



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAROLINE DE GOES SAMPAIO

**REMOÇÃO DE CROMO (VI) A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE *Mangifera*
indica L.**

**FORTALEZA-CEARÁ
2015**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REMOÇÃO DE CROMO (VI) A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE *Mangifera*
indica L.**

CAROLINE DE GOES SAMPAIO

**Tese de doutorado submetida à Coordenação do
curso de pós-graduação em Química, como
requisito parcial para a obtenção do título de
doutora em Química**

**Orientadora: Dra. Maria Teresa Salles Trevisan
Coorientadora: Dra. Helena Becker**

**FORTALEZA-CEARÁ
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S182r Sampaio, Caroline de Goes.

Remoção de cromo (vi) a partir da utilização de subprodutos de Mangifera indica L. / Caroline de Goes Sampaio. – 2015.

147 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.

Orientação: Profa. Dra. Maria Teresa Salles Trevisan.

Coorientação: Profa. Dra. Helena Becker.

1. Cromo. 2. Remoção. 3. Manga. 4. Subprodutos. 5. Quitosana. I. Título.

CDD 540

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Química Orgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Caroline de Góes Sampaio

Tese aprovada em: 27/04/2015.

Dra. Maria Teresa Salles Trevisan
(Orientadora-UFC)

Dr. Edy Sousa de Brito
(Embrapa/CE)

Dra. Helena Becker
(Coorientadora/UFC)

Dra. Lucia Maria Conserva
(UFAL)

Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
(UFC)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar força e determinação nos momentos de superação.

Aos meus pais, Ocimar e Raimunda, pelo apoio incondicional dedica a formação dos seus filhos, desde a formação humana até aos incentivos pelos estudos. Também os agradeço por participarem sempre das minhas conquistas. Aos dois, dedico toda minha gratidão e meu amor.

Aos meus irmãos Mayara e Vitor, pelo companheirismo e boas risadas nos momentos familiares.

Ao meu companheiro Victor Emanuel, pelo carinho, amor e por estar ao meu lado me incentivando a enfrentar as dificuldades.

À professora Dra. Maria Teresa Salles Trevisan, não apenas pela sua orientação desse trabalho, mas também pelos diversos conhecimentos transmitidos, incentivos nos momentos mais difíceis da elaboração dessa obra e, sobretudo, por sua amizade e companheirismos nos anos de mestrado e doutorado.

À professora Dra. Helena Becker, pelo sua co-orientação, por sempre ter sido um exemplo de professora, amiga, mãe e cidadã.

À professora Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva, pelos ensinamentos e contribuições no exame de qualificação.

Ao Edy Sousa de Brito, por me acompanhar desde a graduação, fortalecendo meus conhecimentos nas pesquisas sobre antioxidantes e fornecendo os materiais dessa pesquisa.

Aos professores da banca: Lúcia e Ronaldo por dedicarem seu tempo a contribuir para a melhoria desse trabalho.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará.

À Célia e ao Orlando, por me atenderem de forma majestosa todas as vezes que os procurei.

À minha grande amiga Juliana Gaspar, que sempre esteve ao meu lado, contribuindo de forma incondicional para a conclusão de mais essa etapa de vida.

Ao amigo Roberto Souza por dedicar horas dos seus dias a me ajudar no desenvolvimento dessa pesquisa. A você dedico meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do Laboratório de Produtos Naturais, minha família adquirida: Elayne, Írvila, Jackeline, Ricardo, Thiago que me proporcionaram um ambiente de alegria e de amizade.

Aos meus queridos amigos de trabalho do IFCE Campus Maracanaú, em especial às amigas Cleide e Raimunda Olímpia, a quem dedico minha perseverança na conclusão desse trabalho.

À EMBRAPA, CENAUREM, LANAGUA, LAQUA, LAT, CAPES, CNPq, Central Analítica, IFCE Campus Maracanaú, pelo uso dos espaços físicos e equipamentos indispensáveis para esse trabalho.

