monitorada por eletroquímica, utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) e o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$ como uma sonda reversível, que tem seu processo de transferência de elétrons bem estabelecido na literatura (NOEL; ANANTHARAMAN, 1985). Nesta sonda as reações de transferência de elétrons ocorrem entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} , portanto nos critérios estabelecidos para caracterizar um sistema reversível o número de elétrons (n) deve ser igual a 1. Outro ponto importante para a caracterização da limpeza do ECV é a diferença entre os picos anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), que deve ser igual a 57 mV quando n for igual a 1, segundo a relação obtida a partir da equação de Nernst (Equação 1).

$$E_{pa} - E_{pc} = (\Delta E_p) = 2,2 \frac{RT}{nF} = 57 \text{ mV} \quad (1)$$

Neste trabalho, foi obtido um ΔE igual a 78 ± 3 mV (Figura 13). A diferença entre o valor teórico e o valor obtido deve estar relacionado com alguns fatores que se diferenciam das condições utilizadas para determinar o valor teórico, como rugosidade e o tipo de eletrodo de trabalho.

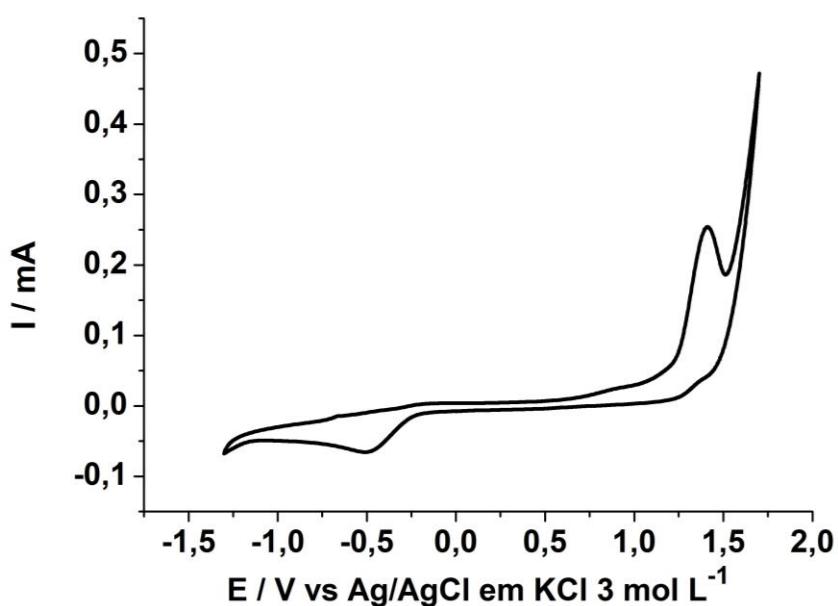
Figura 13 - Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução 1 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/-4-}$ em 0,1 mol L⁻¹ KCl, à temperatura ambiente.



Fonte: A autora (2021)

Após a caracterização eletroquímica, também foi realizado o processo de ativação eletroquímica do ECV, que fornecem voltamogramas cíclicos com padrão semelhante ao ilustrado na figura abaixo.

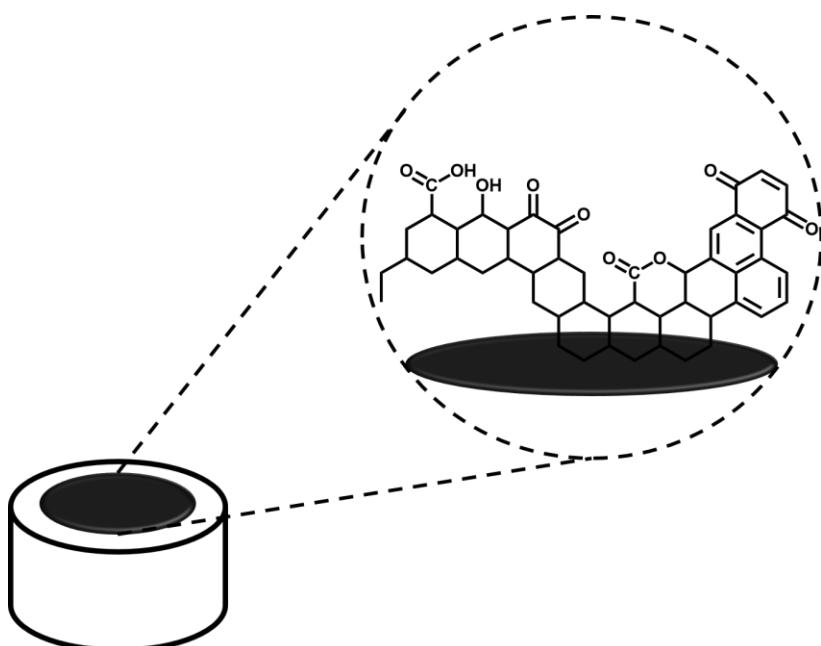
Figura 14 - Voltamograma cíclico da ativação eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃.



Fonte: A autora (2021)

Na literatura está relatado que após a ativação do ECV são gerados oxigênio fenólico e grupos funcionais de oxigênio e carbono na superfície (Figura 15). A formação destes grupos ocorre por meio da oxidação eletroquímica e consequentemente uma maior taxa de transferência de elétrons e resultados mais reproduutíveis podem ser obtidos (BOWERS; YENSER, 1991; DEVADAS; RAJKUMAR; CHEN, 2013; HU; KARWEIK; KUWANA, 1985).

Figura 15 - Superfície do eletrodo de carbono vítreo após a ativação eletroquímica em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃.



Fonte: A autora (2021)

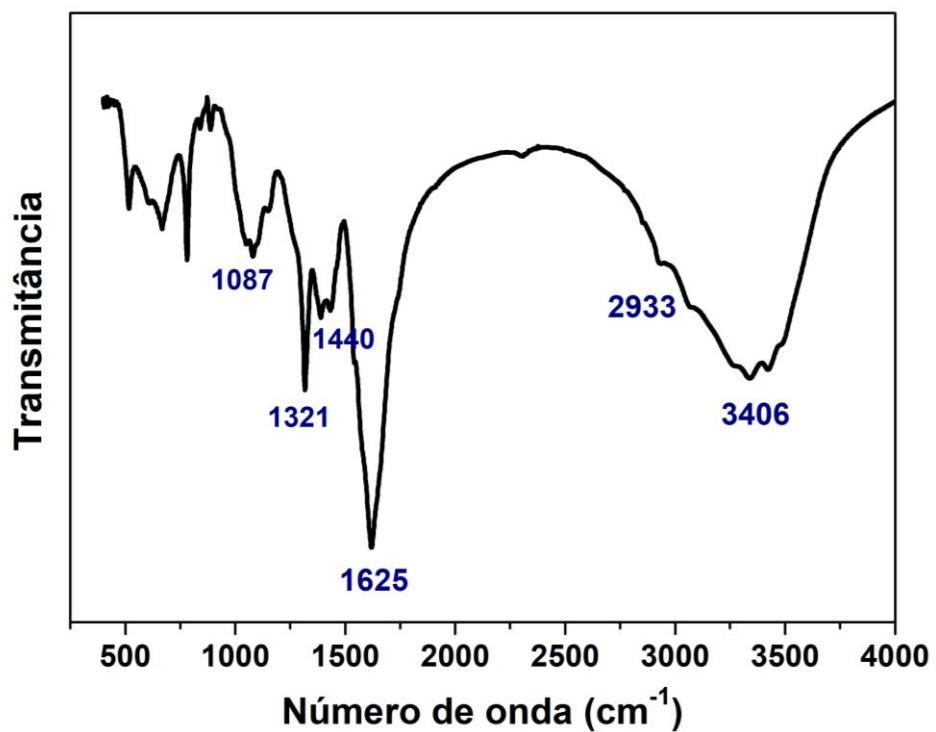
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA *OPUNTIA*

A identificação de alguns grupos presentes na estrutura química da *Opuntia ficus indica* foi realizada por meio da espectroscopia FTIR, que fornece uma “impressão digital química” dos compostos presentes na molécula por meio da frequência de absorção da ligação presente nos grupos funcionais. Nesse contexto, estudamos as principais frequências identificadas para o extrato da PA.

No espectro da PA (Figura 16) identificamos uma banda em 3406 cm⁻¹ referente aos grupos -OH presentes nos estiramentos dos álcoois e dos ácidos carboxílicos envolvidos nas ligações intermoleculares do hidrogênio das moléculas do extrato. Em 2933 cm⁻¹ foi observada uma banda discreta que foi associada as

vibrações dos grupos -CH e -CH₂. Já a banda de alta intensidade vista em 1625 cm⁻¹ seguida de outra de menor intensidade em 1440 cm⁻¹ são referentes as assimetrias e simetrias da forma desprotonada do ácido carboxílico (grupo -COO⁻) presentes na molécula em forma de sais. Por fim, as bandas 1321 e 1081 cm⁻¹ foram relacionadas a vibrações na ligação C-H, CH₂, O-H e C-C e C-O, respectivamente, presentes no extrato da PA (HABIBI et al., 2004; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ et al., 2014).

Figura 16 - Espectro de Infravermelho do extrato da *Opuntia ficus indica*.

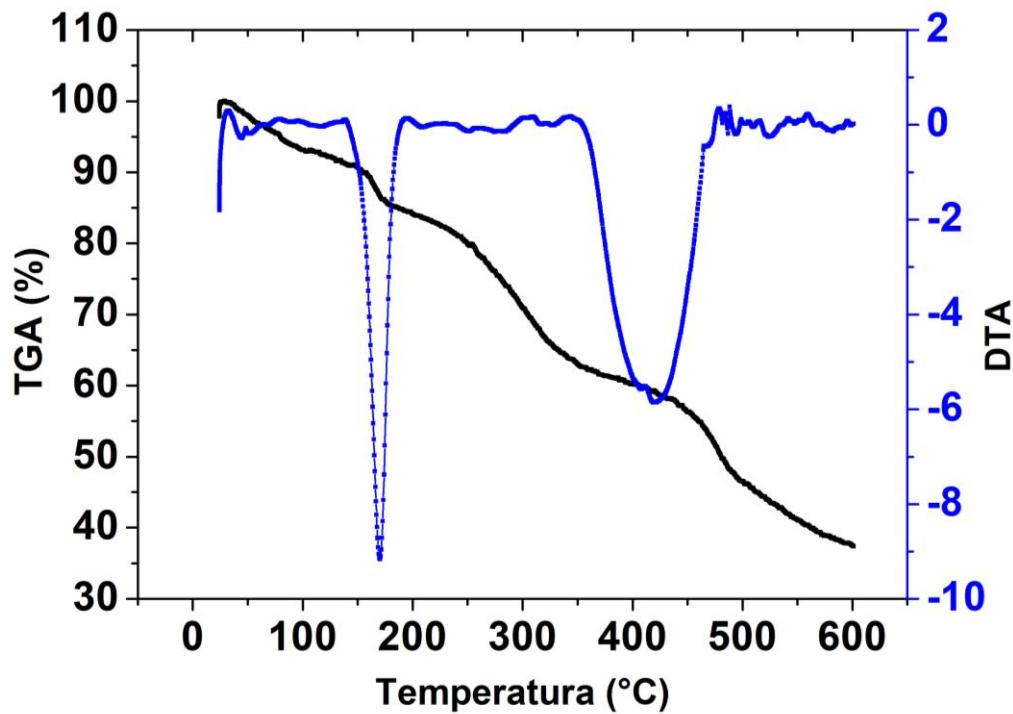


Fonte: A autora (2021)

Além da caracterização por FTIR, também foi realizada a análise termogravimétrica do extrato da *Opuntia* (Figura 17), onde foi observado que a perda de massa ocorre em várias etapas, devido à complexidade da amostra e a presença de diversos compostos químicos. A primeira perda de massa, referente ao desprendimento da água, ocorre em 114 °C e representou uma mudança de 7,12% da massa total. Em alguns trabalhos da literatura, foram relatados que a perda de massa em biopolímeros referentes a água ocorre em temperaturas menores que 100 °C (ALPIZAR-REYES et al., 2017; MARTIN et al., 2017). Porém neste trabalho, o biopolímero estudado é um cacto que tem dificuldade em desprender a água, sendo

comumente utilizado como reservatório natural de água em regiões mais secas, portanto a desidratação deste biopolímero deve ser difícil e, portanto, a perda da água foi observada em temperaturas maiores que 100 °C. Além disso, o pico referente a esta mudança se confunde com o perfil ruidoso do gráfico que pode ser explicado pela natureza ou quantidade de amostra disponível. As duas maiores perdas de massa ocorrerem em 170 °C e entre 340 e 483 °C, referentes a mudanças de 13,36% e 14,35 % da amostra, estas variações foram atribuídas ao início da degradação térmica do extrato, que pode ocorrer por meio da pirólise de carboidratos e resíduos minerais (BOTHARA; SINGH, 2012; MADERA-SANTANA et al., 2018; MARTIN et al., 2017). A perda de massa a 600 °C foi de 63%, indicando que aproximadamente 37% da composição da PA se mostrou resistente a altas temperaturas e pode ser representado por compostos inorgânicos presentes na palma.

