

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“AVALIAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA
EXTRAÇÃO SELETIVA DE CROMO UTILIZANDO A *Luffa cylindrica* COMO
BIOADSORVENTE”**

José Alistor de Sousa Neto

Catalão-GO
2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

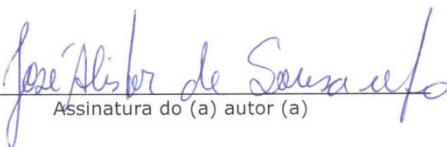
Nome completo do autor: José Alistor de Sousa Neto

Título do trabalho: Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a *Iuffa cylindrica* como bioadsorvente

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 19/09/2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“AVALIAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA
EXTRAÇÃO SELETIVA DE CROMO UTILIZANDO A *Luffa cylindrica* COMO
BIOADSORVENTE”**

José Alistor de Sousa Neto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração de Química, da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Catalão-GO
2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Sousa Neto, José Alistor de

Avaliação e desenvolvimento de um método para extração de cromo utilizando a *Luffa cylindrica* como bioadsorvente [manuscrito] / José Alistor de Sousa Neto. - 2016.

xiii, 93 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2016.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Cromo. 2. *Luffa cylindrica*. 3. Extração em fase sólida. I. Alves, Vanessa Nunes, orient. II. Título.

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidato: **José Alistor de Sousa Neto**

Aos 20/04/2016 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a Luffa Cylindrica como bioadsorvente**” apresentada pelo candidato: **José Alistor de Sousa Neto**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz	Titular	UFU – Uberlândia

Resultado Final: Aprovado.

Parecer da Comissão Julgadora:

Realizar as correções sugeridas pela banca.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Vanessa Nunes Alves

Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Luciana Melo Coelho

Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

Rodrigo Muñoz

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Muñoz

Milana Jacob da Silva

Representante do PPG Milana Jacob da Silva

() Não houve alteração no título.

() Houve. O novo título passa a ser:

*À minha esposa Luciana
e às minhas filhas Camila e Ana Carolina,
pessoas queridas que têm proporcionado
e partilhado de muitas alegrias e vitórias
em minha vida.*

DEDICO

*Às meus pais Miguel e Dina,
pela doação de suas vidas em prol de muitas
e a todos meus irmãos e sobrinhos
que sempre são meu porto seguro.*

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

- ✓ *A Deus, que incondicionalmente nos preenche de forças para alcançarmos nossos objetivos.*
- ✓ *À minha orientadora Prof. Dra. Vanessa Nunes Alves, pela sua forma simples e humana de orientar e enxergar o semelhante, pois isso foi primordial para que o trabalho fosse concluído.*
- ✓ *À coordenadora do curso Prof. Dra. Luciana Melo Coelho, que no momento crucial soube usar sua tranquilidade e me ajudar tomar a decisão correta.*
- ✓ *A todos os colegas de mestrado que dividiram comigo muitas angústias, porém muito aprendizado. Franciele, Paula, Cida, Fabiano... Meu muito obrigado.*
- ✓ *Às colegas de Iniciação Científica, que colocaram a mão na massa e me ajudaram na execução dos ensaios quando eu não tive condições de realiza-los. Esse trabalho é nosso.*
- ✓ *A todo corpo docente do curso, pela capacidade que demonstraram na sublime tarefa de ensinar e transmitir conhecimentos.*
- ✓ *Às equipes administrativas e cuidadores do espaço físico, meus sinceros agradecimentos.*
- ✓ *À Universidade Federal de Goiás. Obrigado pela estrutura fornecida.*
- ✓ *À Universidade Federal de Uberlândia e seus servidores, por ter nos auxiliado em várias análises.*
- ✓ *Às equipes do Instituto Federal Goiano, Câmpus-Uruaçu, na pessoa do diretor Gibson Dourado e às professoras Debora, Christina e Dalciomar, que nos deu total liberdade em usufruir dos equipamentos. Obrigado pela parceria.*
- ✓ *Às membros da Comissão Examinadora deste trabalho pela disponibilidade, críticas e engrandecedoras sugestões.*
- ✓ *À FAPESP pela ajuda financeira concedendo a bolsa.*
- ✓ *Por fim, a todos que de uma forma ou de outra fizeram parte da minha vida nesses dois anos e que me ajudaram a expandir meu potencial. Deus os abençoe.*

*“Se a questão é excessivamente complexa,
espere mais um dia ou mais uma semana,
a fim de solucioná-la. O tempo não passa em vão.”*

André Luis

RESUMO

Nesse trabalho é descrito o desenvolvimento de um método de extração em fase sólida para determinação de Cr(III) em amostras de interesse ambiental e alimentício utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente. No primeiro capítulo, um estudo de caracterização a fim de avaliar o uso da *Luffa cylindrica* “*in natura*” como bioadsorvente para adsorção de íons cromo III e VI em sistemas aquosos foi realizado. Através da caracterização, especificamente em relação à determinação do pH(pcz), ficou evidente que o material apresenta superfície carregada positivamente em soluções com pH abaixo de 6,0 e acima deste valor, a superfície se encontra carregada negativamente. A partir dessa evidência, foi realizado um estudo, a fim de avaliar o efeito do pH da solução na adsorção das espécies inorgânicas de cromo, tendo sido observado que a partir de pH= 4,0 é possível separar as espécies de cromo (III e VI), sendo a espécie trivalente exclusivamente adsorvida. Dessa forma, foram realizados diversos ensaios de caracterização tais como Espectroscopia de Infravermelho Médio, Difração de Raios-X pelo método do pó, Análise elementar, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva a fim de avaliar as características físico-químicas da *Luffa cylindrica*. Os resultados do estudo cinético e das isothermas de adsorção evidenciaram que a adsorção dos íons cromo III pela *Luffa cylindrica* “*in natura*”, possivelmente, ocorre através de uma interação do tipo química. Além disso, os parâmetros tempo de agitação e massa do adsorvente foram avaliados, visando obter as melhores condições do processo de adsorção. A quantificação do teor de cromo, antes e após o processo de adsorção, foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama. Através dos resultados, observou-se que são necessários 30 minutos para atingir o equilíbrio da sorção e que a adsorção obedece a uma cinética de pseudo-segunda-ordem. Estudo dos possíveis interferentes Ba^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} foram realizados a fim de se observar a seletividade do material em relação ao analito de interesse. No segundo capítulo foi desenvolvido um método de extração em fase sólida em fluxo para a extração seletiva e determinação de Cr(III) em amostras de interesse alimentício e ambiental. Técnicas multivariadas foram utilizadas para avaliar as variáveis químicas e de fluxo do sistema de extração: massa do adsorvente, vazão de separação, concentração e volume do eluente, através de um planejamento fatorial 2^4 . Os resultados apontaram que as variáveis massa do adsorvente e volume do eluente

influenciam significativamente no sistema em fluxo, tendo sido utilizado um planejamento Doehlert para otimização destas variáveis, indicando como valores ótimos 170 mg de adsorvente e 1348 μ L de eluente (HNO₃ 1 mol L⁻¹). As demais variáveis, vazão de separação e concentração do eluente foram mantidas nos valores 2 mL min⁻¹ e 1 mol L⁻¹, respectivamente. A presença de possíveis íons interferentes, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cr⁶⁺, foi estudada, a fim de verificar a seletividade do método de análise em fluxo. Através dos valores calculados para o fator de interferência (FI) foi determinada a boa seletividade do método proposto. O desempenho analítico foi avaliado por meio dos parâmetros, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (D.P.R) e os valores encontrados foram 19,2 μ g L⁻¹; 63,99 μ g L⁻¹ e 0,19%, respectivamente, sendo a faixa linear do método igual a 63,90 – 2000 μ g L⁻¹. Por fim, a exatidão do método foi avaliada a partir de análise de material certificado de referência de água (APS-1071) e sedimento (APS-1066). Testes de recuperação foram realizados em amostras de água, energético e isotônico, tendo sido encontrados valores na faixa de 87,60 – 107,35%.

Palavras-chave: cromo, Luffa cylindrica, extração em fase sólida.