Aos meus pais, Ocimar e Raimunda
Aos meus irmãos, Vitor e Mayara
Ao meu marido, Victor
Dedico

RESUMO

A ação antrópica tem promovido diversos problemas e prejuízos para o meio ambiente, principalmente no que se refere ao despejo de substâncias contaminantes em coleções de água. Nesse contexto, o metal cromo (Cr) se destaca pois trata-se de um elemento muito utilizado por diversas ações industriais, tais como na galvanoplastia, processos têxteis, metalurgia, entre outras. Esse metal pode ser encontrado na natureza, preferencialmente, nas formas trivalente e hexavalente – Cr (III) e Cr (VI), respectivamente. O Cr (VI) é o estado de oxidação que é capaz de provocar prejuízos à saúde humana (alergias, mutações, câncer), tornando-se um problema social no que diz respeito ao seu descarte em ambientes aquáticos. Aliado a esse fator, fazer uso de resíduos agrícolas (como cascas e sementes de frutas) para remover esse metal tóxico, torna-se uma medida viável, pois muitos desses resíduos são ricos em compostos fenólicos e carbonílicos, os quais podem agir na remoção do cromo. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo estudar a capacidade de remoção de Cr (VI) utilizando subprodutos derivados de *Mangifera indica* L. (manga). Para isso, foram selecionados diferentes materiais: cascas e sementes de quatro cultivares de manga (coité, mallika, rosa e tommy), bem como a mangiferina (substância extraída da mangueira) encapsula com quitosana. Após a análise da caracterização química desses materiais, quantificou-se elevados teores de fenólicos totais para as cascas e sementes, destacando-se as sementes da tommy, com 240,76 mg AG g⁻¹. A análise dos fenólicos, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), identificou diferentes substâncias, a saber, ácido gálico, ácido 3,4 diidroxibenzóico, metil galato, ácido brevifolinacarboxílico, metil carboxilato de brevifolina, mangiferina, isomangiferina, tetra e penta-*O*-galoil-glicosídeo. Além das substâncias citadas, há um destaque para os compostos hexa, hepta e octa-*O*-galoil-glicosídeo (22,61; 24,57; 26,72; 10,48 mg g⁻¹ de extrato) encontrados somente nas sementes da manga tommy. A caracterização dos grupos de superfície das cascas e sementes foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho, pH_{PCZ} e caracterização dos grupos funcionais de superfície. A adsorção/redução do Cr (VI), em soluções aquosas, foi investigada pela variação do pH, tempo de contato, concentração inicial de Cr (VI), e a quantidade de adsorvente. A remoção de Cr (VI) pelas cascas e sementes de manga apresentou as condições definidas com pH 1, 3 g L⁻¹ do adsorvente, exceto para o cultivar rosa, que ficou 4 g L⁻¹ (tanto para as cascas como para sementes); tempo de contato de 60 min. Os resultados mostram boa capacidade de adsorção/redução de Cr (VI), tanto as cascas quanto as sementes, sendo um processo de adsorção que obedece ao modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem. O material mais eficiente para a remoção foi a semente de tommy (100%), apresentando capacidade de adsorção (q) de 103,94 mg g⁻¹, apontando uma correlação com o conteúdo total e individual dos compostos fenólicos e a remoção de cromo. Para as partículas de quitosana e mangiferina (PQM) foi observado a capacidade máxima de adsorção de 57,14 mg g⁻¹, ajustando-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir e cinética de pseudo-segunda-ordem. Dessa forma, os subprodutos de manga estudados podem ser apontados como materiais que removem o Cr (VI), dando-se um destaque para as sementes do cultivar tommy. Além disso, PQM apresentou adsorção melhor que a quitosana de forma isolada, destacando também PQM como um material promissor na remoção do cromo hexavalente.