Figura 17 - Curva termogravimétrica do extrato da *Opuntia ficus indica*.

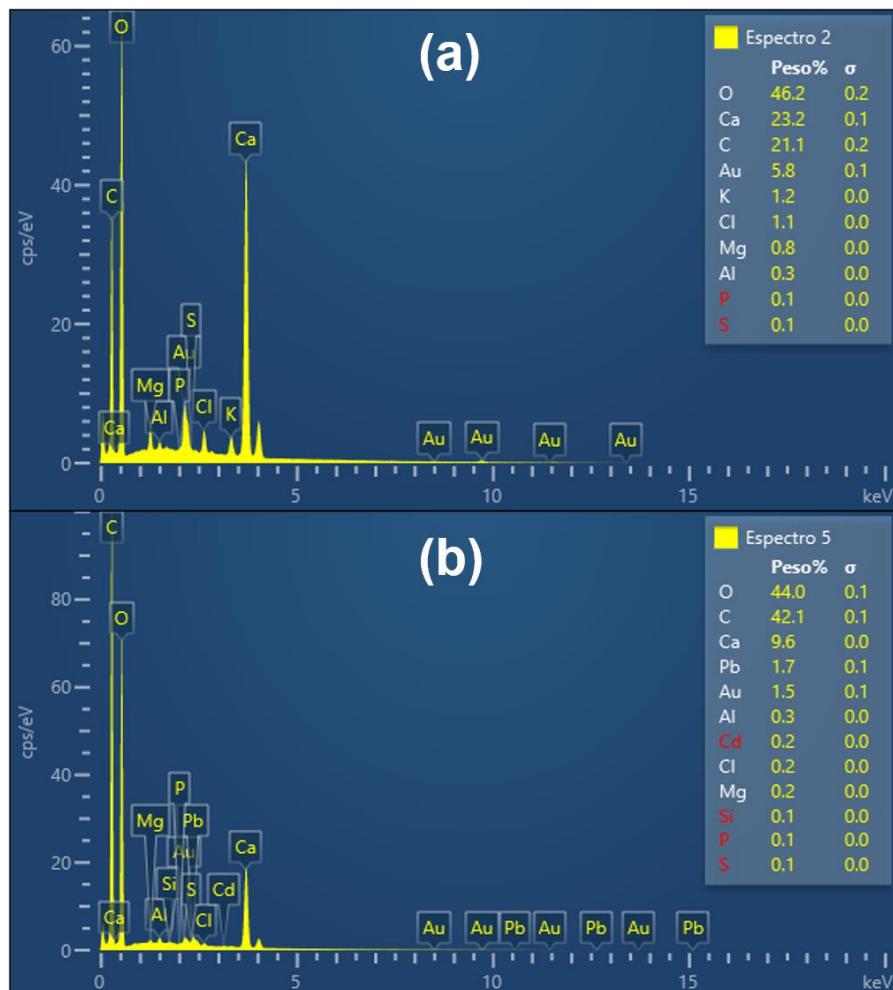


Fonte: A autora (2021)

Finalmente também foram analisadas, a partir do EDS, as amostras PA na ausência (Figura 18a) e presença (Figura 18b) de metais. Foi possível observar a presença de elementos em comum em ambas as condições, como oxigênio,

carbono, cálcio e ouro. Porém na análise da amostra do PA na presença dos metais, foi observado que o Pb^{2+} e o Cd^{2+} são adsorvidos no extrato e permanecem nele mesmo após a centrifugação do material, ainda que em pequena quantidade (1,7% e 0,2%, respectivamente), indicando que existe uma ligação entre o extrato e estes metais. Entretanto a análise do EDS é realizada em partes pontuais da amostra, portanto, não foi possível afirmar que o Ni^{2+} e o Hg^{2+} não estão ligados ao extrato, pois existe a possibilidade destes metais se encontrarem em regiões da amostra que não foi analisada.

Figura 18 - Espectro da energia dispersiva para o extrato da *Opuntia ficus indica*, (a) na ausência e (b) na presença do extrato.

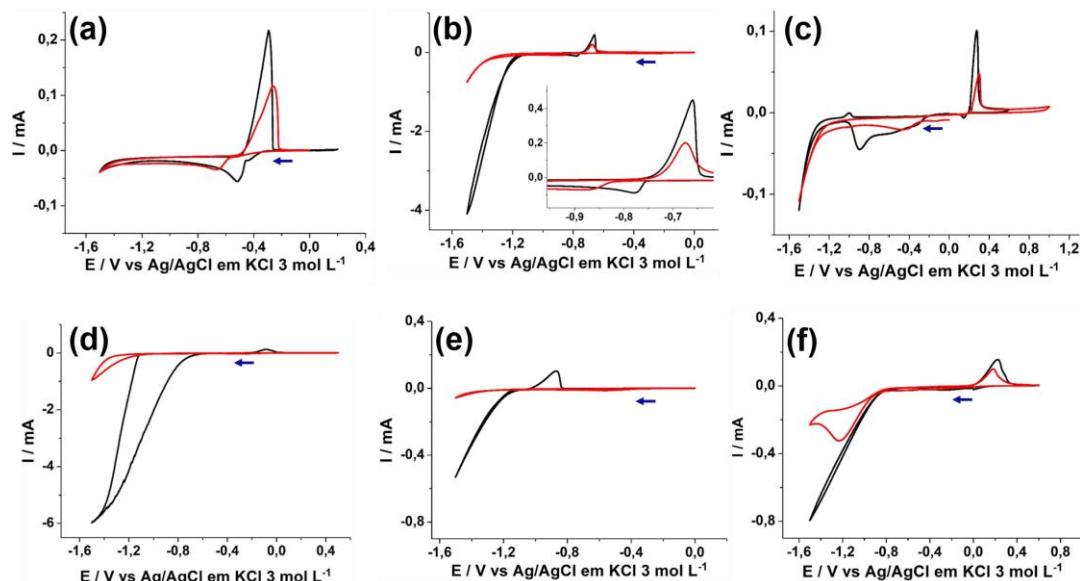


Fonte: A autora (2021)

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS METAIS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA AUSÊNCIA DO EXTRATO

Inicialmente foi realizado um estudo eletroquímico prévio, por meio da VC, visando avaliar a afinidade de alguns metais com a PA. Os metais envolvidos foram o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} (Figura 19). Foi visto que os picos redox destes íons foram parcialmente removidos ou deslocados após a adição do extrato, indicando que o extrato possui capacidade de remover ou complexar os metais do meio. Esta capacidade está relacionada com a presença de alguns compostos na estrutura dos cactos, como por exemplo a L-arabinose, D-galactose, L-ramnose, D-xilose e, principalmente, o ácido galacturônico (SÁENZ; SEPÚLVEDA; MATSUHIRO, 2004; TRACHTENBERG; MAYER, 1981). Segundo a literatura estes carboidratos se destacam como principais responsáveis pela ação floculante da *Opuntia ficus indica*, permitindo o emprego deste cacto no tratamento de água. Dentre estes compostos, o ácido galacturônico se destaca devido a sua capacidade de formar complexos com alguns metais bivalentes, como o cobre, cádmio, zinco e o níquel (JELLINEK; CHEN, 1972; SYNYTSYA et al., 2004).

Figura 19 - Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Hg^{2+} , (d) Ni^{2+} (e) Zn^{2+} e (f) Cu^{2+} em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.



Fonte: A autora (2021)

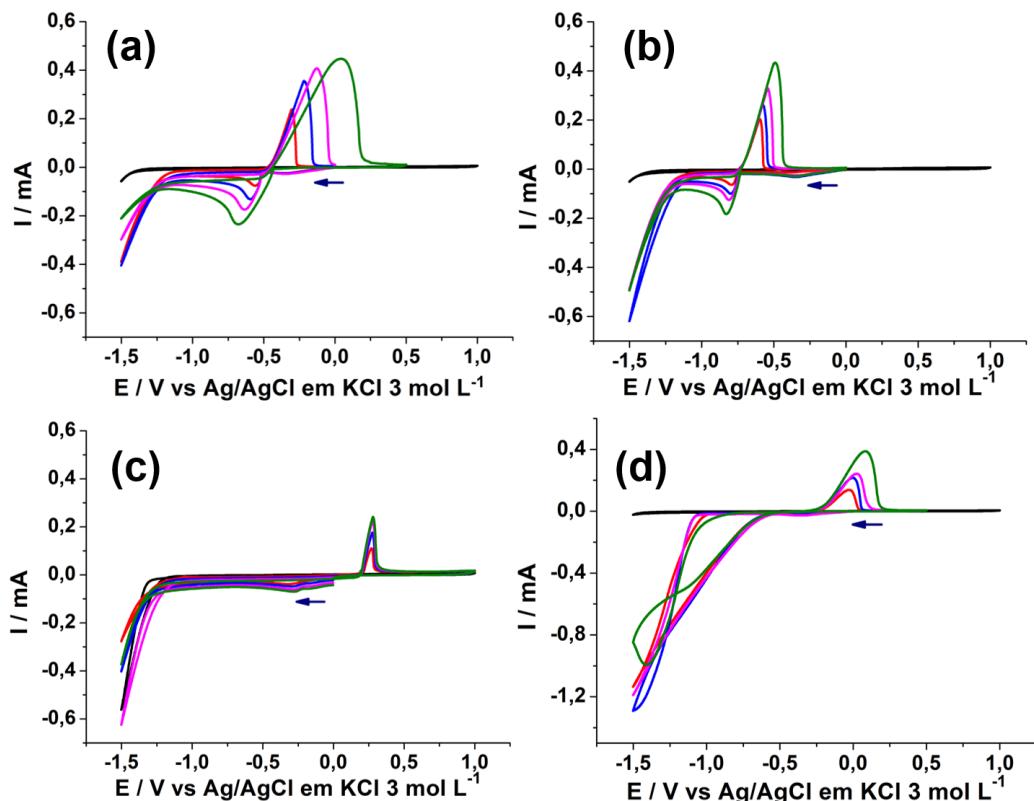
Para selecionar quais metais seriam estudados daqui por diante, foi consultada a norma do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA-357/2005) que estabelece níveis máximos de concentração de metais tóxicos à saúde humana em águas utilizadas para consumo. De acordo com a norma citada, os metais que causam maiores danos aos seres humanos são, Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} e suas concentrações máximas permitidas são 0,01; 0,001 e 0,0002 mg L⁻¹, respectivamente. O Ni^{+2} não é considerado tão tóxico como os metais anteriormente citados, mas é comumente encontrado em rejeitos têxteis ou indústrias de aço (“Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas, APDA”, 2012; OBASOHAN, 2008) e por esse motivo um valor máximo de 0,025 mg L⁻¹ é admitido. Portanto, daqui em diante os estudos serão focados nestes quatro metais.