ABSTRACT

This work describes the development of a method in solid phase extraction for Cr (III) determination in food and environmental samples using *Luffa cylindrica* as bioadsorbent. In the first chapter, a characterization study to evaluate the use of *Luffa cylindrica* "in natura" as bioadsorbent for chromium ions (III and VI) adsorption in aqueous systems was conducted. Through characterization, specifically in relation to the determination of $pH_{(PCZ)}$, it became clear that the material has positively charged surface in solutions with pH below 6.0 and above this value, the surface is negatively charged. From this evidence, a study was conducted to evaluate the effect of pH solution on the chromium inorganic species adsorption has been noted that from pH = 4.0 it is possible to separate the chromium species (III and VI) and trivalent species exclusively adsorbed. Thus, we conducted several characterization tests such as Infrared Spectroscopy, X-rays Diffraction by the powder method, Elemental Analysis, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy to evaluate the physicochemical characteristics of *Luffa cylindrica*. The results of the kinetic study and the adsorption isotherms showed that the chromium III ions adsorption of *Luffa cylindrica* possibly occurs through an interaction of the chemical type. Furthermore, the parameters as stirring time and adsorbent mass were evaluated to obtain the best conditions of the adsorption process. Quantification of chromium before and after the adsorption process was performed by Flame Atomic Absorption Spectrometry. From the results, it was observed that requires 30 minutes to achieve sorption equilibrium and adsorption kinetics followed a pseudo-second-order. Study of possible interferences Ba^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+} ions were performed in order to observe the selectivity of the material relative to the analyte of interest. The second chapter was developed a flow method of solid phase extraction for selective extraction and determination of Cr (III) ions in food and environmental samples. Multivariate techniques were used to evaluate the chemical variables and extraction flow system: adsorbent mass, separation flow rate, concentration and volume of eluent, through a 2^4 factorial design. The results showed that the adsorbent mass and eluent volume was significantly influence in the flow system and has been used for optimization a Doehlert design of these variables indicating optimal values as 170 mg of adsorbent mass and 1348 μ L eluent (HNO_3 1 mol L^{-1}). The other variables, separation flow rate and eluent concentration were maintained

at the values 2 mL min^{-1} and 1 mol L^{-1} , respectively. The possible presence of interfering ions, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cr^{6+} was studied in order to verify the selectivity of the analysis method. Through the calculated values for the interfering factor (IF) was determined good selectivity of the proposed method. The analytical performance was evaluated by the parameters, detection limit (LOD), quantification limit (LOQ), accuracy (D.P.R) and the values were 19.2 ug L^{-1} ; 63.99 ug L^{-1} and 0.19% , respectively, with the linear range of the method equal to 63.90 to 2000 ug L^{-1} . Finally, the accuracy of the method was evaluated from analysis of water certificate reference material (APS-1071) and sediment (APS-1066). Recovery tests were performed on samples of water, energy and isotonic values having been found in the range from 87.60 to 107.35% .

Keywords: Chromium, Luffa cylindrica, solid phase extraction.

LISTA DE TABELAS

- Tabela I- 01:** Principais aspectos dos adsorventes naturais.
- Tabela I- 02:** Classificação da adsorção (K_f).
- Tabela I- 03:** Comparação em FAAS e GFAAS.
- Tabela I- 04:** Estudos utilizando *Luffa cylindrica* como adsorvente.
- Tabela I- 05:** Concentração de Cr(III), em relação às concentrações dos íons interferentes.
- Tabela I- 06:** Composição percentual dos elementos majoritários presentes em adsorventes naturais.
- Tabela I- 07:** Atribuições de bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos.
- Tabela I- 08:** Teores de elementos inorgânicos em amostras de *Luffa cylindrica*, tanto *in natura* quanto adsorvida com Cr(III).
- Tabela I- 09:** Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção.
- Tabela I- 10:** Comparação entre diferentes adsorventes para Cr(III).
- Tabela I- 11:** Parâmetros cinéticos para a remoção do Cr(III) 10 mg L^{-1} sobre a *Luffa cylindrica in natura*.
- Tabela I- 12:** Proporções entre analito/interferente e fatores de interferência.
- Tabela II- 01:** Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 aplicado ao sistema de extração seletiva.
- Tabela II- 02:** Matriz Doehlert para otimização da massa do adsorvente e volume do eluente.
- Tabela II- 03:** Concentração de Cr(III) em relação às concentrações dos íons interferentes.
- Tabela II- 04:** Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na separação de Cr(III) no sistema em fluxo.
- Tabela II- 05:** Condições otimizadas para separação de Cr(III) em um sistema em fluxo.
- Tabela II- 06:** Fator de interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes.
- Tabela II- 07:** Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas usadas na separação de Cr(III).
- Tabela II- 08:** Figuras de mérito do método de separação de Cr(III).

Tabela II- 09: Teste de recuperação de Cr(III) em amostras de água, isotônico e energético.

Tabela II- 10: Análise de Material Certificado.

LISTA DE FIGURAS

- Figura I- 01:** Minério Cromita.
- Figura I- 02:** Distribuição esquemática das espécies de Cr(III) em função do pH do meio.
- Figura I- 03:** Abundância relativa das espécies de Cr(VI) de acordo com o pH do meio.
- Figura I- 04:** Isotermas de adsorção.
- Figura I- 05:** Representação das isotermas
- Figura I- 06:** Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção
- Figura I- 07:** Fruto de *Luffa cylindrica*.
- Figura I- 08:** pH_{PCZ} a partir da *Luffa cylindrica in natura*
- Figura I-09:** Espectros da *Luffa cylindrica in natura*.
- Figura I-10:** Microscopia eletrônica de varredura para *Luffa cylindrica in natura*
- Figura I-11:** Difratogramas de raios-X da *Luffa cylindrica in natura*.
- Figura I-12:.** Avaliação da adsorção das espécies de cromo em função da variação de pH.
- Figura I-13:** Efeito da variação da massa em função da adsorção de íons Cr (III) utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente.
- Figura I-14:** Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Cr (III) utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente.
- Figura I-15:** (a) Isoterma de adsorção de íons Cr(III) utilizando *Luffa cilyndrica in natura* como adsorvente e (b) isoterma classe L, subgrupo 4.
- Figura I-16:** Isotermas linearizadas da adsorção de Cr(III) pela *Luffa cylindrica in atura*. (a)Langmuir e (b) Freundlich.
- Figura I-17:** efeito do tempo de agitação na remoção de Cr(III).
- Figura II- 01:** Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F o filtro (MALTEZ, 2007).
- Figura II- 02:** Sistema FIA (a) e sistema de detecção (b).
- Figura II- 03:** Mini-colunas utilizadas nos ensaios iniciais.
- Figura II- 04:** Diagrama representativo do sistema em fluxo das etapas de extração: (a) extração e (b): eluição, C: mini-coluna empacotada com *Luffa cylindrica*; L: alça do eluente.

Figura II- 05: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de extração de Cr(III), cuja resposta é a absorvância integrada.

Figura II- 06: Superfície de resposta para a Matriz Doehlert.