Palavras-chave: cromo, remoção, manga, subprodutos, quitosana

ABSTRACT

The anthropic action has promoted several problems and damage to the environment, particularly with regard to the dumping of contaminants in water collections. The metal chromium (Cr) stands out because it is an element widely used for various industrial actions such as electroplating, textile processing, metallurgy, among others. This metal can be found in nature, preferably in the hexavalent and trivalent forms - Cr (III) and Cr (VI), respectively. The Cr (VI) is the oxidation state which is capable of causing harm to human health (allergies, mutations, cancer), becoming a social problem as regards their disposal in aquatic environments. Allied to this factor, making use of agricultural wastes (such as peels and seeds of fruits) to remove this toxic metal becomes a viable measure as many of these wastes are rich in phenolic and carbonyl compounds, which may act in removing the chromium. This work aims to study the capacity of Cr (VI) removal, using by-products derived from *Mangifera indica* L. (mango). Different materials were selected: peels and seeds of four mango cultivars (coité, mallika, rosa and tommy) and mangiferin (substance extracted from the plant) encapsulated with chitosan. There was high total phenolic contents for the peels and seeds of mango, especially the seeds of tommy with 240.76 mg g⁻¹ GA. Chemical characterization by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) identified different substances, namely, gallic acid, 3,4 dihydroxybenzoic acid, methyl gallate, brevifolin carboxylic acid, methyl brevifolin carboxylate, mangiferin, isomangiferin, tetra and pentagallate. Besides these substances, there is an emphasis on the hexa, hepta- and octagallate (22,61; 24,57; 26,72; 10,48 mg g⁻¹ extract) compounds found only in seeds of tommy. The characterization of the surface groups of the peels and seeds were evaluated by infrared spectra, pH_{PZC} and characterization of surface functional groups. The adsorption/reduction of Cr (VI) in aqueous solutions was investigated varying the pH, contact time, initial concentration of Cr (VI) and the amount of adsorbent. Removal of Cr (VI) by peels and seeds mango showed the conditions set at pH 1, 3 g L⁻¹ of the adsorbent, except for the cultivar rosa, which was 4 g L⁻¹ (both the peel and seeds); and Contact time of 60 min. The results show a good capacity for absorption/reduction of Cr (VI) and a process of adsorption which follows the kinetics model pseudo-second-order. The most efficient material removal was tommy seeds (100%), with adsorption capacity (q) of 103.94 mg g⁻¹, indicating a correlation with the total and individual content of phenolic compounds and chromium removal. For particles of chitosan and mangiferin (PQM) it was observed maximum adsorption capacity of 57.14 mg g⁻¹, adjusting better to the Langmuir isotherm model and kinetic pseudo-second-order. Thus, the studied mango by-products may be mentioned as materials that remove Cr (VI), giving a highlight for the seeds of the cultivar tommy. In addition, PQM showed better adsorption than the chitosan alone, also highlighting the PQM as a promising material in the removal of hexavalent chromium.

Keywords: chromium, removal, mango, by-products, chitosan

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pesquisa no <i>Scopus</i> acerca do número de publicações para o termo “remoção de cromo” nos últimos 10 anos. Pesquisa realizada em 24 de abril de 2015.....	27
Figura 2 – Comportamento de algumas isotermas de adsorção (MOREIRA, 2008)	35
Figura 3 – Cultivares de manga coité (a), mallika (b), rosa (c) e tommy (d)	41
Figura 4 – Estrutura da quitosana.....	44
Figura 5 – Estrutura da quitina.....	45
Figura 6 – Estrutura da celulose.....	45
Figura 7 – Quantidade de fenólicos totais (FT), utilizando o método do Folin-Ciocalteu, nos extratos das sementes e cascas de quatro cultivares de manga (coité, mallika, rosa e tommy).....	63
Figura 8 – Cromatograma do extrato metanólico das sementes de manga coité. 1: ácido gálico; 2: metil galato; 3: ácido carboxílico de brevifolina; 4: mangiferina; 5: Isômeros do tetragalato; 6: brevifolina carboxilato de metila; 7: penta-O- galoil-glucosídeo; 8: o ácido elágico.	65
Figura 9 – Cromatograma do extrato metanólico das sementes de manga mallika. 1: ácido gálico; 2: metil galato; 3: ácido carboxílico de brevifolina; 4: mangiferina; 5: Isômeros do tetragallato; 6: penta-O-galoil-glicosídeo; 7: ácido elágico.	65
Figura 10 – Cromatograma do extrato metanólico das sementes de manga roxa. 1: ácido gálico; 2: metil galato; 3: ácido carboxílico de brevifolina; 4: mangiferina; 5: penta-O- galoil-glicosídeo; 6: ácido elágico.....	66
Figura 11 – Cromatograma do extrato metanólico das sementes de manga tommy. 1: ácido gálico; 2: ácido 3,4-di-hidroxibenzóico; 3: metil galato; 4: mangiferina; 5: penta-O-galoil-glicosídeo; 6: ácido elágico; 7: hexa-O-galoil-glicosídeo; 8: hepta -O-galoil-glicosídeo; 9: octa -O-galoil-glicosídeo.....	66
Figura 12 – Quantificação da atividade antioxidante, pelo método do radical livre DPPH, dos extratos das sementes e cascas de quatro cultivares de manga (coité, mallika, rosa e tommy)	74
Figura 13 – Quantificação da atividade antioxidante, pelo método do radica ABTS, dos extratos das sementes e cascas de quatro cultivares de manga (coité, mallika, rosa e tommy).	75
Figura 14 – Correlação entre o método antioxidante ABTS vs. Fenólicos totais.....	76
Figura 15 – Correlação entre o método antioxidante DPPH vs. Fenólicos totais.....	77
Figura 16 – Espectro de infravermelho das cascas das variedades Coité, Mallika, Rosa e	