A fim de estabelecer a faixa de potencial que englobe os processos redox do Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} e do Ni^{+2} , foi realizado um estudo com o aumento da concentração dos íons em solução (figura 20). Como era de se esperar todos os voltamogramas apresentam um aumento na intensidade da sua corrente de pico anódica (I_{Pa}) com o aumento da concentração dos íons presentes no meio. Esse efeito pode ser explicado ao analisarmos a equação de Randles-Sevcik (equação 2), onde a I_p de um sistema reversível é diretamente proporcional a concentração do analito presente em solução (LORD; ZHAN; PAWLISZYN, 2012).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (2)$$

Onde: n é o número de elétrons; A é a área do eletrodo; C é a concentração do analito; D é o coeficiente de difusão e ν é a velocidade de varredura.

Figura 20.- Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Hg^{2+} e (d) Ni^{2+} em 0,1 mol L^{-1} de HCl. Vermelho: 1 mmol L^{-1} ; azul: 2 mmol L^{-1} ; rosa: 3 mmol L^{-1} ; verde: 4 mmol L^{-1} e preto: ausência de metais.



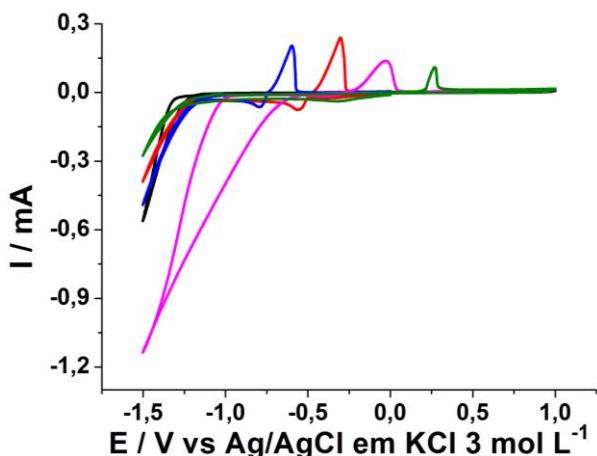
Fonte: A autora (2021)

Além do aumento da I_p , os E_p também são deslocados para valores maiores nos sistemas contendo o Cd^{2+} ($\Delta E = 107$ mV), o Ni^{2+} ($\Delta E = 110$ mV) e o Pb^{2+} ($\Delta E = 342$ mV). Este último apresenta um deslocamento maior devido a sua facilidade de nucleação, portanto com as formações dos sítios de nucleação, o potencial anódico foi deslocado para valores maiores devido à dificuldade de oxidar as espécies formadas (PETERSSON; AHLBERG, 2000; RASHKOVA et al., 1998). Outra observação em relação ao Pb^{2+} foi que o sistema apresenta uma menor descarga de eletrólito, quando comparado aos demais íons, portanto, provavelmente a formação do filme metálico deve ser influenciada, se tornando mais estável, necessitando de uma maior energia para ser reduzido (Figura 20a). Já nos sistemas contendo Cd^{2+} e Ni^{2+} , a descarga de eletrólito foi maior e provavelmente um filme menos estável foi formado a partir da redução dos íons, portanto acreditamos que por este motivo os ΔE 's destes sistemas foram menores (figura 20b e 20d). Por fim, no sistema

contendo Hg^{2+} o deslocamento do E_p ($\Delta E = 12 \text{ mV}$) foi ainda menor comparado aos demais, provavelmente devido ao fato de que este metal reduzido assume sua forma líquida, resultando na formação de novas camadas homogêneas e similares as camadas anteriores, portanto os filmes metálicos depositados nessas superfícies apresentam comportamento análogo, ocasionando em um E_p com pouca variação (Figura 20c).

Para melhor visualização das regiões de potencial de cada metal estudado, a Figura 21 apresenta o voltamograma cíclico dos metais na concentração de 1 mmol L^{-1} .

Figura 21 - Voltamograma cíclico de solução contendo 1 mmol L^{-1} dos diferentes metais em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Azul: Cd^{2+} ; vermelho: Pb^{2+} , rosa: Ni^{2+} ; verde: Hg^{2+} e preto: ausência de metais.



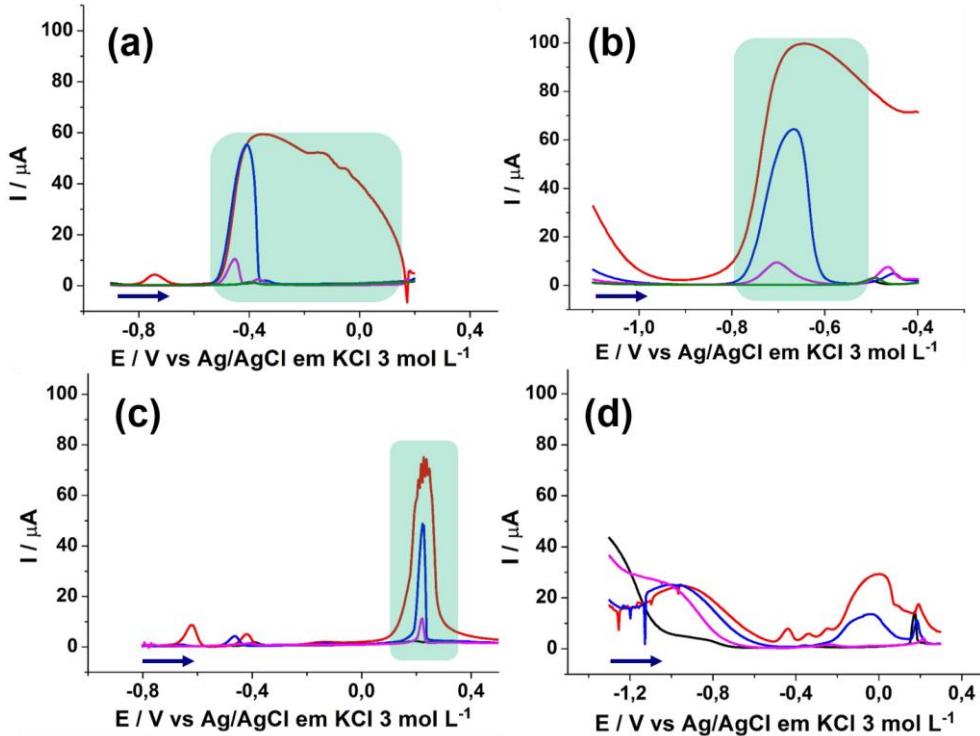
Fonte: A autora (2021)

Estabelecida a faixa de potencial característica de cada metal, foi possível determinar o menor valor de concentração detectável por técnicas eletroquímicas, utilizando o ECV sem modificações químicas ou eletroquímicas, pois este trabalho visa a identificação e remoção dos metais por meio do uso de métodos simples. Sabendo que as concentrações limites determinadas pelo CONAMA para a presença dos metais em água doce é da ordem de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o Ni^{2+} e $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , não utilizou-se a VC pois o limite de detecção desta técnica é da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso optamos por utilizar a VRA, que permite detecção de analitos com concentrações em torno de até $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta técnica é feita uma etapa de pré concentração redutiva do analito na superfície do

eletrodo, seguida de uma varredura oxidativa. Com isso, na etapa de redissolução anódica, a intensidade de corrente anódica será maior pois o analito reduzido está presente em maior quantidade na superfície do eletrodo. Portanto na detecção de baixas concentrações, a VRA se torna uma alternativa viável (PACHECO et al., 2013; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1983). Tendo isso em vista, a figura 22 apresenta os resultados das concentrações de 10^{-9} , 10^{-7} , 10^{-5} e 10^{-3} mol L⁻¹ para o Pb²⁺, Cd²⁺ (Figura 22a e 22b, respectivamente); 10^{-7} , 10^{-5} , 10^{-3} mol L⁻¹ para o Hg²⁺ (Figura 22c) e 10^{-4} e 10^{-3} mol L⁻¹ para o Ni²⁺ (Figura 22d).

Para o Ni²⁺ não foi possível detectar concentrações abaixo de 10^{-5} mol L⁻¹, provavelmente devido a não utilização de um agente complexante, pois neste trabalho optamos por não usá-los devido o interesse na detecção do Ni²⁺ utilizando uma menor quantidade de modificações possíveis, portanto foi empregado o ECV não modificado. Com isso, a detecção de baixas concentrações deste metal foi comprometida e o intervalo de concentração estudado foi distinto dos demais íons. Para o Hg²⁺ a concentração na ordem de 10^{-9} mol L⁻¹ também não foi detectada pela VRA.

Figura 22 - Voltamogramas de redissolução anódico dos íons metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com T_{dep} = 600 s. (a) Pb²⁺ (E_{dep} = -0,9 V), (b) Cd²⁺ (E_{dep} = -1,1 V), (c) Hg²⁺ (E_{dep} = -0,8 V) e (d) Ni²⁺ (E_{dep} = -1,3 V). Vermelho: 10⁻³ mol L⁻¹; azul: 10⁻⁵ mol L⁻¹; rosa: 10⁻⁷ mol L⁻¹ e 10⁻⁵ mol L⁻¹ (para o Ni²⁺); verde: 10⁻⁹ mol L⁻¹ e preto: ausência de metais.



Fonte: A autora (2021)

Na Figura 22 são apresentados os perfis voltamétricos do decréscimo da concentração dos metais analisados por VRA. Foi observado um alargamento do pico que ocorre na concentração de 10⁻³ mol L⁻¹ para os íons Pb²⁺ e Cd²⁺ e esse comportamento deve estar relacionado ao E_{dep} , fixado em -0,9 e -1,1 V, respectivamente (Figura 22a e 22b). Esses potencias ainda estão dentro da faixa em que ocorre o pico de redução do Pb²⁺ (-0,48 a -1,0 V) e do Cd²⁺ (-0,75 a -1,1 V) (Figura 22a e 22b), portanto provavelmente uma maior quantidade de metal foi depositado no ECV favorecendo a formação de vários sítios de ligação e consequentemente o alargamento do pico (BRAININA et al., 1977; HONEYCHURCH et al., 2002). Com o decréscimo da concentração, 10⁻⁵ e 10⁻⁷ mol L⁻¹, houve o surgimento de um pico com menor intensidade em aproximadamente -0,35 e -0,5 V no voltamograma do Pb²⁺ e Cd²⁺ respectivamente (Figura 22a e 22b). Segundo Brainina e coautores, o surgimento deste pico de menor intensidade ocorre devido a

heterogeneidade do eletrodo, ou seja, diferentes regiões do eletrodo podem apresentar energias de adsorção distintas. Portanto o pico de maior intensidade foi relacionado a região energeticamente mais favorável, formando uma monocamada, que pode cobrir a superfície do ECV apenas parcialmente. Outras monocamadas parciais podem também se formar em regiões energeticamente menos favoráveis, originando o surgimento do pico de menor intensidade (BRAININA et al., 1977).