Figura II- 07: Estabilidade da *Luffa cylindrica* frente a 94 ciclos de separação/eluição utilizando solução de $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: AVALIAÇÃO DA *Luffa cylindrica* NA ADSORÇÃO DE CROMO (III) E (VI)

1.0 INTRODUÇÃO.....	5
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Cromo.....	7
2.2. Extração em fase sólida.....	10
2.3. Adsorção.....	12
2.3.1. Adsorção química ou quimissorção.....	13
2.3.2. Adsorção física ou fisissorção.....	13
2.4. Isotermas de adsorção.....	14
2.4.1. Isotermas de Langmuir.....	16
2.4.2. Isotermas de Freundlich.....	18
2.5. Cinética de adsorção.....	18
2.5.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem.....	20
2.5.2. Modelo pseudo-segunda-ordem.....	21
2.5.3. Difusão intrapartícula.....	21
2.6. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.....	21
2.7. A <i>Luffa cylindrica</i>	24
3.0. OBJETIVOS.....	26
4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.1. Padrões e reagentes.....	27
4.2. Instrumentação.....	27
4.3. Preparação e caracterização do material sorvente <i>Luffa cylindrica</i>	28
4.3.1. Preparo do adsorvente.....	28
4.3.2. Caracterização do bioadsorvente.....	28
4.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	30
4.4.1. Estudo das variáveis na capacidade de adsorção.....	30
4.5. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	31
4.6. ESTUDO CINÉTICO.....	32
4.7. ESTUDO DE INTERFERENTES.....	32
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	34

5.2. Análise elementar	34
5.3. Análises espectrométricas na região do infravermelho	35
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
5.5. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	39
5.6. Difração de raios-X	40
5.7. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	41
5.7.1. Estudo das variáveis na capacidade de remoção.....	41
5.8. Isotermas de adsorção.....	44
5.9. ESTUDO CINÉTICO.....	48
5.10. ESTUDO DE INTERFERENTES.....	49
6.0. CONCLUSÕES	52

CAPÍTULO 2: EXTRAÇÃO SELETIVA DE CR(III) UTILIZANDO *Luffa cylindrica* COMO BIOADSORVENTE

1.0- INTRODUÇÃO	55
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	56
2.1.Sistema FIA	56
2.2.Extração em fase sólida aplicada a extração seletiva de íons metálicos	56
3.0. OBJETIVOS.....	59
4.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	60
4.1.Instrumentação.....	60
4.2.Padrões, reagentes e amostras	60
4.3.Preparação da mini-coluna	61
4.4.Sistema de extração em fluxo.....	62
4.5.Otimização dos parâmetros químicos e de fluxo do sistema de extração de cromo III	63
4.6.Avaliação do desempenho analítico	65
4.6.1.Testes de seletividade	65
4.6.2.Homogeneidade e estabilidade da coluna preenchida com <i>Luffa cylindrica</i>	66
4.6.3.Faixa linear, precisão, cálculo dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.D.).	67
4.7.Teste de exatidão	67
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1.Otimização dos parâmetros químicos e de fluxo para extração em fase sólida	68

5.2.Avaliação do desempenho analítico	71
5.2.1.Teste de seletividade	71
5.2.2.Homogeneidade e estabilidade da <i>Luffa cylindrica</i>	73
5.2.3.Faixa linear, precisão, cálculo dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.D.).	74
5.3.Testes de exatidão	75
6.0 CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

Capítulo 1:

Avaliação da *Luffa cylindrica* na adsorção de Cromo (III) e (VI)

1.0 INTRODUÇÃO

Os metais são elementos químicos que ocorrem de forma natural no meio ambiente, sendo que alguns como o zinco, ferro, magnésio, cálcio e sódio são essenciais para a realização de algumas funções fisiológicas dos seres vivos. Porém, se forem administrados em grandes concentrações podem ocasionar doenças. No meio ambiente também não é diferente, entre os metais mais perigosos e poluidores, pelo seu uso intensivo, sua toxicidade e sua larga distribuição, pode-se citar por exemplo, mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio e o cromo. Estes últimos, quando são lançados nos rios e solos, podem causar contaminações em vegetais e animais, pois são facilmente absorvidos, além de serem bioacumuláveis (BAIRD, 2011).

Entre os metais potencialmente tóxicos, o cromo tem se destacado pela sua intensa aplicação, seja na determinação espectrofotométrica de matéria orgânica em amostras de solos, realizada especialmente em laboratórios de rotina, ou mesmo em curtimento do couro, preservação de madeira, indústria de tintas, indústria têxtil e metalúrgica (SPERLING et al., 2001; THEMELIS et al., 2006).

O Cr(III) é um mineral-traço essencial, presente em diminutas proporções em alguns alimentos como carnes, cereais integrais, oleaginosas e leguminosas, por outro lado o Cr(VI) é considerado como um elemento carcinogênico (AYDIN e SOYLAK, 2005; GOMES, et al., 2005; ZAYED e TERRY, 2003).

Nesse sentido, devido principalmente à diferença de toxicidade das espécies inorgânicas de cromo, torna-se primordial o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de fazerem a determinação destas espécies em amostras de interesse ambiental e alimentício.

Para essas determinações, geralmente são empregadas técnicas analíticas como espectrometria de absorção molecular na região do visível e espectrometria de absorção ou de emissão atômica (FROIS et al., 2011), sendo que em grande parte destas técnicas se faz necessário uma etapa de separação ou preparo da amostra. Dessa forma, é de grande valia o desenvolvimento de métodos que permitam uma separação eficiente dessas espécies.

Dentre os diversos métodos de separação disponíveis, a extração em fase sólida (SPE) se destaca por suas vantagens, tais como baixo custo, facilidade de manipulação, bem como a possibilidade de acoplar esses sistemas online à detecção. Outra vantagem da SPE relaciona-se à ampla disponibilidade de materiais sorventes, sendo que grande parte dos métodos hoje desenvolvidos utilizam materiais disponíveis comercialmente.

Entretanto, o uso de materiais de origem natural têm se destacado como uma alternativa que se enquadra nos atuais conceitos de Química Verde.

Nesse sentido, a realização deste trabalho visa avaliar o uso da *Luffa cylindrica* como material bioadsorvente na extração e separação das espécies inorgânicas de cromo, para posterior aplicação no desenvolvimento de um método de extração em fase sólida em fluxo para determinação destas espécies em amostras de interesse ambiental e alimentício.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cromo

Estudos relatam que o cromo foi descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Valquelin ao estudar o mineral crocoíta, $PbCrO_4$, porém, somente em 1854 o mesmo foi isolado pela primeira vez por Busen. O nome desse elemento vem do grego *Kchoma* cujo significado é cor. Sua utilização de modo intenso em atividades industriais somente se concretizou a partir do século XX (SAMPAIO, et al., 2008). Na Figura I-01 está representada uma importante fonte de cromo, o minério Cromita.



Figura I-1- Minério Cromita

Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromita>> Acesso em 23 de março de 2015.

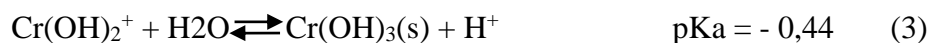
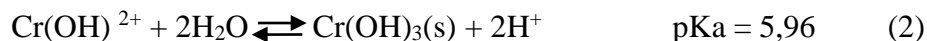
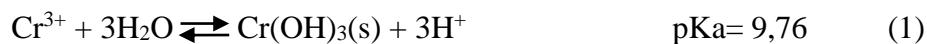
O cromo destaca-se como o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre (MALIOTIS, 1999), sendo sua reserva mundial de 7,5 bilhões de toneladas. No Brasil, as medidas mais seguras indicam uma reserva de 15 milhões de toneladas. As maiores reservas mundiais estão, respectivamente, no Casaquistão, África do Sul e Índia. Já no Brasil as principais reservas se encontram na Bahia, Amapá e Minas Gerais (GONÇALVES, 2007).

É um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente em dois estados de oxidação: Cr(III) ou Cr(VI). No organismo humano, o Cr(III) está envolvido na manutenção dos níveis de glicose, colesterol e triglicerídeos, desempenhando, um papel essencial como nutriente aos organismos vivos (AYDIN e SOYALAK, 2009; THEMELIS, et al., 2006; ANDERSON, 1998;). Atualmente é utilizado como suplemento alimentar no meio esportivo com a proposta de promover maior ganho de massa muscular e maior perda de gordura corporal (GOMES, et al., 2005). Já a forma hexavalente apresenta elevada

toxicidade, estando relacionada a casos clínicos como irritação e ulceração nasal, reações de hiper-sensibilidade e dermatite por contato, sendo a dose letal (DL50) entre 50 e 100 mg kg⁻¹, valor esse muito inferior quando comparado com a forma trivalente, cujos valores se situam entre 1900 e 3300 mg kg⁻¹, em ambos os casos considerando ingestão oral em ratos (ZAYED e TERRY, 2003). Além disso, o Cr(VI) é uma espécie carcinogênica, em decorrência da fácil permeação na membrana celular e do elevado potencial oxidante (AYDIN e SOYLAK, 2009; ZAYED e TERRY, 2003).