Tommy, utilizando-se pastilha de KBr.	82
Figura 17 – Espectro de infravermelho das sementes das variedades coité, mallika, rosa e tommy, utilizando-se pastilha de KBr.....	82
Figura 18 – Gráfico da determinação do pH _{PCZ} da manga coité: MCC (A) e MCS (B).....	84
Figura 19 – Gráfico da determinação do pH _{PCZ} da manga mallika: MMC (C) e MMS (D)	85
Figura 20 – Gráfico da determinação do pH _{PCZ} da manga rosa: MRC (E) e MRS (F).....	86
Figura 21 – Gráfico da determinação do pH _{PCZ} da manga tommy: MTC (G) e MTS (H)...	86
Figura 22 - Diagrama das espécies de Cr (VI) a partir da variação do pH do meio.....	88
Figura 23 - Efeito do pH da solução para o estudo da remoção de Cr(VI) utilizando os cultivares de manga [MCC(■), MMC (●), MRC (▲), MTC (▼), MCS (□), MMS (○), MRS (△), MTS (▽)]. Condições: [Cr(VI)] = 100 mg/L, adsorvente = 3 g L ⁻¹ , volume de 100 mL, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C)]......	89
Figura 24 - Efeito da concentração de adsorvente na remoção de cromo (VI) pelos materiais obtidos de manga. Condições: solução Cromo (VI) C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).....	91
Figura 25 - Efeito do tempo de contato na remoção de cromo (VI) pelos materiais obtidos de manga. Condições: solução Cromo (VI) C ₀ = 100 mg/L, pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).....	92
Figura 26 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de Cr(VI) pelas cascas das variedades de manga Coité, Mallika, Rosa e Tommy. Condições: solução Cr(VI) C ₀ = 100 mg/L, pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).....	93
Figura 27 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de Cr(VI) pelas sementes das variedades de manga coité, mallika, rosa e tommy. Condições: solução Cr(VI) C ₀ = 100 mg/L, pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).	94
Figura 28 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cr(VI) pelas cascas das variedades de manga Coité, Mallika, Rosa e Tommy. Condições: solução Cr(VI) C ₀ = 100 mg/L, pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).....	94
Figura 29 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cr(VI) pelas sementes das variedades de manga Coité, Mallika, Rosa e Tommy. Condições: solução Cr(VI) C ₀ = 100 mg/L, pH 1,0, tamanho de partícula 25 mesh e temperatura ambiente (25 ± 1°C).....	95
Figura 30 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MCC....	96
Figura 31 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MCS....	97
Figura 32 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MMC...	98