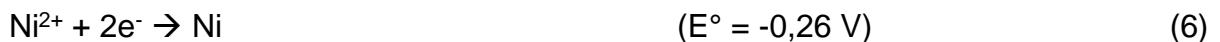
A Figura 22c é o resultado do voltamograma do íon Hg^{2+} . Neste caso foi aplicado um E_{dep} distante da faixa de redução deste íon (-0,2 a -0,5 V) com o objetivo de reduzir todas as formas disponíveis do mercúrio (Hg_2Cl_2 , Hg^{2+} , por exemplo) e também detectar o Hg. Sabendo que o Hg_2Cl_2 (equação 3) apresenta um potencial de redução padrão igual a 0,27 V, o pico de maior intensidade, obtido em aproximadamente $0,23 \pm 0,01$ V, foi atribuído a esta espécie e o deslocamento do potencial para valores menores deve ocorrer devido a formação de complexos entre o cloro e o mercúrio (SÁNCHEZ et al., 2011). Acreditamos que os demais picos observados são referentes a oxidação de outras espécies de mercúrio que podem ser formadas no seio da solução (equações 4 e 5).



a) Tabela de potencial de redução padrão

Em relação ao Ni^{2+} (Figura 22d), a alta afinidade com alguns tipos de agentes complexantes, que são usados na detecção deste metal, é bastante relatada na literatura (ALI et al., 1999; HUANG; CUI, 2007; ZHANG et al., 2020). Entretanto neste trabalho, além dos motivos citados anteriormente, não utilizamos agentes complexantes pois também pretendíamos evitar a competição entre a complexação da PA e do agente envolvido no processo. O perfil voltamétrico não tão claro do íon Ni^{2+} observado na figura 22d pode ser explicado por essa falta de afinidade entre o Ni^{2+} e o ECV. Alguns autores sugerem que a dissolução anódica do níquel em meio ácido apresenta uma superfície completamente ou parcialmente coberta por um filme de passivação formado por intermediários como Ni(OH)_2 e NiO_2 , ocasionando interferências no perfil voltamétrico do Ni^{2+} . No voltamograma cíclico (Figura 22d), foi atribuído a região de potencial referente a cada intermediário. Portanto o Ni(OH)_2 , o

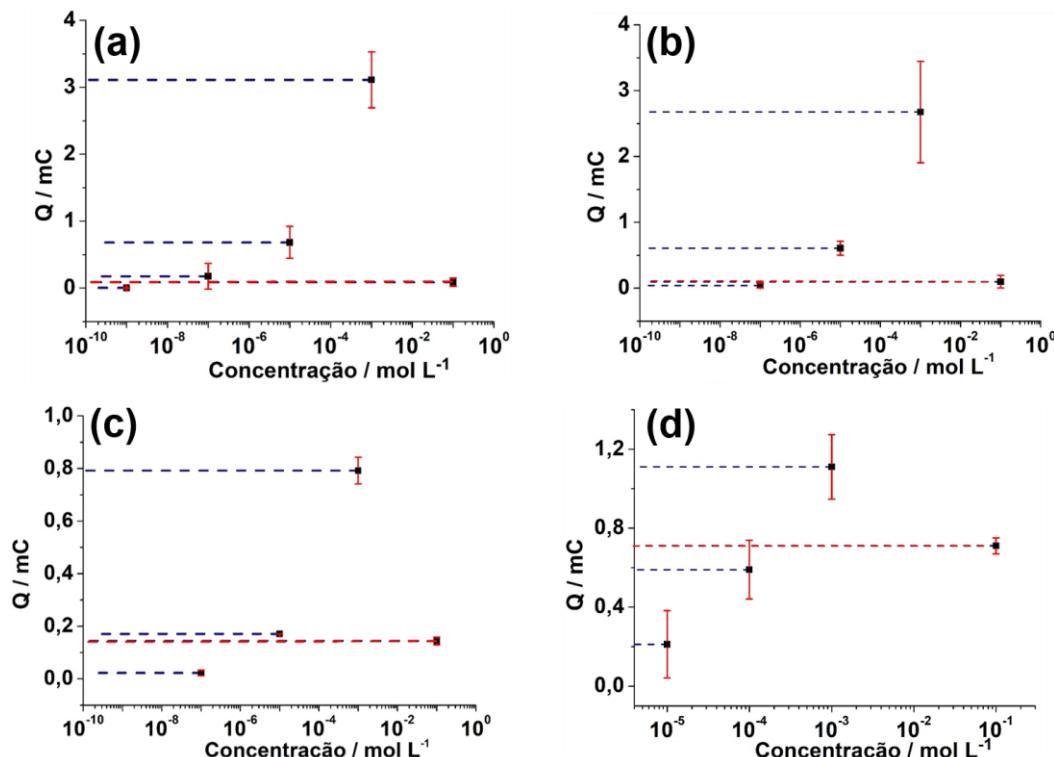
NiO_2 e o Ni^{2+} foram observados: na região inicial correspondente ao pico alargado observado em -1,1 a -0,6 V, no primeiro pico de menor intensidade em -0,45 V e nos dois picos seguintes em -0,35 e -0,2 V, respectivamente (Equações 6 a 9) (GONÇALVES; AZAMBUJA; SERPA LUCHO, 2002; REAL; VILCHE; ARVIA, 1980). Além destes, o pico em torno de 0 V foi atribuído a oxidação do níquel que ocorre através da interação do metal com o HCl, seguindo a equação 8.



A Figura 23 apresenta uma melhor visualização dos valores da carga (Q) obtidos a partir dos picos demarcados nos voltamogramas da Figura 22. Foi possível observar que a concentração de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, no sistema contendo Pb^{2+} , e $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, nos sistemas contendo Hg^{2+} e Cd^{2+} , os valores de Q foram inferiores ou próximos ao sistema na ausência de metais, indicando que a técnica não é sensível a estas concentrações, como mencionado acima. Portanto, as concentrações mínimas detectáveis por VRA foram de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o Pb^{+2} e de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cd^{+2} e o Hg^{+2} (Figura 23).

Devido a impossibilidade de definir apenas um pico característico para o processo redox do Ni^{2+} , os resultados referentes a este metal foram definidos a partir da integração de todo o voltamograma da corrente versus tempo (Figura 23d), distinguindo-se dos demais metais onde foi selecionado apenas um pico. Nesse contexto $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada a concentração limite detectável pela VRA para o Ni^{2+} , porém o desvio padrão da triplicata ainda nos possibilita trabalhar com a concentração de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pois o intervalo de flutuação das respostas nessa concentração pode sobrepor o intervalo observado na ausência de metais (HCl).

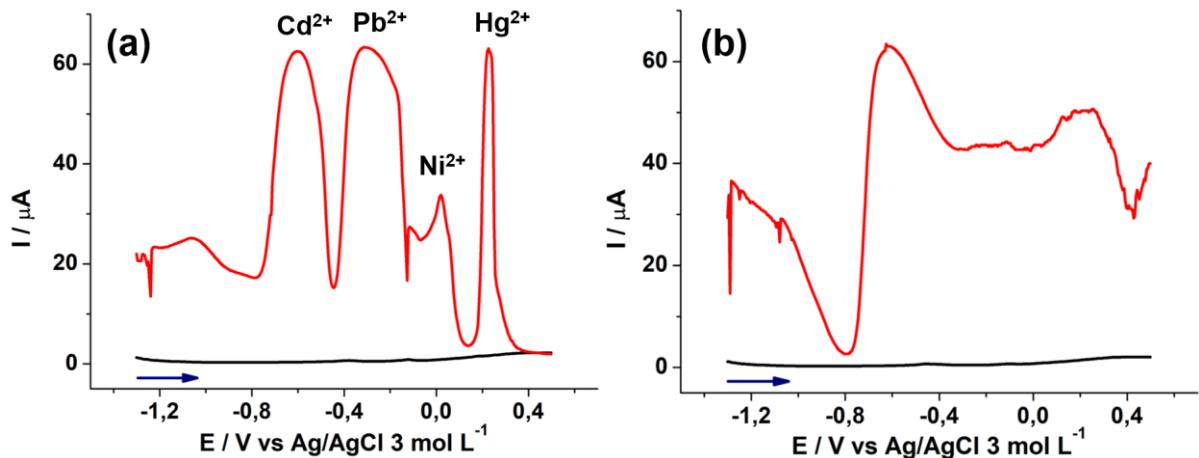
Figura 23 - Relação entre a carga obtida pela VRA e o logaritmo da concentração dos íons metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl. (a) Pb⁺²: 10⁻³, 10⁻⁵, 10⁻⁷ e 10⁻⁹ mol L⁻¹; (b) Cd⁺²: 10⁻³, 10⁻⁵, 10⁻⁷ e 10⁻⁹ mol L⁻¹ e (c) Hg⁺²: 10⁻³, 10⁻⁵ e 10⁻⁷ mol L⁻¹. A linha pontilhada em vermelho refere-se a carga obtida na ausência de metais em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl.



Fonte: A autora (2021)

Também foi avaliada a seletividade da VRA quando todos os metais estudados estão presentes no meio, através de uma solução contendo todos os metais na concentração de 1 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de HCl. Neste caso, foram estabelecidos dois t_{dep} diferentes (60 e 600 s). No primeiro os picos característicos de cada metal foram melhor definidos (Figura 24a), pois o tempo da etapa de pré concentração foi menor e consequentemente menos analito foi depositado na superfície do eletrodo, portanto, os metais foram distinguidos com mais homogeneidade. Quando t_{dep} foi igual a 600 s, os picos se tornaram alargados e não foi possível distinguir a região de potencial exata de cada metal, provavelmente devido a saturação da superfície do eletrodo (Figura 24b).

Figura 24 - Voltamograma anódico de redissolução de 1 mmol L⁻¹ de Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Ni²⁺ em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com v igual a 0,01 Vs⁻¹ com potencial de deposição de -1,3 V e tempo deposição igual à (a) 60 s e (b) 600 s e, respectivamente. Vermelho: Presença e preto: ausência dos metais.

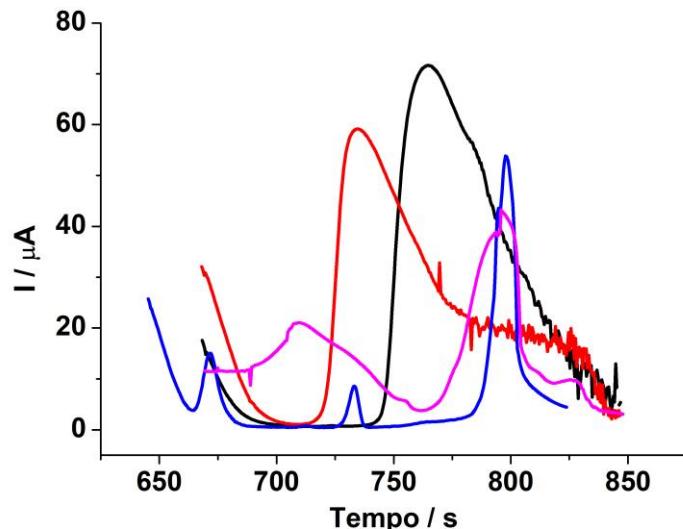


Fonte: A autora (2021)

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS METAIS APÓS A ADIÇÃO DO EXTRATO

Inicialmente foi realizado o estudo dos metais isolados, onde 1 mg mL⁻¹ de PA foi adicionado às soluções metálicas, esse sistema foi colocado em repouso por 1, 2, 3, 4 e 5 horas e comparado ao sistema com t igual a 0 horas, que corresponde a ausência do extrato. Para análise dos dados, foi obtida a carga envolvida no processo anódico redissolutivo através da integração dos picos nos voltamogramas em função do tempo (Figura 25) de cada íons. A quantidade de Q consumida no eletrodo foi relacionada a quantidade de metal presente no meio, ou seja, quanto menor a Q observada, menor seria a concentração do metal em solução.