Pelo fato de o cromo apresentar efeitos deletérios para a saúde humana, foram criados parâmetros como a Resolução n° 357, de 17 de Março de 2005, na qual o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que a concentração máxima de cromo em água potável pode ser de até 0,05 mg/L. Esta resolução define também que o lançamento de efluentes de cromo pode chegar a uma concentração de até 0,5 mg/L, acima deste valor os efluentes serão considerados perigosos (CONAMA, 2005).

Em sistemas aquáticos naturais as principais espécies do cromo trivalente são o Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₄⁻. Assumindo que estas espécies se encontram em equilíbrio com Cr(OH)₃(s), a distribuição das espécies nesta situação é dependente do pH. A seguir estão representadas as equações que governam a distribuição das espécies de cromo trivalente (MALTEZ, 2003):



A Figura I-02 apresenta um diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr(III) em função do pH.

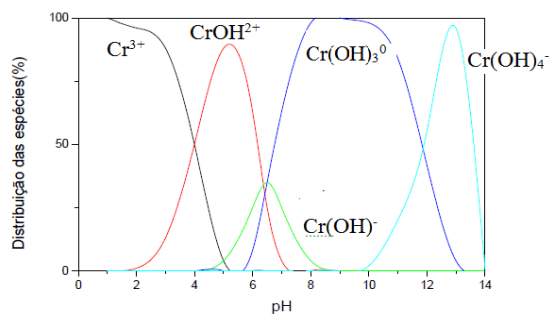
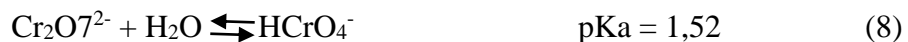


Figura I-02: Distribuição esquemática das espécies de Cr(III) em função do pH do meio (MALTEZ, 2003).

Em relação ao cromo hexavalente, este pode estar presente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^-), além de ácido crômico. Os equilíbrios químicos das espécies de Cr (VI) podem ser descritos conforme as reações abaixo (MALTEZ, 2003):



As concentrações relativas das espécies de cromo dependem da concentração total de Cr e da acidez em solução. Na Figura I-03 está demonstrada a abundância relativa de espécies de Cr (VI) em função do pH da solução.

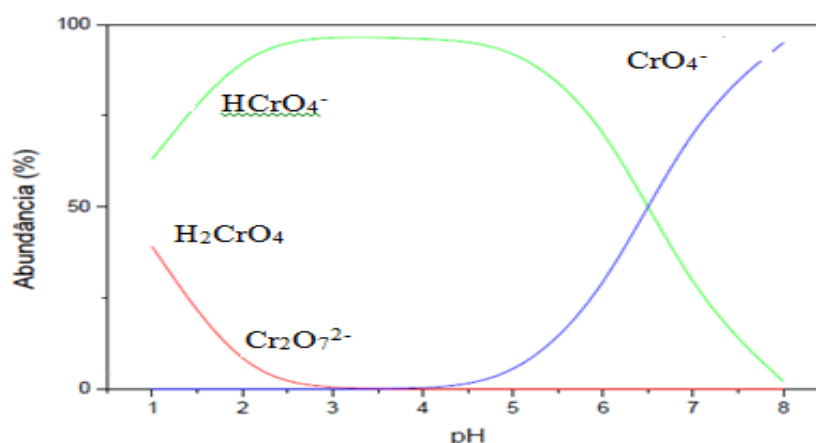


Figura I-03: Abundância relativa das espécies de Cr(VI) de acordo com o pH do meio (MALTEZ, 2003).

Muitas vezes faz-se necessário o monitoramento de efluentes ou mesmo amostras de interesse clínico e alimentício, as quais contém cromo em baixas concentrações ou espécies diferentes desse elemento, porém a determinação direta deste metal nessas condições não é possível de ser efetuada com sensibilidade suficiente, mesmo com o uso de métodos analíticos mais sofisticados, tais como a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Na tentativa de resolver ou minimizar esse impasse, diversos métodos de extração e pré-concentração têm sido desenvolvidos, tais como a troca iônica, coprecipitação e extração em fase sólida (SPE) (SHEMIRANI, et al, 2003).

Em virtude da simplicidade de operação e dos excelentes fatores de enriquecimento observados, a extração em fase sólida é um método que tem se destacado e muito tem sido utilizado (HE, et al., 2014).

2.2. Extração em fase sólida

A etapa de preparo de amostras objetivando a separação e/ou pré-concentração é um pré-requisito muito importante quando se deseja obter dados analíticos confiáveis, mesmo que nos dias atuais já se tenha alcançado um alto índice de desenvolvimento de métodos instrumentais. Sendo assim, devido à existência de grande variedade de matrizes a serem analisadas, novas metodologias que proporcionem tal preparo e que antecedam as análises propriamente ditas, são indispensáveis no campo de ação da química em geral e principalmente da química analítica (HE, et al., 2014; TABRIZI, 2007).

Dentre os procedimentos de pré-concentração os que mais se destacam são: extração líquido-líquido (FERREIRA e GOIS, 2007), extração com membrana líquida renovável (OLIVEIRA et al., 2008), extração em ponto nuvem (SUSULINI e ARRUDA, 2006), microextração em gota suspensa (QUEIROZ, et al., 2006), precipitação (ELCI, et al., 1997) e extração em fase sólida (PEREIRA e PASSA, 2005).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica muito empregada para extração e/ou pré-concentração, pois em relação a outros tipos de extração se desenvolve de forma simples, é de baixo custo, os riscos de contaminações são pequenos, requer pouca quantidade de solvente, apresenta facilidade de automação além de possibilitar o alcance de baixos limites de detecção (CAMEL, 2003; THURMAN, 1998; LOBINSKI e MARCZENKO, 1992).

A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos, seringas ou discos e os mecanismos de retenção são os mesmos empregados em cromatografia líquida em coluna (LANÇAS, 2004). O princípio dessa técnica pode ser dividido em três etapas: na primeira o sorvente é ativado deixando os sítios disponíveis; na segunda a amostra percola através da camada do sorvente e os analitos são extraídos da matriz da amostra ficando retidos no sorvente sólido; na terceira e última etapa, um eluente apropriado é aplicado para remover o analito retido no processo chamado de dessorção (QUEIROZ, et al., 2001).

Quanto ao mecanismo de retenção do analito, esse depende da natureza do sorvente, sendo a adsorção, formação de quelato e troca iônica tidos como os principais

(CAMEL, 2003). Além disso, o processo ocorre através de forças intermoleculares entre o analito e a fase sólida, envolvendo interações tipo Van der Waals, eletromagnéticas, dipolo-dipolo, dipolo induzido, íons- íons, e ligação de hidrogênio (FARIA, et al., 2004).

Em relação aos diversos materiais suportes utilizados na SPE, muitos estão disponíveis comercialmente. Dentre eles podemos citar o carvão ativado, a sílica gel e a resina Amberlite XAD-2 (MELO, et al., 2000). Porém, muitos adsorventes naturais formados por macromoléculas, os quais possuem vários grupos funcionais, vêm sendo recentemente aplicados com sucesso em processos de remoção de metais em diversas matrizes biológicas e ambientais (COPELLO, et al., 2008; DEMIBRAS, 2008). Nesse sentido, a casca de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004), palha de trigo (DANG et al., 2009), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES et al., 2009), bagaço de cana (DOS SANTOS et al., 2010), *Moringa oleifera* L. (MARQUES et al., 2013); torta de *Crambe abyssinica* H. (RUBIO et al., 2013-a; RUBIO et al., 2013-b); casca de *Pinus elliotti* (GONÇALVES et al., 2012), resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013), foram utilizados e apresentaram resultados promissores na descontaminação de ambientes aquáticos ou mesmo na concentração de metais em análises de soluções aquosas.

Didaticamente os materiais adsorventes naturais, são definidos como qualquer material produzido não sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica (MADRID et al., 1998), podendo ser divididos em: biosorventes, adsorventes minerais, adsorventes lignocelulósicos e húmicos. Resumidamente, os principais aspectos dessas classes de adsorventes estão apresentados na Tabela I-01.