Figura 33 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MMS....	98
Figura 34 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MRC....	99
Figura 35 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MRS....	99
Figura 36 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MTC....	100
Figura 37 – Variação de q (mg g ⁻¹) em função das concentrações de Cr (VI) para MTS....	100
Figura 38 – Gráficos da relação de Cr (VI) e Cr (III) em função da variação do tempo para as (a) MCC, (b) MCS, (c) MMC, (d) MMS, (e) MRC, (f) MRS, (g) MTC e (h) MTS.....	101
Figura 39 – Propostas de interação do Cr (VI) como o material adsorvente.....	104
Figura 40 – Cromatograma da mangiferina a 278,4 (B) e 340,4 (A) nm. Em (C) é possível observar o espectro de UV da substância.....	105
Figura 41 – MEV das partículas de quitosana-mangiferina.....	107
Figura 42 - Distribuição do tamanho das partículas de PQM analisado por ELD.....	108
Figura 43 - Cromatograma de identificação e quantificação de mangiferina em PQM, onde A representa a substância pura e B a substância extraída de PQM.....	110
Figura 44 - Efeito do pH na remoção de Cr (VI) usando PQM.....	112
Figura 45 - Interação existente entre a mangiferina e espécie de Cr (VI).....	112
Figura 46 - Cromatograma da solução PQM + Cr (VI) após o tempo de 1 h de contato. (a) Espectro de UV da mangiferina (23,6 min) (b) espectro de UV do sinal gerado a partir do composto (24.2min)	114
Figura 47 – Espectro de IV da mangiferina e mangiferina + Cr (VI).....	114
Figura 48 - Solução de Cr (VI) (a) antes do contato com PQM (b) depois do contato com PQM (c) PQM após o contato com Cr (VI).....	115
Figura 49 - Efeito da concentração de PQM na remoção de Cr (VI).....	116
Figura 50 - Efeito do tempo de contato na remoção do Cr (VI) por PQM.....	117
Figura 51 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção de Cr (VI) por PQM. Condições: [Cr (VI)] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , pH 5,0, 120 rpm e temperatura ambiente (25 ± 1°C).	118
Figura 52 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Cr (VI) por PQM. Condições: [Cr (VI)] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , pH 5,0, 120 rpm e temperatura ambiente (25 ± 1°C)	118
Figura 53 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção de Cr (VI) por PQM. Condições: [Cr (VI)] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , pH 5,0, 120 rpm e temperatura ambiente (25 ± 1°C)...	119
Figura 54 – Efeito da concentração de Cr (VI) por PQM.....	120
Figura 55 - Gráfico das isotermas de adsorção para PQM.....	121
Figura 56 - Ciclos de reutilização de PQM com Cr (VI).....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Biossorventes utilizados para a remoção de Cr (VI), apontando variáveis como capacidade de adsorção (q), pH do meio, isoterma, cinética, mecanismo de interação e caracterização do material.....	37
Tabela 2 – Rendimento dos extratos hexânicos e metanólicos das cascas e sementes dos quatro cultivares estudados de <i>Mangifera indica</i> L. (manga).....	62
Tabela 3 – Valores dos tempos de retenção, $\lambda_{MÁX}$ (nm) e sinais do EM dos compostos fenólicos identificados nos extratos metanólicos das cascas e sementes dos quatro cultivares de manga.....	67
Tabela 4 – Curva de calibração, tempo de retenção e linearidade para a quantificação dos compostos fenólicos nos cultivares de manga.....	70
Tabela 5 - Quantificação (mg g ⁻¹) dos compostos fenólicos nos extratos metanólicos das cascas e sementes de quatro cultivares de <i>Mangifera indica</i> L.....	71
Tabela 6 - compostos fenólicos e capacidade antioxidante dos extratos metanólicos de quatro cultivares de manga.....	76
Tabela 7 – Grupos funcionais superficiais das cascas de quatro variedades de manga.....	79
Tabela 8 – Grupos funcionais superficiais das sementes de quatro variedades de manga...	80
Tabela 9 - Atribuição de bandas de IV para as cascas e sementes de cultivares de manga (POONKUZHALI <i>et al.</i> , 2014; NETZAHUATL-MUNÖZ <i>et al.</i> , 2012).....	84
Tabela 10 – Parâmetros de cinética de adsorção das cascas e sementes de variedades de manga.....	96
Tabela 11 – Remoção de cromo VI utilizando diferentes concentrações de mangiferina, em pH 1, agitação de 120 rpm, 2 h de contato.....	105
Tabela 12 – Bandas referentes ao espectro de Infravermelho do material encapsulado com mangiferina (LAWRIE <i>et al.</i> , 2007; RASHIDOOVA <i>et al.</i> , 2004; SOUZA <i>et al.</i> , 2009).	109
Tabela 13 - Constantes da cinética de adsorção de Cr(VI) utilizando PQM.....	119
Tabela 14 - Constantes dos modelos de isoterma e coeficiente de determinação (R^2) para a adsorção de Cr(VI) utilizando PQM.....	122
Tabela 15 – Comparação da capacidade de adsorção (q) de Cr (VI) por diversos subprodutos.....	122