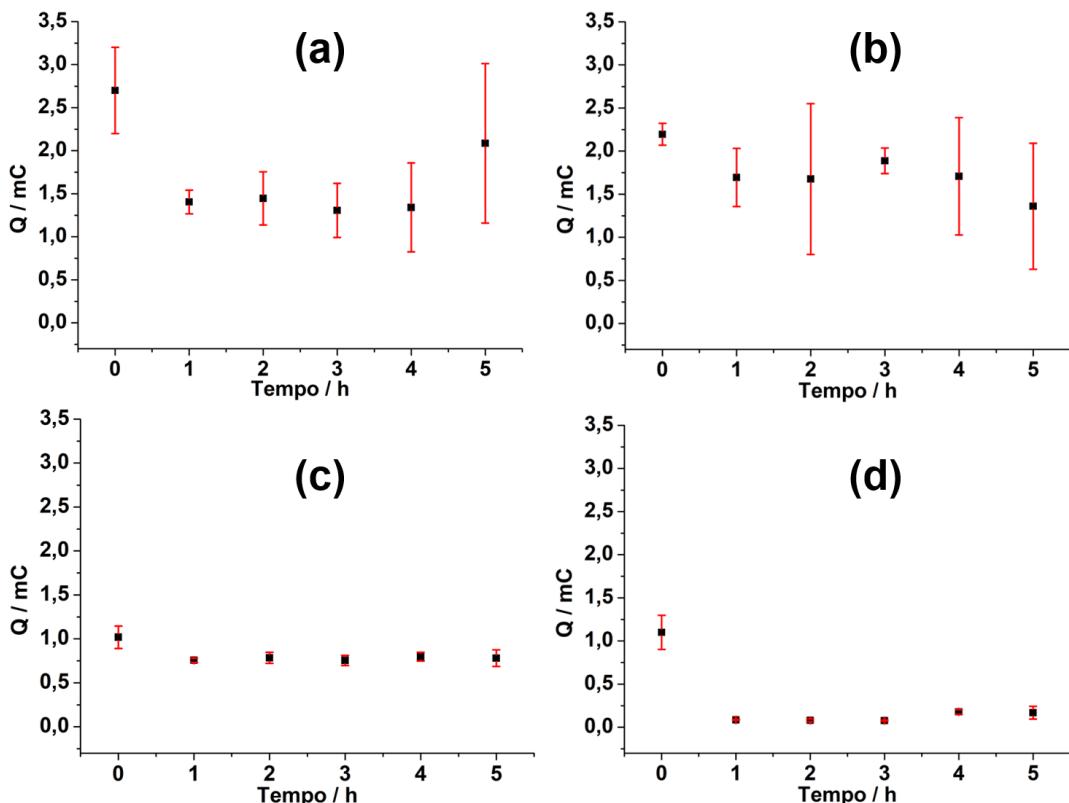
Figura 25 - Voltamograma de redissolução anódica, em função do tempo de varredura, dos íons metálicos (1 mol L^{-1}) em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com v igual a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e tempo deposição de 600 s . Preto: Pb^{2+} ; vermelho: Cd^{2+} ; azul: Hg^{2+} e rosa: Ni^{2+} . Todos na ausência de PA.



Fonte: A autora (2021)

Na figura 26 foi apresentada a Q obtida no decorrer do tempo para cada íon. Foi observado que uma maior variação ocorreu quando PA foi deixado com contato com os íons durante 1 hora, correspondendo um decréscimo de 48%, 23%, 25% e 93% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} respectivamente. Isso acontece pois quando $t = 1$ hora, existe uma maior disponibilidade dos íons e dos sítios de ligação do extrato, quando comparado aos demais tempos. Em relação ao Hg^{2+} pode-se observar que a quantidade de Q se mantém praticamente estável após o contato com a PA, indicando que a adsorção deste metal sofre pouca influência do tempo (Figura 26 c). Já em relação ao Ni^{2+} , a quantidade de Q ficou bem próxima de zero a partir do primeiro contato com o extrato, indicando que mesmo na ausência de um agente complexante, a interação Ni^{2+} - extrato não foi comprometida (Figura 26 d).

Figura 26 - Carga extraída do voltamograma de redissolução anódica dos íons metálicos (1 mol L^{-1}) em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com v igual a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e tempo deposição 600 s . (a) Pb^{2+} ; (b) Cd^{2+} ; (c) Hg^{2+} e (d) Ni^{2+} . $t = 0 \text{ h}$ (na ausência do extrato de PA) e $t = 1, 2, 3, 4$ e 5 h (na presença de 1 mg mL^{-1} PA).



Fonte: A autora (2021)

Outro ponto observado foi a maior variação de Q nos sistemas contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} , que provavelmente ocorre devido a formação de complexos entre a PA e estes metais, como comentado anteriormente (JELLINEK; CHEN, 1972). Portanto, a carga envolvida no processo varia de acordo com formação do complexo, que deve ser instável e quanto maior o tempo de contato, maior a possibilidade da sua formação, por isso, a barra de erro aumenta para os tempos maiores. Também foi observado que partir de $t = 4$ horas, os comportamentos destes metais são opostos. No caso do Cd^{2+} (Figura 26 b) a Q apresenta um decréscimo de 20% no valor em relação a $t = 5$ horas, enquanto que para o Pb^{2+} (Figura 26 a), nas mesmas condições, ocorre um aumento de 36%. Este comportamento pode estar relacionado com a estabilidade dos complexos, ou seja, com o Cd^{2+} a complexação deve ser mais estável e por

isso, a quantidade de metal disponível diminui quando $t = 5$ horas. Já com o Pb^{2+} , a complexação deve ser menos estável, portanto, o complexo deve se desfazer mais facilmente, ocasionando no aumento da quantidade de metal disponível quando $t = 5$ horas. A fim de investigar este comportamento, foi realizado um estudo com $t = 24$ horas, onde foi observado que a Q do Pb^{2+} apresenta um decréscimo maior que o Cd^{2+} , além da diminuição do erro associado a medida, quando comparado a $t = 5$ horas (Tabela 6), indicando o complexo entre o Pb^{2+} e PA necessita de um tempo maior para atingir a estabilidade. Já o Cd^{2+} apresenta valores de Q próximos ao observado em 5 horas, portanto provavelmente o complexo formado com este metal necessita de um tempo menor para atingir sua estabilidade.

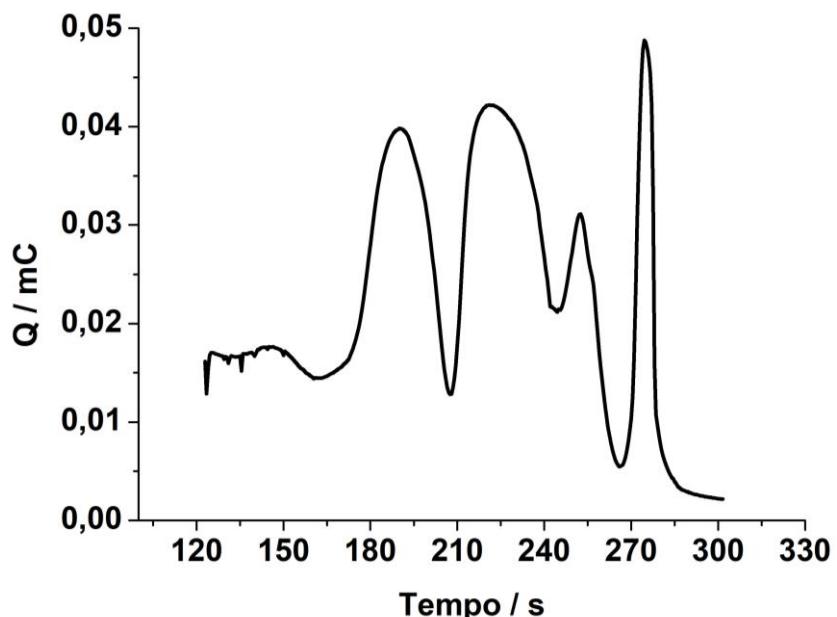
Tabela 6 - Quantidade de carga extraída do voltamograma de redissolução anódica do Pb^{2+} e Cd^{2+} quanto em contato por 5 e 24 horas com o extrato de PA.

Tempo (h)	$Q - \text{Pb}^{2+}$ (mC)	$Q - \text{Cd}^{2+}$ (mC)
5	$2,1 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,7$
24	$1,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$

Fonte: A autora (2021)

Estabelecido o comportamento dos metais de forma isolada quando em contato com o extrato, iniciamos o estudo no sistema contendo todos os metais juntos na mesma solução, em contato com 1 mg mL^{-1} com PA por 1, 2, 3, 4 e 5 horas (Figura 27). Porém foi utilizado T_{dep} igual a 60 s, pois, como foi visto anteriormente (Figura 24), os picos dos metais apresentam uma melhor definição.

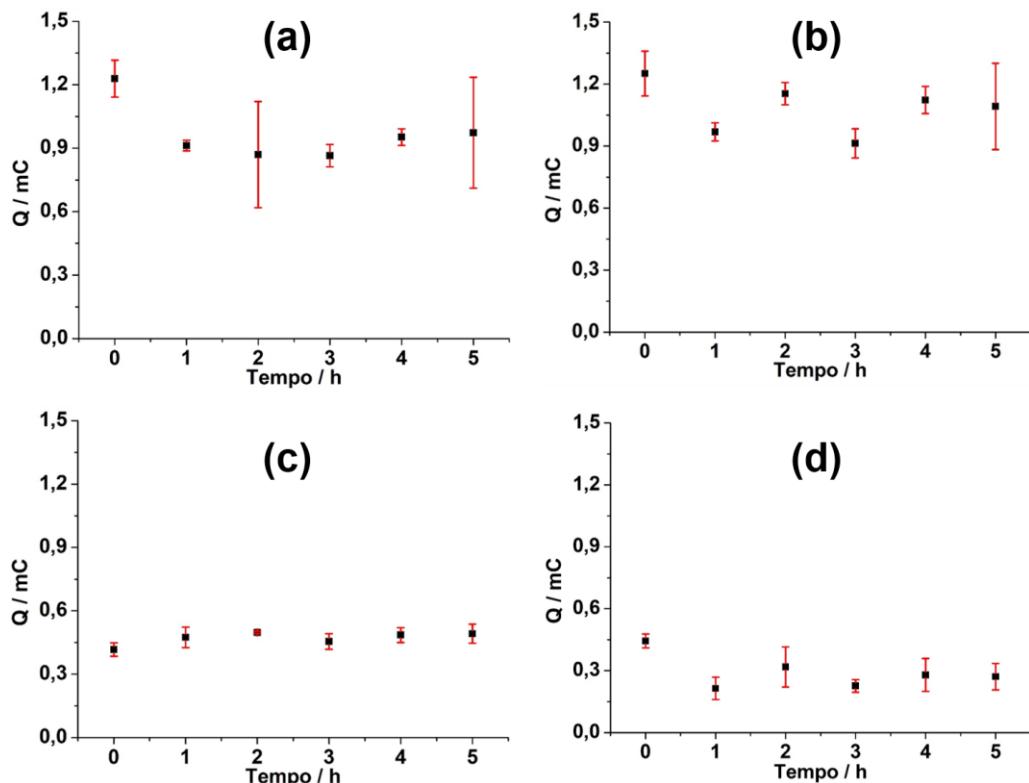
Figura 27 - Gráfico da carga em função do tempo de varredura, dos íons metálicos (1 mol L^{-1}) em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com v igual a $0,01 \text{ Vs}^{-1}$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e tempo deposição de 60 s , na ausência de PA.