Tabela I-01: Principais aspectos dos adsorventes naturais.

	Biosorventes	Adsorventes minerais	Lignocelulósicos e húmicos
Representantes principais.	Algas, fungos, levedura, bactérias (BAG et al., 1998).	Vermiculitas, zeólitas, argilas, lama vermelha da indústria de alumínio (BAILEY et al., 1999; PATRÍCIO et al., 2014).	Vermicomposto, subprodutos agroindustriais (MADRID et al., 1998), vegetais e sementes em geral (ALVES, 2010).
Principais grupos responsáveis pela retenção de metais.	Aminas, carboxilas, hidroxilas (BAG et al., 1998)		Aminas, carboxilas, fenólicos, carbonilas (MADRID, et al., 1998).
Mecanismo de adsorção.	Interação passiva (ocorre entre biosorventes vivos ou não), processo complexo com biosorvente (vivo) (MADRID et al., 1998).	Troca iônica (PATRÍCIO et al., 2014).	Troca iônica ou complexação (MADRID et al., 1998).

2.3. Adsorção

Adsorção pode ser definida como um fenômeno físico-químico no qual os componentes que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sob uma superfície sólida. Em contra partida, a remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. A ocorrência desse fenômeno se dá em virtude do resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e por isso atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito (COELHO et al.,

2014; ALVES, 2013). Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais como (CAMARGO et al., 2005):

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Forças de van der Waals

Além disso, a eficiência do adsorvente está diretamente relacionada com a sua área superficial, isso quer dizer que a maior concentração do adsorvato no adsorvente é favorecida pela maior área da superfície e maior número de poros do adsorvente (BRUCH et al., 1997; MASEL, 1996) e a adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981).

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas e átomos que estão sendo adsorvidos e o adsorvente, a adsorção pode ser classificada como física ou fisissorção e química ou quimissorção.

2.3.1. Adsorção química ou quimissorção

A quimissorção corresponde a uma interação do tipo química, na qual ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a espécie adsorvida, de modo similar a uma reação química. Nesse caso há a ocorrência da formação de uma única camada sobre a superfície do sólido, as ligações formadas são relativamente fortes e ocorre liberação de uma quantidade de energia considerável (da mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química). Com exceção de alguns casos, a quimissorção é exotérmica e irreversível, sendo a catálise heterogênea um exemplo dessa classe de interação (MASEL, 1996; CROW, 1994).

2.3.2. Adsorção física ou fisissorção

Ao contrário da quimissorção, na fisissorção a adsorção ocorre em diversas camadas (adsorção multimolecular), as interações possuem longo alcance, apesar de fracas, e as forças atuantes são idênticas às forças de coesão, semelhantes à de Van der Waals. Neste processo, a liberação de energia de adsorção é da ordem da entalpia de condensação, além de ser um fenômeno reversível (CLARCK, 2010; CROW, 1994).

Na fisissorção, a entalpia pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, e os valores normalmente observados são

próximos de 20 kJ mol^{-1} . Essa variação de entalpia não é suficiente para que ocorra quebra de ligações, de modo que uma partícula assim adsorvida preserva sua identidade, embora possa ocorrer distorção na sua estrutura devido à proximidade da superfície do adsorvente (CLARCK, 2010; CROW, 1994).

2.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção algumas vezes são subdivididas em Isotermas de Gases e Isotermas de Líquidos. Trataremos nesse estudo, especificamente, das isotermas de Líquidos. Sendo assim, podemos definir isoterma de adsorção como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009). Esse tipo de isoterma não é expressa em função da pressão, uma vez que os líquidos podem ser considerados incompressíveis para fins práticos (SENTHILKUMAAR et al., 2000) e tem a concentração do adsorvido no sólido dada como massa adsorvida por unidade do adsorvente (ALVES, 2013).

Através dos gráficos das isotermas obtidos experimentalmente a adsorção pode ser avaliada de forma quantitativa com a obtenção de informações importantes sobre seu mecanismo. Esses gráficos podem apresentar-se de várias formas e os mais comuns estão representados na Figura I-04.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BARROS e ARROYO, 2000).

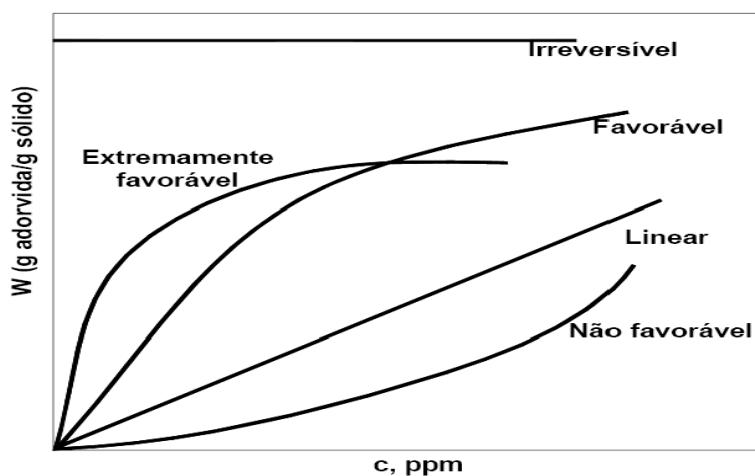


Figura I-04: Isotermas de adsorção.

Alguns estudiosos como (OSCIK, 1982), dividiram as isotermas em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que a descreve. Essas classes foram subdivididas de acordo com a configuração final das curvas. Na Figura I-05 está representado um sistema de apresentação elaborado por Oscik. As classes de isotermas foram designadas por S (esférica), L (langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante).

As isotermas do tipo S tem inclinação linear e são convexas em relação à abscissa, sendo que no início apresentam baixa adsorção, a qual aumenta à medida que cresce o número de moléculas adsorvidas. São isotermas que aparecem quando as seguintes condições são atendidas (ALVES, 2010; Araujo, 2009):

- ✓ A molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica;
- ✓ Existência de uma interação moderada levando a um empacotamento vertical das moléculas na superfície adsorvente;
- ✓ Ocorre disputa pelos sítios entre moléculas do solvente e outras moléculas adsorvidas.

Ao contrário do tipo S, as isotermas L possuem inclinação não linear e são côncavas em relação à abscissa, além de serem mais comuns. Nesse caso, à medida que os sítios do sólido são preenchidos, os sítios vagos vão tendo maiores dificuldades em serem ocupados.

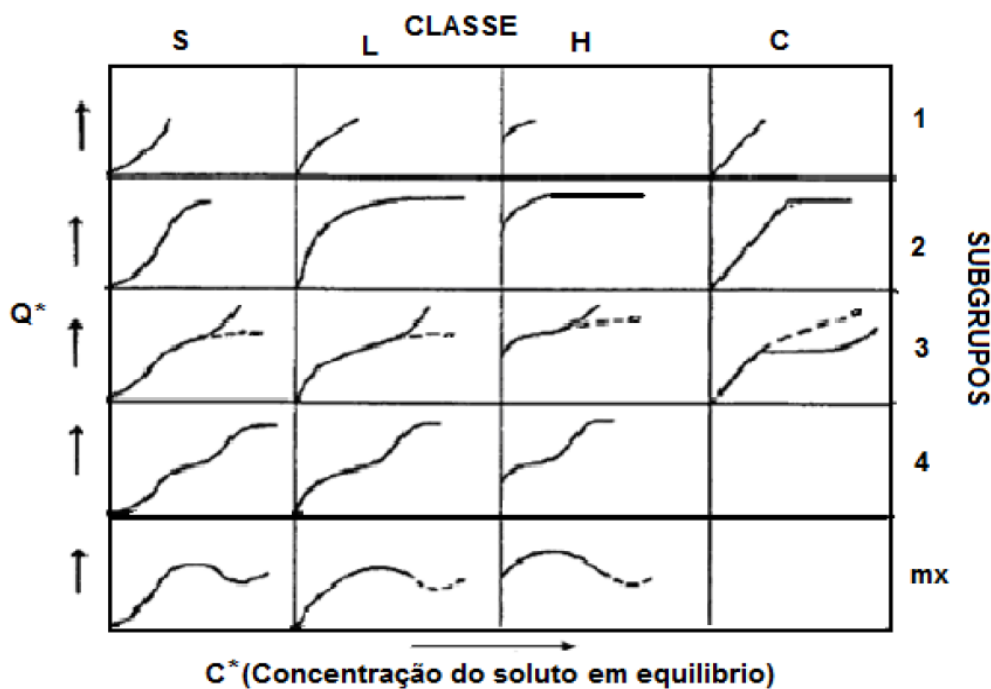


Figura I-05: Representação das isotermas (Oscik, 1982).