LISTA DE FLUXOGRAMAS E QUADRO

Fluxograma 1 – Descrição das principais fontes de metais tóxicos no meio ambiente (BIELICKA <i>et al.</i> , 2005).....	23
Fluxograma 2 – Relação dos efeitos positivos do Cr (III) e efeitos negativos do Cr (VI) para os seres humanos (BIELICKA <i>et al.</i> , 2005).....	25
Fluxograma 3 – Método de extração e isolamento da mangiferina.....	57
Quadro 1 - Compostos fenólicos identificados nos extratos metanólicos das cascas e sementes dos quatro cultivares de manga, com os respectivos espectros de massas e espectros de UV.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Cr (VI) - Cromo hexavalente

Cr (III) - Cromo trivalente

q_e - capacidade de adsorção no equilíbrio (quantidade do metal retido no sólido - mg de metal/g de bioassorvente).

q_t - capacidade de adsorção em determinado tempo *t* (quantidade do metal retido no sólido em um tempo *t* - mg de metal/g de bioassorvente).

K₁ - Constante da reação de pseudo-primeira ordem (1/min).

K₂ - Constante da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg min).

K_f - Constante da velocidade para difusão intrapartícula (g mg⁻¹ min^{1/2}).

C - Constante que informa a espessura da camada limite

b_t - constantes de isotérmica Temkin (J mol⁻¹)

A_t - representa a isoterma ligação constante de equilíbrio Temkin (L g⁻¹).

B_D - Constante associada à energia livre de adsorção

q_{DR} - é a capacidade máxima de adsorção

R - Constante universal dos gases perfeitos (8,414 J K⁻¹ mol⁻¹)

R² - Coeficiente de determinação.

C₀ - Concentração inicial do metal (mg/L).

C_e - Concentração do metal no equilíbrio (mg/L).

V - Volume da solução do metal (L).

M - Massa do bioassorvente (g).

b - Constante de Langmuir (L/mg metal).

Q_{max} - Capacidade máxima de adsorção (mg de metal/g de bioassorvente).

MCC - Manga Coité Casca

MCS - Manga Coité Semente

MMC - Manga Mallika Casca

MMS - Manga Mallika Semente

MRC - Manga Rosa Casca

MRS - Manga Rosa Semente

MTC - Manga Tommy Casca

MTS - Manga Tommy Semente

PQM - Partículas de Quitosana e Mangiferina

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

IV - Espectroscopia no Infravermelho

BET - Análise para determinar a área e volume do poro

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

pH_{PCZ} - pH no ponto de carga zero

EDX - Difração de raio X

EFERX - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	22
2.1. Cromo: aspectos químicos e toxicidade.....	22
2.2. Remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.....	26
2.3. Bioadsorventes na remoção de cromo hexavalente.....	28
2.3.1. Adsorção: conceitos e aplicações.....	28
2.3.2. Cinética de adsorção.....	28
2.3.2.1. <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	29
2.3.2.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	30
2.3.2.3 <i>Modelo de difusão intrapartícula</i>	31
2.3.3. Isotermas de Adsorção.....	31
2.3.3.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	32
2.3.3.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	32
2.3.3.3. <i>Isoterma de Temkin</i>	33
2.3.3.4. <i>Dubinin-Radushkevich</i>	33
2.3.4. Natureza química do bioadsorventes.....	35
2.3.5. Estudos de adsorção de Cr (VI) usando bioassorventes.....	36
2.4. <i>Mangifera indica</i> L. (manga): considerações botânicas, aspectos químicos e uso para remoção de metais.....	40
2.4.1 Considerações sobre os cultivares investigados	41
2.4.2 Estudos sobre as cascas e sementes de <i>Mangifera indica</i> L.....	42
2.5. Quitosana: modificações químicas para remoção de cromo hexavalente..	44
3. OBJETIVOS.....	48
3.1 Objetivo geral.....	48
3.2 Objetivos específicos.....	48
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
4.1 Identificação e obtenção dos materiais de <i>Mangifera indica</i> L. (manga)....	49
4.1.1 Separação das cascas e sementes de variedades de <i>Mangifera indica</i> L. (manga).....	49
4.1.2 Reagentes e soluções.....	50
4.1.3 <i>Preparação dos extratos</i>	50
4.2. Quantificação e determinação de fenólicos nos extratos de manga.....	50