Fonte: A autora (2021)

Nesse sistema também foi observado que a maior variação da quantidade de Q acontece após o contato dos íons com 1 h de PA, onde ocorre o decréscimo de 26%, 22% e 52% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, e um aumento de 12% para o Hg^{2+} (Figura 28). Este aumento pode estar relacionado com a distância entre o potencial de deposição aplicado ($-1,3 \text{ V}$) e o potencial de redução deste metal ($-0,8 \text{ V}$), que pode ocasionar em uma maior quantidade de íons de Hg^{2+} disponível. Além disso, este é um dos metais que apresenta uma maior dificuldade de interação com a PA, como observado nas porcentagens de variação de Q no estudo com os metais isolados, e provavelmente essa dificuldade foi intensificada quando se tem a disputa dos outros íons pelo sítio ativo do extrato, resultando em uma certa estabilidade na quantidade de Q do Hg^{2+} , devido as pequenas variações observadas.

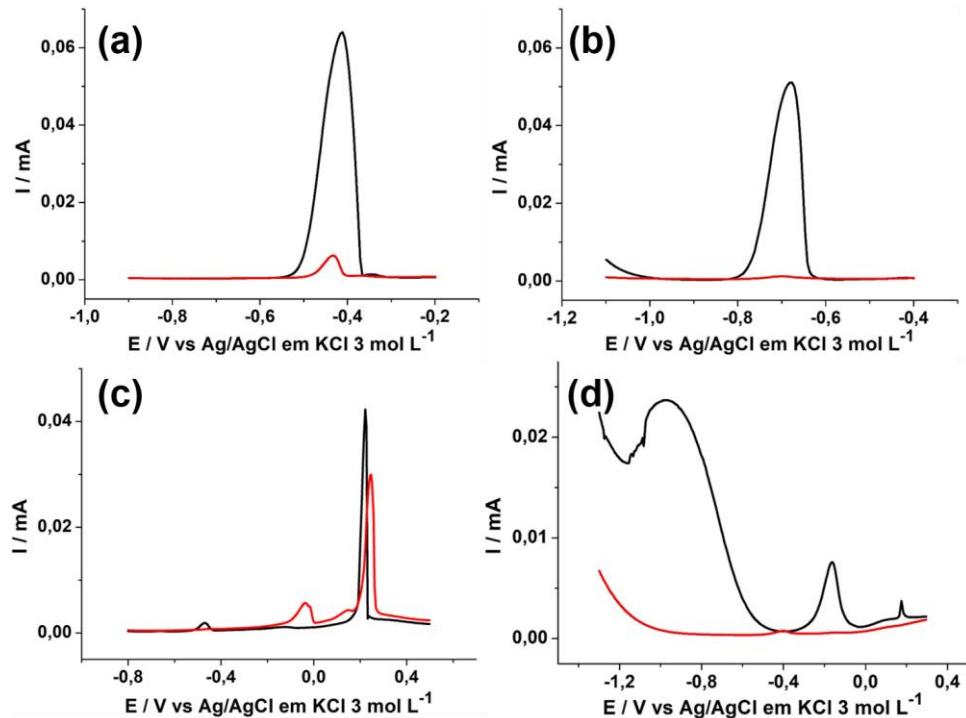
Figura 28 - Variação da carga extraída do voltamograma de redissolução anódica dos íons metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com v igual a 0,01 Vs⁻¹, potencial de deposição de -1,3 V e tempo deposição 60 s. (a) Pb⁺²; (b): Cd⁺²; (c) Hg⁺² e (d) Ni⁺². t = 0 h (na ausência do extrato de PA) e t = 1, 2, 3, 4 e 5 h (na presença de 1 mg mL⁻¹ PA).



Fonte: A autora (2021)

Por fim, foi feita uma estimativa sobre a porcentagem de redução dos metais presentes no meio a partir do uso do extrato de PA. Para isso as intensidades das correntes de pico dos metais foram observada em concentrações intermediárias dos mesmos, sendo 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o Cd⁺², Pb⁺² e Hg⁺² e 10⁻⁴ mol L⁻¹ para o Ni⁺². Desta maneira, a partir das diminuições observadas na intensidade da I_{pa} , foi calculada a porcentagem do metal removido pela ação do biopolímero (Figura 29).

Figura 29 - Voltamogramas de redissolução anódico dos íons metálicos em solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl com T_{dep} = 600 s. (a) Pb²⁺ (10⁻⁵ mol L⁻¹), (b) Cd²⁺ (10⁻⁵ mol L⁻¹), (c) Hg²⁺ (10⁻⁵ mol L⁻¹) e (d) Ni²⁺ (10⁻⁴ mol L⁻¹). Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.



Fonte: A autora (2021)

A tabela 6 apresenta a porcentagem extraída pela PA para o Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺. Esse valor foi obtido a partir da relação entre a I_{pa} e a concentração (Equação 2) observados antes e após a adição da PA, durante 2 horas. Eliminando as variáveis A, n, v e D que são constantes para este sistema, foi obtida, por meio da razão das equações 10 e 11, a concentração final (C_f) da solução após a adição de PA. Multiplicando pelo volume utilizado na célula (5 mL), tem-se o número de mol (N) envolvido no processo (Equação 12). Por fim, utilizando número de mol final (N_f) e inicial (N_i), chegamos ao valor da porcentagem do metal que foi extraída pela PA.

$$I_{pi} = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_i \quad (10)$$

$$I_{pf} = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_f \quad (11)$$

$$N_f = N_i \frac{I_{pf}}{I_{pi}} \quad (12)$$

Tabela 7 - Porcentagem do metal extraída pelo extrato da *Opuntia ficus indica* em termos de número de mol para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

Metal	% Extraído
Pb^{2+}	91
Cd^{2+}	99
Hg^{2+}	33
Ni^{2+}	--

Fonte: A autora (2021)

A porcentagem do Ni^{2+} extraído pela PA não foi determinada, pois os picos característicos deste metal, após a adição do extrato, não foram observados, indicando que a quantidade de níquel disponível em solução não pôde ser detectada pela técnica utilizada. Este comportamento pode estar associado a concentração de Ni^{2+} utilizada (10^{-5} mol L $^{-1}$), que foi inferior ao limite de detecção deste metal observado pela VRA (10^{-4} mol L $^{-1}$). Em relação ao Hg^{2+} , considerando a baixa porcentagem de extração, foi utilizado um TC entre o extrato e o este metal de 2 horas. Observou-se que a porcentagem aumentou para 54%, porém o metal ainda continua presente em grande quantidade na solução, indicando que seria necessário um TC superior a 2 horas ou um tratamento mais rigoroso para remoção deste metal.

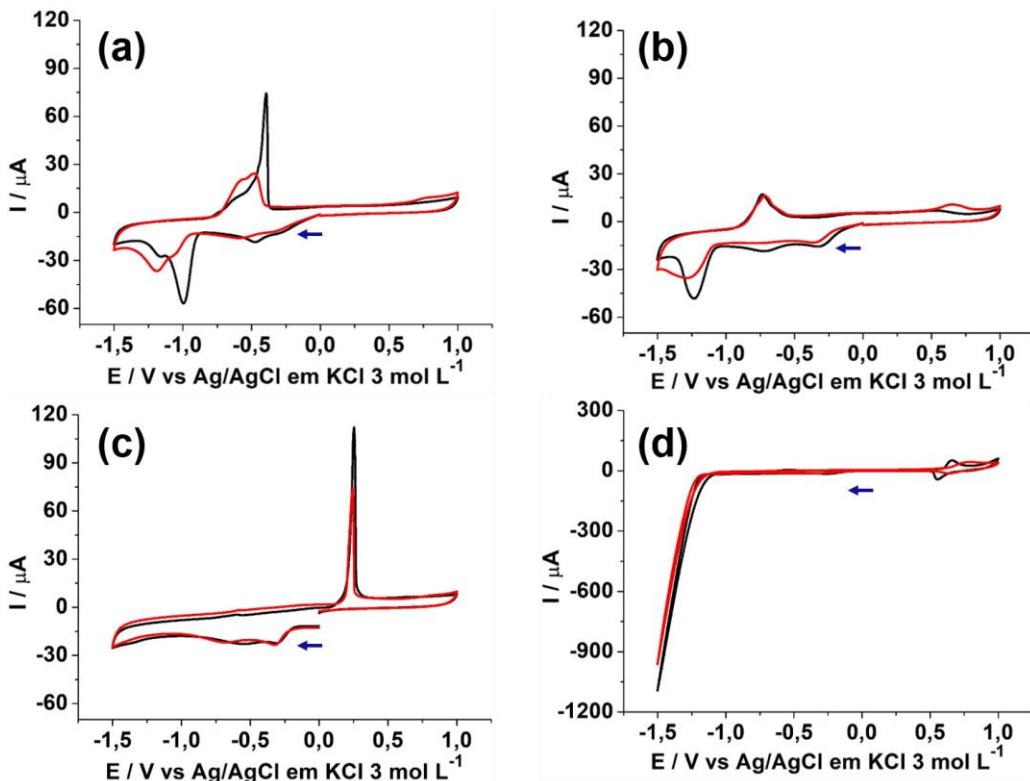
5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL QUADRÁTICO 2³ COM REPETIÇÃO NO PONTO CENTRAL

Algumas condições anteriormente avaliadas ([PA] e o TC), juntamente com o pH, foram os principais alvos deste planejamento fatorial de modelo quadrático, que tem como objetivo determinar qual dos parâmetros apresenta maior influência na remoção dos metais presentes em meio aquoso. Neste modelo utilizamos quatro repetições no ponto central e uma rotação de face centrada com distância axial igual a 1, visando evitar os casos que ultrapassassem os valores dos limites estabelecidos para os parâmetros analisados, como por exemplo pH menor que 5, TC menor que 1 hora ou [PA] próxima de zero.

A faixa de pH foi escolhida entre valores intermediários de 5 a 6, pois em pHs menores a biossorção de alguns metais, como o Cd^{2+} e o Pb^{2+} , são menos eficientes. Este comportamento ocorre devido a competição, entre os cátions metálicos e cátions de H_3O^+ , pela superfície da biomassa, como relatado em alguns estudos. À medida que o pH aumenta, a disponibilidade de cátions ácidos do meio diminui, facilitando a atração entre a biomassa e os metais carregados positivamente, explicando o aumento da eficiência de adsorção dos íons metálicos (BARKA et al., 2013; VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2005).

A Figura 30 ilustra o perfil voltamétrico dos íons metálicos, na ausência (em preto) e na presença (em vermelho) da PA, obtido no experimento 1, como descrito na tabela 5. Neste estudo utilizamos a I_{pa} como parâmetro para avaliar a extração dos íons pela PA, pois a corrente está diretamente relacionada com a concentração do analito. Como resultado deste planejamento obtivemos o gráfico de Pareto, onde observamos a significância dos parâmetros isolados (A, B, C) ou combinados, linearmente (AB, AC, BC) e quadraticamente (AA, BB, CC), entre si. Neste gráfico os valores podem ser positivos (quando a significância aumenta do nível inferior, -1, ao nível superior, 1), representados pela cor cinza, ou negativos (quando o aumento da significância ocorre do nível superior, 1, ao inferior, -1), representados pela cor azul.