Isso provoca a não verticalização das moléculas do soluto. As condições para o aparecimento de isotermas do tipo L são (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009):

- ✓ Adsorção em camadas, isto é, de forma horizontal;
- ✓ Existência de uma pequena competição entre superfície e solvente.

As isotermas do tipo H são um caso especial das curvas do tipo L. Uma característica marcante é uma parte vertical no início da curva. Esse tipo de isoterma é observada na seguinte condição (ALVES, 2010; ARAUJO, 2009):

- ✓ Quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Por fim, as isotermas tipo C ou “Constant partition” (partição constante), apresentam-se em um aspecto retilíneo indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente, e as condições que as favorecem são (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009):

- ✓ Adsorvente microporoso;
- ✓ O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente do que pelo solvente;
- ✓ Regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. No caso da adsorção de soluções, as duas primeiras equações são as mais empregadas e por isso nesse estudo serão melhores esclarecidas (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009; ALBUQUERQUE, 2002).

2.4.1. Isotermas de Langmuir

Este modelo é interessante, pois representa de forma simples, o modelo de adsorção e a expressão matemática, além disso, corresponde a um tipo adsorção de monocamada altamente idealizada. Esse modelo foi originalmente derivado da adsorção de gás em carvão ativado, tendo as seguintes características como básicas (ALVES, 2010; ALBUQUERQUE, 2002):

- ✓ A superfície sólida apresenta um número fixo de sítios de adsorção;
- ✓ Cada molécula adsorvida interage apenas com um sítio e não entre si;
- ✓ A adsorção limita-se a monocamada;

✓ Apresenta adsorção reversível;

Todos os sítios têm igual energia adsortiva (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009; ALBUQUERQUE, 2002).

O modelo proposto por Langmuir tem a seguinte forma geral:

$$Q_e = Q_{\max} C_e b / (1 + b C_e) \quad (9)$$

que pode ser expressa na forma linearizada, facilitando o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação:

$$1/q_e = 1/Q_{\max} C_e b + 1/Q_{\max} \quad (10)$$

Em que:

q_e (mg g⁻¹) = a quantidade da espécie adsorvida na fase sólida no equilíbrio;

C_e (mg L⁻¹) = a concentração da espécie na fase líquida no equilíbrio;

Q_{\max} = parâmetro de Langmuir relacionado com a capacidade máxima de adsorção;

b = Constante que relaciona-se com as forças de interação adsorvente/adsorvato, isto é a intensidade máxima de adsorção.

Os valores dos fatores Q_{\max} e b descritos acima são calculados utilizando o tratamento matemático da isoterma de Langmuir. Se considerar C_e/q como variável dependente e C_e como variável independente, obtêm-se os valores de Q_{\max} e b , onde $1/b$ é o coeficiente angular e $1/Q_{\max} b$ é o coeficiente linear da reta (ALVES, 2010). Além disso, segundo Metcalf e Eddy, 2003; Reynolds e Richards, altos valores de Q_{\max} e baixos valores de b são indícios de um adsorvente com bom desempenho frente a concentrações bem baixas das espécies em solução.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é utilizado para prever se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável e seu valor corresponde ao grau de adsorção (RAO et al., 2006). Este fator de separação pode ser definido pela equação representada a seguir:

$$R_L = 1 / (1 + b * C_e) \quad (11)$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio mais alta do metal (mg L⁻¹) e b é a constante de Langmuir. Em relação ao valor de R_L , as isotermas são classificadas das seguintes formas: $R_L > 1$ (desfavorável), $R_L = 1$ (Linear), $0 < R_L < 1$ (Favorável) e $R_L = 0$ (Irreversível).

2.4.2. Isotermas de Freundlich

Um modelo proposto para equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e permanece na solução (concentração no equilíbrio), a isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície, além disso, é um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (ALVES, 2010; TAVARES et al., 2003; FREUNDLICH, 1907).

O modelo é dado pela expressão:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (12)$$

que pode ser dada na forma linearizada:

$$\log q_e = \log(K_f) + 1/n \log C_e \quad (13)$$

Onde (Alves, 2013; Araújo, 2009):

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g de adsorvente) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L).

A constante K_f (mg g^{-1} - capacidade de adsorção) é indicativa da extensão da adsorção e a constante n (intensidade de adsorção) do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração.

Enquanto valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (PROPINO, 2009), os valores de K_f também possibilitam uma escala de classificação da capacidade adsorvente do adsorvente. A classificação baseada nos valores de K_f está representada na Tabela I-02:

Tabela I-02: Classificação da adsorção (K_f), adaptada por IBAMA (1990, *apud* FALONE, 2004).

Valor de K_f (mg g^{-1})	Adsorção
0-24	Pequena
24-49	Média
50-149	Grande
150	Elevada

2.5. Cinética de adsorção

Sabe-se que sistemas de adsorção podem ser operados em regime de batelada ou contínuo, sendo que, no primeiro caso, geralmente, emprega-se tanques de mistura e no

segundo utiliza-se colunas de leito fixo que operam por meio de ciclos de regeneração. Um dado importante referente a esses dois sistemas de adsorção é que na grande maioria os estudos cinéticos e de equilíbrio realizados são relacionados a sistemas em batelada (BORBA et al., 2012; CRINI e BADOT, 2008).

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e também do sistema experimental, porém antes de descrevermos seus principais aspectos faz-se necessário um breve relato sobre o mecanismo de sorção.

O processo de sorção está representado na Figura I-06, e os mecanismos de transferência de massa presentes no processo são os seguintes (BORBA, 2006):

Difusão externa: é a difusão das moléculas do soluto no filme de solução vizinho à partícula do sorvente até à sua superfície externa.

Adsorção do soluto na superfície adsorvente: nessa etapa o soluto irá ligar-se aos sítios na superfície externa do sólido pelos quais apresenta afinidade. A adsorção, troca iônica, formação de ligações covalentes, reações de complexação ou de quelatação, e ainda reações de microprecipitação (*sorção*) são mecanismos que podem propiciar essa ligação. É importante enfatizar que esses mecanismos de sorção podem ocorrer de forma simultânea.

Difusão intrapartícula: essa etapa caracteriza-se pelo deslocamento das moléculas do fluido nos poros do adsorvente, ocorrendo a penetração do soluto nos espaços capilares do sólido.

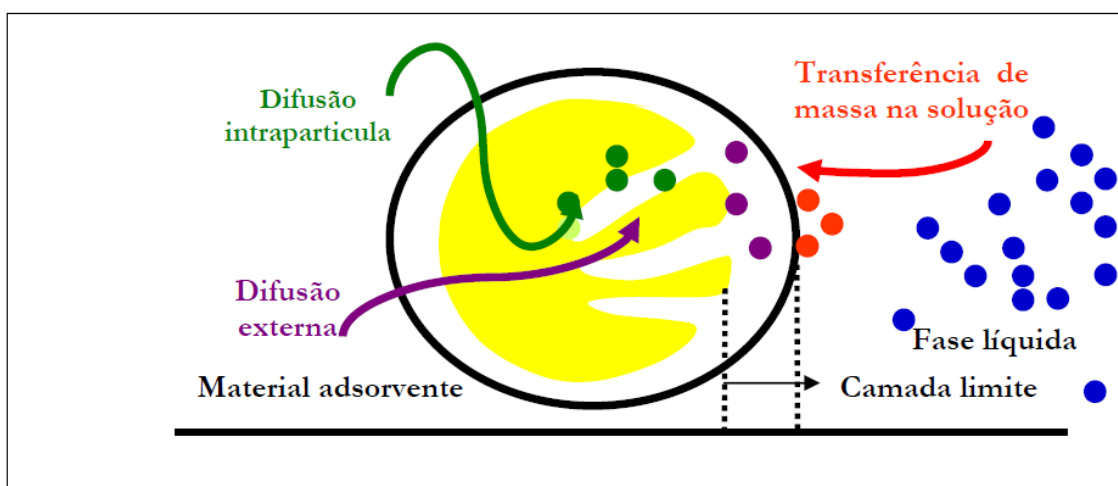


Figura I-06: Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção (Oliveira, 2007).