4.2.1 Determinação dos fenólicos totais utilizando o método Folin-Ciocalteu.....	50
4.2.2 Determinação de alguns compostos fenólicos utilizando a cromatografia líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	51
4.3 Avaliação da atividade antioxidante dos extratos metanólicos de manga	52
4.3.1 Método do radical livre DPPH [•]	52
4.3.2 Método do cátion-radical ABTS ^{•+}	52
4.4 Caracterização química das cascas e sementes dos diferentes cultivares de manga.....	53
4.4.1 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	53
4.4.2 Determinação dos Grupos Funcionais de Superfície.....	54
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	54
4.5. Experimentos de biossorção em batelada utilizando cascas e sementes de quatro cultivares de manga.....	55
4.5.1. Efeito da variação do pH.....	55
4.5.2 Efeito da variação da concentração do adsorvente.....	56
4.5.3 Efeito da variação do tempo de contato.....	56
4.5.4 Relação da remoção de Cr (VI) e Cr (III).....	56
4.6. Experimentos de biossorção utilizando a substância isolada de manga: mangiferina.....	56
4.6.1 Isolamento da Mangiferina.....	56
4.6.2 Estudo em batelada para remoção de Cr (VI) utilizando a mangiferina.....	57
4.7. Produção e caracterização de partículas de quitosana-mangiferina (PQM).....	58
4.7.1 Materiais utilizados.....	58
4.7.2. Preparação de partícula de quitosana- mangiferina (PQM) através da secagem por pulverização.....	58
4.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espalhamento dinâmico da luz (EDL).....	58
4.7.4. A espectroscopia de infravermelho (IV).....	59
4.7.5. Análise de cromatográfica (CLAE).....	59
4.8. Experimentos de batelada para a remoção de Cr (VI) utilizando PQM....	59
4.9. Quantificação de cromo nos estudos em batelada.....	60
4.9.1. Estudo da quantidade de Cr (VI) utilizando o método da 1,5 difenilcarbazida.....	60

4.9.2 – Estudo da quantidade de Cr _(TOTAL)	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Identificação e quantificação dos compostos fenólicos nos extratos das cascas e sementes de quatro cultivares de <i>Mangifera indica</i> L. (manga).....	62
5.1.1 Quantificação dos fenólicos totais pelo método do reagente Folin-Ciocalteu.....	63
5.1.2. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos nos extratos metanólicos das cascas e sementes de quatro cultivares de manga utilizando CLAE.....	64
5.2 Avaliação da capacidade antioxidante dos extratos metanólicos das cascas e sementes de quatro cultivares de <i>Mangifera indica</i> L.....	72
5.2.1 Método do radical livre DPPH*.....	73
5.2.2 Método do cátion-radical ABTS ^{•+}	74
5.2.3 Relação entre os dados da capacidade antioxidante e o teor de fenólicos totais.....	75
5.3 Caracterização química das cascas e sementes de quatro cultivares de <i>Mangifera indica</i> L.....	78
5.3.1. Determinação dos grupos superficiais e análise dos espectros de infravermelho.....	79
5.3.2. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	84
5.4 Ensaio de remoção de cromo (VI) em solução aquosa por batelada.....	87
5.4.1 Efeito do pH.....	87
5.4.2 Efeito da variação da concentração do bioassorvente.....	90
5.4.3 Efeito do tempo de contato.....	91
5.4.4. Efeito da variação da concentração do Cr (VI).....	96
5.4.5 Relação da quantidade de Cr (VI) e Cr (III).....	101
5.5 Ensaio de remoção de cromo (VI) utilizando mangiferina.....	104
5.6. Produção e caracterização de partículas de quitosana-mangiferina (PQM).....	106
5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento de luz dinâmico (ELD).....	107
5.6.2. Espectroscopia de Infravermelho (IV) do material encapsulado.....	108
5.6.3. Identificação e quantificação de mangiferina em PQM por CLAE-DAD.....	110
5.7 Estudo de remoção de cromo (VI) utilizando PQM.....	111
5.7.1 Efeito do pH inicial da solução para remoção de Cr(VI) por PQM.....	111

5.7.2. Efeito da concentração de PQM para remoção de Cr(VI).....	116
5.7.3. Efeito do tempo de contato usando PQM.....	116
5.7.4. Efeito da concentração inicial do metal para remoção de Cr(VI) por PQM	120
5.7.5. Ciclo de reutilização do PQM.....	123
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126