Figura 30 - Voltamograma cíclico de soluções contendo, (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Hg^{2+} e (d) Ni^{2+} em 0,1 mol L^{-1} de HCl pH 5. Vermelho: presença de PA e preto: ausência de PA.



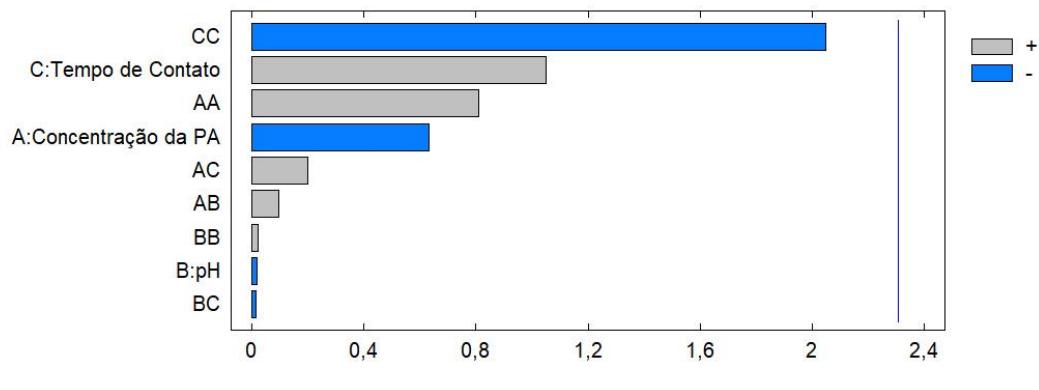
Fonte: A autora (2021)

Nos gráficos de Pareto a seguir, pode ser observado que a significância dos parâmetros extraídos não ultrapassa a linha de significância do modelo e, além disso, os R^2 são de 40%, 30% e 40% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado devido a maior variação obtida entre as repetições dos experimentos que entre um experimento e outro. Entretanto, utilizamos esses dados para avaliar qualitativamente qual parâmetro possui um efeito maior na remoção dos metais.

Nesse contexto, iniciamos nossa avaliação pelo Pb^{2+} (Figura 31), que possui um maior efeito do TC e da [PA] na intensidade da I_{pa} . Porém, o TC tem maior significância, no sentido negativo, quando apresenta uma interação quadrática, ou seja, em uma hora ocorre a maior variação da quantidade de Pb^{2+} disponível em solução. Já a [PA] também apresenta maior significância na interação quadrática, porém em sentido positivo, ou seja, quando [PA] foi igual a 0,5 g L^{-1} , ocorreu um decréscimo mais significativo quando comparado as concentrações inferiores.

Portanto, uma maior remoção deste metal deve ocorrer quando os valores de [PA] e TC for de 0,5 g L⁻¹ e 1 hora, respectivamente.

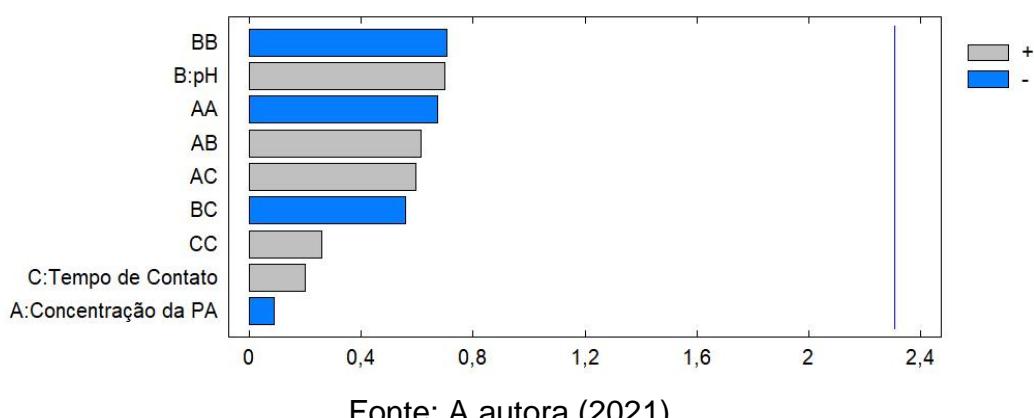
Figura 31 - Gráfico de Pareto para o Pb²⁺. Onde A: [PA]; B:pH e C: TC.



Fonte: A autora (2021)

Na análise do Cd²⁺ foi observado que o pH, tanto na interação quadrática quanto na linear, e a [PA] com interação quadrática, são ligeiramente mais significativos na remoção deste metal (Figura 32). Entretanto, as interações quadráticas entre estes fatores são mais efetivas em seus valores inferiores, ou seja, quando o pH for igual a 5 e [PA] for 0,025 g L⁻¹. Foram observados também que as interações lineares possuem valores próximos das interações quadráticas, causando uma indeterminação na análise do parâmetro mais efetivo na remoção deste metal. Porém podemos afirmar que as interações lineares de TC e [PA] e a quadrática de TC possuem menor efeito na remoção do Cd²⁺.

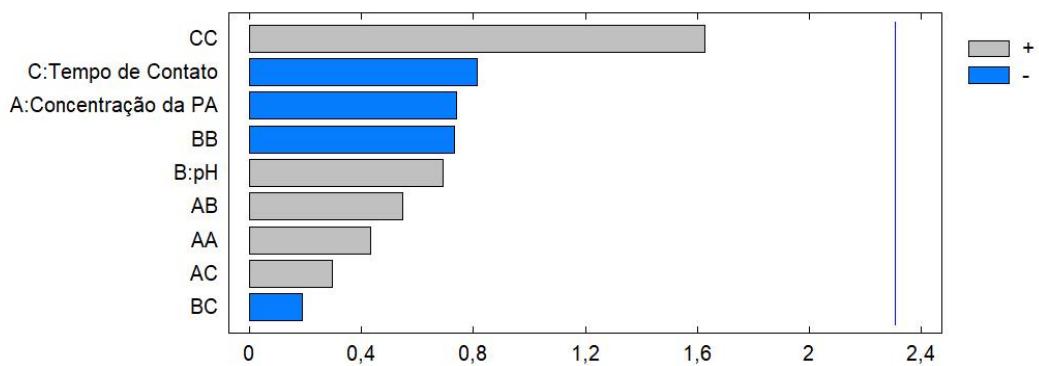
Figura 32- Gráfico de Pareto para o Cd²⁺. Onde A: [PA]; B:pH e C: TC.



Fonte: A autora (2021)

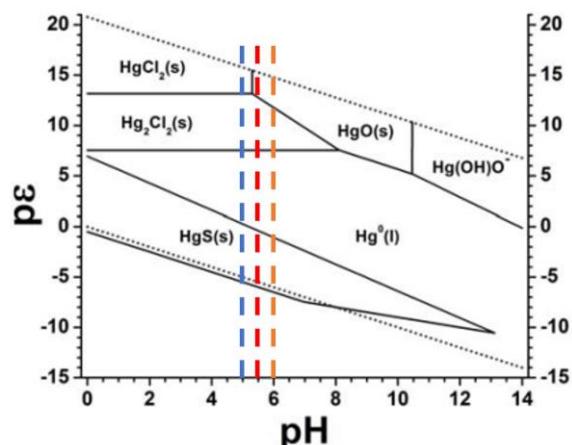
Similarmente ao caso do Pb^{2+} , a interação quadrática do TC apresenta maior efeito na remoção do Hg^{2+} (Figura 33), porém no sentido positivo, ou seja, uma maior quantidade deste metal foi removida em 3 horas, corroborando os dados obtidos no tópico 5.4. Outros parâmetros como [PA] e pH possuem significância próximas, mas em sentido contrário, ou sejam valores inferiores destes parâmetros apresentam maior eficácia na remoção do Hg^{2+} . Uma possível explicação para o valor inferior do pH, na interação quadrática, ter sido mais significativo pode ser extraída a partir da observação do diagrama de Pourbaix para este metal (Figura 34), onde foi visto que a partir do pH 5,5 o Hg^{2+} na forma de HgCl_2 passa a ser instável e portanto pode dificultar a sua adsorção no extrato da PA (SPYROPOULOU; LAZAROU; LASPIDOU, 2018).

Figura 33 - Gráfico de Pareto para o Hg^{2+} . Onde A: [PA]; B:pH e C: TC.



Fonte: A autora (2021)

Figura 34 - Diagrama de Pourbaix para as fases sólidas do Hg, em contato com soluções de Cl^- e SO_4^{2-} .



Fonte: (SPYROPOULOU; LAZAROU; LASPIDOU, 2018)

Para o Ni²⁺ a análise foi comprometida devido a redução da I_{pa} após a adição do extrato da PA, causando a indeterminação dos picos redox observados por VC. Portanto, não foi possível realizar as análises do planejamento fatorial para este metal.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da análise termogravimétrica foi observado que o extrato obtido a partir da *Opuntia ficus indica* se mantém estável até a temperatura de 600 °C, onde 63% do cacto foi degradado. A perda de água também se mostrou resistente, ocorrendo em aproximadamente 114 °C, corroborando a dificuldade do cacto em desprender a água da sua estrutura. Além disso foi observado, por meio da caracterização por EDS, a presença de traços de Pb²⁺ e Cd²⁺ em algumas regiões do extrato, após 2 horas de contato com a solução metálica, indicando que o cacto possui uma capacidade de adsorver ou complexar com estes metais.

Através da voltametria cíclica foi observado que o cacto possui afinidade com o Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ reduzindo ou deslocando o potencial de pico dos processos redox destes íons, confirmando os indícios de que a *Opuntia* pode ser utilizada na adsorção de metais presentes em sistemas aquosos.

Por meio da voltametria de redissolução anódica foi possível realizar uma análise quantitativa, utilizando a carga e a corrente de pico anódica dos voltamogramas. Através da análise da carga envolvida, estudamos os metais em conjunto e isoladamente no meio. Neste último observamos que o cacto remove 48%, 23%, 25% e 93% do Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Ni²⁺, respectivamente, após permanecer em contato por apenas uma hora com a solução contendo os íons metálicos. Quando os íons estão presentes em uma mesma solução ocorre o decréscimo na porcentagem de remoção destes metais (26%, 22% e 52% para o Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, respectivamente, e um aumento de 12% para o Hg²⁺), após o mesmo tempo de contato, devido a disputa dos metais pelos sítios de ligação disponíveis no extrato. Entretanto, utilizando a corrente de pico anódica de cada íon, quando a concentração foi de 10⁻⁵ mol L⁻¹ e foram obtidos valores de 91%, 99% e 33% para o Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺, respectivamente, após duas horas de contato entre o cacto e os metais.

Por fim, no planejamento fatorial foi observado que os fatores TC e [PA] possuem maior influência na redução da I_{pa} do Pb²⁺ e Hg²⁺. Já no caso do Cd²⁺, o pH, [PA] e as interações lineares dos três parâmetros apresentaram efeitos similares. Entretanto, o TC e a interação linear da [PA] foram os parâmetros que apresentaram menor significância na remoção deste metal. No caso do Ni²⁺, os picos referentes aos processos redox ficaram indefinidos.