A etapa de difusão externa pode ser afetada pela concentração do fluido, pois a mesma consiste no movimento das moléculas do sorvato através da interface, anteriormente à retenção nos sítios superficiais externos. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. Por outro lado, a etapa de adsorção do soluto depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (BORBA, 2006; SOARES, 1998).

De forma geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, prosseguindo de forma lenta na superfície interna do adsorvente. Esse comportamento é citado por diversos autores (BARROS, 2001).

Se o adsorvente tem baixa microporosidade, sendo não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

De acordo com o que foi visto, há muitos mecanismos possíveis envolvidos nos processos de sorção tornando-se difícil prever sua natureza. Desta forma, vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados para maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato são os de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e o de difusão intrapartícula (BORBA, 2006; ONAL, 2006; WEBER e MORRIS, 1963).

2.5.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação seguinte (SAEED et al., 2005; LAGEERGREN, 1898):

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 t / 2,303 \quad (14)$$

Onde q_e e q são as quantidades de soluto adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo $t(\text{min})$, respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q) \times t$. Esse modelo considera que a velocidade de sorção depende proporcionalmente do número de sítios ativos disponíveis.

2.5.2. Modelo pseudo-segunda-ordem

A lei de velocidade para sistemas de pseudo-segunda ordem pode ser expressa, na forma linearizada dada pela equação (HO et al., 1996):

$$t/q = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (15)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e e q são as quantidades do soluto adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min).

A partir da reta do gráfico de t/q x t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados, além disso, a constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), para t_0 , como segue: $h = k_2 q_e^2$ (16)

O modelo de pseudo-segunda ordem tem como base a capacidade de sorção no equilíbrio, e considera a sorção química entre o sólido sorvente e o soluto presente na fase fluida, envolvendo troca e/ou compartilhamento de elétrons entre este e átomos da superfície do material sólido (HO, 2006; TATY-COSTODES et al., 2003).

2.5.3. Difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. Esse modelo baseia-se no fato de que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação (WEBER e MORRIS, 1963):

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (17)$$

Nesse caso q_t é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

De acordo com esse modelo, quando a difusão intrapartícula está envolvida no processo de sorção, a curva definida pela equação anterior deve ser linear.

2.6. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama

Para que todos esses estudos sejam possíveis, faz-se necessário o uso de uma técnica de detecção que permita a determinação de íons metálicos, sendo nesse caso a Espectrometria de Absorção Atômica por Chama a técnica de detecção escolhida.

A espectroscopia, ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação, produziu três técnicas para o uso analítico: emissão atômica, fluorescência atômica e absorção atômica (BEATY e KERBER, 1993). Estas técnicas fundamentam-se na medida da absorção e/ou emissão da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental (BORGES et al., 2005).

A espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica bastante empregada para determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) nas mais diversas amostras (BORGES et al., 2005) e que muito contribuiu para o progresso científico nos últimos 50 anos aproximadamente (WALESH, 1991; WALESH, 1980). Todas as suas aplicações analíticas modernas originaram-se a partir de trabalhos publicados no final da década de 50 (ALKEMADEIMILATZ, 1995; WALESH, 1955).

Devido ao fato da AAS ser uma técnica espectrométrica óptica atômica baseada na medida da absorção específica de energia por átomos livres gasosos no estado fundamental, a técnica exige a transformação do analito presente na amostra em átomos livres. Isso se dá pela utilização de diferentes tipos de atomizadores. A diferença entre os atomizadores é que define e classifica as técnicas de absorção atômica. Sendo assim, quando se utiliza uma chama formada pela combinação de diferentes combustíveis e oxidantes para produzir o vapor atômico (atomização), a técnica é chamada de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Por outro lado, se a atomização for realizada com forno de grafite a técnica será denominada espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) (SKOOG et al., 2002; WELZ e SPERLING, 1999).

Entre as técnicas citadas anteriormente existem vantagens e desvantagens. A Tabela I-03 enfatiza alguns prós e contras em relação às duas técnicas (PEREIRA e ARRUDA, 2003; TAO et al.; 2003; WELZ e SPERLING, 1999).

Tabela I-03: Comparação em FAAS e GFAAS.

	Espectrometria de absorção atômica com chama	Espectrometria de absorção atômica com forno grafite
Custo por análise	Menor	Maior
Tempo por análise	Alguns segundos	2 a 3 minutos
Sistema de detecção	Simples	Mais sofisticados
Determinação de elementos inorgânicos	Maior aplicação	Menor aplicação
Limite de detecção	Maior	Menor

Especificamente em relação à espectrometria de absorção atômica com chama a sua alta especificidade e seletividade faz com que esta técnica proporcione análises com razoável precisão e exatidão (MELO et al., 2000). Porém, como cerca de 90% da amostra introduzida é perdida devido ao ineficiente processo de nebulização e o tempo médio de residência dos átomos gasosos na região de observação é baixo, menor que 1 ms, esta técnica tem sua sensibilidade afetada negativamente por esses dois fatores (PEREIRA e ARRUDA, 2003; HARRIS, 2005).

Um dos maiores problemas quando se pretende realizar uma análise é de certa forma escolher o método. E para se ter êxito nessa etapa o analista deve se ater aos seguintes aspectos: entender detalhes práticos e teóricos de diferentes técnicas; estar familiarizado com as condições em que a técnica seja confiável; saber resolver problemas eventuais e conhecer possíveis interferentes. Além disso, a acurácia, precisão, tempo de análise e o custo são fatores a serem considerados (MENDHAM et al., 2002).

Neste contexto, devido a sua simplicidade, baixo custo de operação e por haver grande disponibilidade de aparelhos de espectrofotômetro de absorção atômica em muitos laboratórios de pesquisas, além do emprego de técnicas de injeção em fluxo e a possibilidade de separação e pré-concentração on-line, a AAS ainda é bastante empregada.

Devido à limitação em relação à sensibilidade, quando o interesse é determinação do analito em baixas concentrações, faz-se necessário o uso de etapas de pré-concentração para que tais determinações sejam possíveis, sendo nesse sentido a extração em fase sólida uma das técnicas mais utilizadas.

2.7. A *Luffa cylindrica*

A *Luffa cylindrica* é uma planta herbácea, pertencente à ordem das *Curbubitales* e família das Cucurbitáceas (OLIVEIRA e TEODORO, 2005). Esse vegetal também recebe alguns nomes comuns como: bucha dos pescadores, bucha dos paulistas, fruta dos paulistas, quingombô grande, esponja vegetal, esfregão e pepino bravo (MEDINA, 1959). A Figura I-07 representa o cultivo de *Luffa cylindrica*.



Figura I-07: Fruto de *Luffa cylindrica* (Disponível em: <<http://luffalab.com/luffa/>> Acesso em: 12 de abril de 2015.

Sua produção é anual, é um produto perene, rastejante, e que pode chegar a aproximadamente 10 metros (MEDINA, 1959). Possui folhas grandes, ásperas e verde-escuras, as quais apresentam um formato que lembra uma mão aberta (OLIVEIRA e TEODORO, 2005).

No Brasil, por ser um país de clima tropical, seu fruto é bastante produzido sendo utilizado em larga escala como buchas para banho, palmilhas para sapatos (MEDINA, 1959) e dependendo da região o mesmo faz parte da dieta alimentar (TANOBE, 2003). Este fruto pode variar de 15 cm a 150 cm de comprimento e de 8 cm a 10 cm de diâmetro, dependendo da variedade (TANOBE, 2003).