6.1 PERSPECTIVAS

- 1) Para obter informações sobre a contaminação metálica em determinadas regiões, utilizar a *Opuntia* para mapear as condições dos solos por meio das análises da presença de metais na estrutura deste cacto, utilizando técnicas cromatográficas ou caracterizações por EDS;
- 2) Com o princípio ativo da *Opuntia*, é possível desenvolver uma plataforma biosensora utilizando o princípio da adsorção de metais para determinar a presença de determinado metal no meio;
- 3) Por fim, utilizar o extrato em pó para realizar testes em sistemas contendo águas ambientais contaminadas com metais para verificar a eficácia da extração do metal pela *Opuntia*.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Água e Saneamento Básico. **Resolução 601**, 2015.

AHMAD, M.; AHMED, S.; IKRAM, S. Adsorption of heavy metal ions: Role of chitosan and cellulose for water treatment. **International Journal of Pharmacognosy**, v. 2, n. 6, p. 280–289, 2015.

AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. **Desalination**, v. 315, p. 2–17, 2013.

ALI, A. et al. Determination of nickel after online sorbent preconcentration by FI-FAAS using dimethylglyoxime as a complexing agent. **Microchemical Journal**, v. 63, n. 3, p. 365–373, 1999.

ALPIZAR-REYES, E. et al. Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica L.*) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. **Journal of Food Engineering**, v. 209, p. 68–75, 2017.

ANA. **Cuidando das Águas: soluções para melhorar a qualidade**. [s.l: s.n.].

Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas, APDA. p. 1–2, 2012.

BABY, J. et al. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. **International Journal of Biological and Chemical Sciences**, v. 4, n. 4, p. 939–952, 2011.

BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 144–149, 2013.

BOTHARA, S. B.; SINGH, S. Thermal studies on natural polysaccharide. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 2, n. 2 SUPPL., p. S1031–S1035, 2012.

BOWERS, M. L.; YENSER, B. A. Electrochemical behavior of glassy carbon electrodes modified by electrochemical oxidation. **Analytica Chimica Acta**, v. 243, n. C, p. 43–53, 1991.

BRAININA, K. Z. et al. Discharge-ionization of metals on an indifferent electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 255–261, 1977.

ČERNÁ, M. Use of solvent extraction for the removal of heavy metals from liquid wastes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 34, n. 2, p. 151–162, 1995.

CHENG, S. Y. et al. New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 11, p. 1255–1268, 2019.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CONAMA. Resolução CONAMA 357/2005. **Diário Oficial da União, Brasil**, v. 575, p. 330–337, 2017.

CONNOR, R. et al. **Águas residuais**. [s.l: s.n.].

COŞKUN, R.; SOYKAN, C.; SAÇAK, M. Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 6, p. 599–608, 2006.

D. LÓPEZ-LEÓN, L. et al. Electrochemical Behavior of a Cactus Mucilage-Based Corrosion-Resistant Coating. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, p. 10016–10031, 2019.

DAVID SMITH, J.; REDMOND, J. D. Anodic stripping voltammetry applied to trace metals in seawater. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 169–175, 1971.

DEVADAS, B.; RAJKUMAR, M.; CHEN, S. M. Simultaneous determination of adenine and thymine in presence of guanine at electrochemically activated glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 4, p. 5241–5249, 2013.

DONNER, M. W. et al. Unravelled keratin-derived biopolymers as novel biosorbents for the simultaneous removal of multiple trace metals from industrial wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 1539–1546, 2019.

FARGHALY, O. A. Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: An approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. **Microchemical Journal**, v. 75, n. 2, p. 119–131, 2003.

FELIX, F. S. et al. Determination of Cd, Pb and Ni by square wave stripping voltammetry in particulate matter collected in workplace atmosphere of some brazilian industrial foundries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 801–807, 2005.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. et al. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3180–3188, 2003.

FERNANDEZ, M. F.; SOARES, S. R. A.; NUNES, C. M. Estimativas de preços de implementação, operação e manutenção de unidades e de sistemas de adução, de bombeamento e de tratamento de água. p. 1–13, 2015.

GONÇALVES, R. S.; AZAMBUJA, D. S.; SERPA LUCHO, A. M. Electrochemical studies of propargyl alcohol as corrosion inhibitor for. **Corrosion Science**, v. 44, n. 3, p. 467–479, 2002.

HABIBI, Y. et al. Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 6, p. 1119–1127, 2004.

HASTUTI, B. et al. The Synthesis of Carboxymethyl Chitosan-Pectin Film as Adsorbent for Lead (II) Metal. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, n. 6, p. 349–353, 2013.

HONARMAND, E. et al. Inhibition effect of opuntia stem extract on corrosion of mild steel: a quantum computational assisted electrochemical study to determine the most effective components in inhibition. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 53, n. 3, p. 560–572, 2017.

HONEYCHURCH, K. C. et al. Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode. **Talanta**, v. 57, n. 3, p. 565–574, 2002.

HRITCU, D.; DODI, G.; POPA, M. I. Heavy Metal Ions Adsorption on Chitosan-Magnetite Microspheres. **International Review of Chemical Engineering**

(I.RE.CH.E.), v. 4, n. 3, p. 364–368, 2012.

HU, I. F.; KARWEIK, D. H.; KUWANA, T. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 189, n. 1, p. 59–72, 1985.

HU, X. et al. Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of thiocalix[4]arene-loaded resin to heavy metal ions. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 76–83, 2010.

HUANG, Y. S.; CUI, F. Z. Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9- 11 SPEC. ISS., p. 5416–5418, 2007.

ISA, B. K. et al. Health risk assessment of heavy metals in water, air, soil and fish. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 204–210, 2015.

JELLINEK, G.; CHEN, P. A. Poly (galacturonic Acid) -Bivalent. v. 10, p. 287–293, 1972.

JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 8, p. 36–44, 2015.

KEBEDE, T. G. et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by Moringa stenopetala seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1378–1389, 2018.

LIU, T. et al. Acute impact of Hg^{2+} , Cu^{2+} , and Ag^+ on the formation of biopolymers and nitrogenous soluble microbiological products in activated sludge for wastewater treatment. **Environmental Pollution**, v. 267, p. 115388, 2020.

LORD, H. L.; ZHAN, W.; PAWLISZYN, J. **Fundamentals and applications of needle trap devices**. [s.l: s.n.]. v. 2

MADERA-SANTANA, T. J. et al. Mucilage from cladodes of opuntia spinulifera salm-dyck: Chemical, morphological, structural and thermal characterization. **CYTA - Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 650–657, 2018.

MARTIN, A. A. et al. Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of Pereskia aculeata. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 20–

28, 2017.

MCDOWALL, D. J.; GUPTA, B. S.; STANNETT, V. T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. **Progress in Polymer Science**, v. 10, n. 1, p. 1–50, 1984.

MILLER, S. M. et al. Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment. **Environ. Sci. Technol**, v. 42, n. 6, p. 4274–4279, 2008.

MOHOD, C. V; DHOTE, J. Review of Heavy Metals in Drinking Water and Their Effect on Human Health. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 7, p. 2992–2996, 2013.

MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1727–1731, 2014.

NDABIGENGESERE, A.; SUBBA NARASIAH, K. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781–791, 1998.

NIELSEN, G. D. et al. Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 154, n. 1, p. 67–75, 1999.

NOEL, M.; ANANTHARAMAN, P. N. Voltammetric studies on a glassy carbon electrode. Part II. Factors influencing the simple electron-transfer reactions?the K₃[Fe(CN)₆]-K₄[Fe(CN)₆] system. **The Analyst**, v. 110, n. 9, p. 1095, 1985.

OBASOHAN, E. E. Bioaccumulation of chromium , copper , maganese , nickel and lead in a freshwater cichlid , *hemichromis fasciatus* from Ogbia River in Benin City , Nigeria. **African Journal of General Agriculture**, v. 4, n. 3, p. 141–152, 2008.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Quimica**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PETER, M.; GOPALAKRISHNAN, S.; KANNADASAN, T. Adsorption of Copper by Ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin (EMCMCR). **Ajer.Us**, n. 05, p. 114–121, 2013.

PETERSSON, I.; AHLBERG, E. Kinetics of the electrodeposition of PbSn alloys. Part II. At polycrystalline gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 485, n. 2, p. 178–187, 2000.

RASHKOVA, B. et al. Electrodeposition of Pb on n-Si(111). **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 19–20, p. 3021–3028, 1998.

REAL, S. G.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The characteristics of the potentiodynamic potential/current profiles obtained with the Ni/0.5N H₂SO₄ interface. A contribution to the mechanism of the electrode process. **Corrosion Science**, v. 20, n. 4, p. 563–586, 1980.

REFAAT ALAWADY, A. et al. Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. November 2019, p. 124267, 2020.

REHIOUI, M. et al. Corrosion inhibiting effect of a green formulation based on Opuntia Dillenii seed oil for iron in acid rain solution. **Helion**, v. 7, n. 4, p. e06674, 2021.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, S. et al. Extraction and characterization of mucilage from wild species of opuntia. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, n. 3, p. 285–292, 2014.

ROSSINI, M.; GARRIDO, J. G.; GALLUZZO, M. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1817–1826, 1999.

SÁENZ, C.; SEPÚLVEDA, E.; MATSUHIRO, B. Opuntia spp. mucilage's: A functional component with industrial perspectives. **Journal of Arid Environments**, v. 57, n. 3, p. 275–290, 2004.

SÁNCHEZ, J. et al. Determination of mercury by anodic stripping voltammetry in aqua regia extracts. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 29, n. 3, p. 197–210, 2011.

SCHARDONG, S. I. et al. Cidade De Três De Maio - Rs 1 the Study of Implementation and Cost Estimation of an Ete in the City of Três De Maio – Rs. 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, E. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis.** [s.l: s.n.]. v. 152

SPYROPOULOU, A.; LAZAROU, Y. G.; LASPIDOU, C. Mercury Speciation in the Water Distribution System of Skiathos Island, Greece. **Proceedings**, v. 2, n. 11, p. 668, 2018.

SYNYTSYA, A. et al. The complexation of metal cations by D-galacturonic acid: A spectroscopic study. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 14, p. 2391–2405, 2004.

TAVARES, F. O. et al. Environmentally friendly biosorbents (husks, pods and seeds) from *Moringa oleifera* for Pb(II) removal from contaminated water. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 24, p. 3145–3155, 2017.

TORRES-ACOSTA, A. A.; GONZÁLEZ-CALDERÓN, P. Y. *Opuntia ficus-indica* (OFI) mucilage as corrosion inhibitor of steel in CO₂-contaminated mortar. **Materials**, v. 14, n. 5, p. 1–14, 2021.

TRACHTENBERG, S.; MAYER, A. M. Composition and properties of *Opuntia ficus-indica* mucilage. **Phytochemistry**, v. 20, n. 12, p. 2665–2668, 1981.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 10, p. 3267–3275, 2005.

WANG, W. B. et al. One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu²⁺ ion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 106, p. 51–59, 2013.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

YOKOI, H. et al. Biopolymer flocculant produced by an *Pseudomonas* sp. **Biotechnology Techniques**, v. 12, n. 7, p. 511–514, 1998.

ZARE, H. R.; GOLABI, S. M. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) at a chlorogenic acid modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 1, p. 14–23, 1999.

ZHANG, H. et al. Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials. **Nuclear Engineering and Design**, v. 275, p. 322–328, 2014.

ZHANG, W. et al. Structural and magnetic properties of Ni–Cu–Co ferrites prepared from sol-gel auto combustion method with different complexing agents. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 816, n. xxxx, p. 152501, 2020.

ZIA, Z.; HARTLAND, A.; MUCALO, M. R. Use of low-cost biopolymers and biopolymeric composite systems for heavy metal removal from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 4389–4406, 2020.