Sendo um material natural, a *Luffa cylindrica* apresenta várias características às quais a tornam um material promissor no uso como adsorvente natural: é renovável, não poluente, é altamente porosa, apresenta lignina e polissacarídeos em sua composição, é de fácil produção e de baixo custo (OLIVEIRA e TEODORO, 2005; TARLEY, 2004).

A Tabela I-04 apresenta alguns estudos realizados utilizando-se a *Luffa cylindrica* como material adsorvente, os quais enfatizam o potencial deste material como adsorvente.

Tabela I-04: Estudos utilizando *Luffa cylindrica* como adsorvente.

TÍTULO	REFERÊNCIA
Estudo do potencial de utilização da biomassa de <i>Luffa cylindrica</i> na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.	OLIVEIRA, 2007.
Remoção de Cu(II) em sistemas aquosos.	TANG et al., 2014.
Tratamento de águas residuárias contaminadas com cobre.	LAIDANI et al., 2011
Sistema de <i>Chlorella sorokiniana</i> imobilizada na matriz <i>Luffa cylindrica</i> para remoção de cádmio.	AKHTAR et al., 2003.
Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (<i>Luffa cylindrica</i>) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.	TARLEY e ARRUDA 2003.

Apesar de ser explorada em alguns trabalhos já publicados, não foi encontrado até o momento nenhum trabalho publicado, aplicando a *Luffa cylindrica* na adsorção de íons cromo com fins analíticos, apenas de cunho ambiental.

3.0. OBJETIVOS

O objetivo principal do capítulo 1 é o desenvolvimento de uma metodologia de extração em fase sólida de íons cromo (III) e (VI), utilizando a esponja vegetal como bioadsorvente. Desta forma, propõe-se:

- Avaliar a uso da esponja vegetal como fase extratora na SPE;
- Caracterizar o material adsorvente;
- Otimizar os parâmetros que afetam a adsorção de íons cromo (III) e (VI), tais como pH, massa do adsorvente e, tempo de contato;
- Entender o mecanismo de adsorção da *Luffa cylindrica* pelo íon cromo (III) através da construção de isotermas, bem como avaliação do comportamento cinético do sistema;
- Avaliar a influência de possíveis interferentes no processo de adsorção.

4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Padrões e reagentes

As soluções de trabalho dos íons investigados Cr(III) e Cr(VI), foram obtidas diariamente pela diluição apropriada de padrão 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck®). Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Gehaka, (São Paulo, Brasil).

Para ajuste do pH na otimização das variáveis tempo, massa e pH em que ocorre melhor adsorção no material adsorvente, obtenção das isotermas e estudo cinético foram utilizadas soluções básicas e ácidas que estão citadas a seguir:

- ✓ Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
- ✓ Solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

4.2. Instrumentação

- ✓ Mesa Agitadora – Mesa Agitadora Orbital TG-141 – Tecnal.
- ✓ Balança Analítica - Modelo AY220, SHIMADZU (São Paulo, Brasil).
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo AAnalyst 400 (Perkin Elmer).
- ✓ pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- ✓ Moinho de facas.
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho - Modelo IR. Prestige - 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão).
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo EDX-700 (Shimadzu, Tóquio, Japão).
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura, modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão).

4.3. Preparação e caracterização do material sorvente *Luffa cylindrica*.

4.3.1. Preparo do adsorvente

A *Luffa cylindrica* (bucha vegetal) foi obtida junto ao comércio local na cidade Catalão-GO. O material foi lavado com água deionizada, seco à temperatura ambiente e triturado em moinho de facas para promover a uniformidade do mesmo.

4.3.2. Caracterização do bioadsorvente

4.3.2.1. *Determinação do Ponto de Carga Zero (pHPCZ)*

Este parâmetro conhecido como pH no ponto de carga zero é muito importante para descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis quando se deseja investigar o desempenho de certo material sólido como adsorvente. A importância da determinação desse parâmetro é evidenciada também porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH (SILVA et al., 2010).

O pH_{pcz} pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o material adsorvente no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (FARIA et al., 2004). Desta forma, quando o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada negativamente favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, enquanto que se o pH da solução for menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente favorecendo a adsorção de espécies aniônicas (DEOLIN et al., 2013).

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do pH_{PCZ} é descrita por (REGALBUTO et al., 2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir das diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir das diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹, já que ambos os reagentes possuem atividades próximas a sua concentração.

4.3.2.2. *Análise Elementar (CHN)*

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio no adsorvente foi realizada em um analisador elementar (CHN/S 2400 series II, PerkinElmer, EUA). As amostras foram pesadas (1,5 – 2,5 mg) em cápsulas de estanho em balança analítica

com precisão de 0,1 mg. Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados simultaneamente, mediante curva analítica obtida com padrões secos e de alta pureza, com tempo de queima de 600 segundos, entre temperatura de 926-1000 °C e fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada análise obtiveram-se os valores percentuais de C, H e N presentes em cada amostra.

4.3.2.3. *Espectroscopia na região do infravermelho*

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais, e como todas as outras formas de espectroscopia, dependem da interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética (SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Esta técnica está fundamentada na medida da intensidade da radiação de infravermelho que é refletida na superfície da amostra e analisada como uma função de comprimento de onda sendo usualmente apresentada em espectro de absorbância ou transmitância. Ela permite determinar grupos funcionais, especialmente O-H, N-H e C=O, através de bandas características de cada grupamento (DEOLIN et al., 2013; RIBEIRO, 2012).

A identificação dos grupos funcionais foi realizada por espectroscopia de infravermelho utilizando um espectrofotômetro de infravermelho modelo IR. Prestigie-21. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção 100:1 (KBr:amostra) e irradiadas a uma faixa de radiação variando de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. Através desta técnica permitiu-se avaliar a *Luffa cylindrica* “*in natura*” e com o metal adsorvido após os ensaios de adsorção. Para análise do metal já adsorvido o adsorvente foi coletado em placa de Petri e seco à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado com a finalidade de observar possíveis alterações nos grupos funcionais envolvidos nos processos adsorptivos.

4.3.2.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A MEV é muito importante para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, pois fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos desses materiais. A obtenção das micrografias foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura em que o procedimento consistiu na incidência de um feixe de elétrons com voltagem de 20 kV sobre a amostra coberta com um filme de ouro.

4.3.2.5. *Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)*

O uso em conjunto do EDX (Energia dispersiva de Raios-X) é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite uma imediata identificação e mapeamento da distribuição de elementos químicos presentes no material, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

4.3.2.6. *Difração de raios-X*

A difração de raios-X do pó (DRX) é um método de identificação das fases presentes em um material. Nesta análise, os materiais com arranjo ordenado e repetitivo apresentam difratogramas contendo picos de difração definidos (CULLITY, 1956).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um Difratorômetro de raios-X Shimadzu XDR 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ variando de 5° a 80° . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 KV e 30 mA, respectivamente.

4.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.4.1. Estudo das variáveis na capacidade de adsorção

A otimização das condições de adsorção foi feita através do método univariado. No estudo fixou-se um fator por vez, e os demais fatores estudados foram variados até que fosse obtido o melhor resultado. Em seguida, outro fator foi submetido a variações sucessivas até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para obter a melhor condição analítica.

A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento da quantidade de íons Cr(III) (adsorbato) adsorvida, em uma determinada massa de adsorvente.

4.4.1.1. *Avaliação do pH para separação das espécies de cromo*

Para a avaliação da influência do pH na adsorção da bucha vegetal por íons Cr(III) e Cr(VI), 0,25 g do material foram colocados sob agitação mecânica durante 60 minutos com 50 mL de soluções de Cr(III) ou Cr(VI) (10 mg L^{-1}) separadamente à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado

por FAAS. O comprimento de onda utilizado foi 357,9 nm, com comprimento da fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 7,0 mA e chama ar/acetileno. Os valores de pH foram investigados variando de 1 a 10.

4.4.1.2. Avaliação da massa de adsorvente para adsorção de Cr(III)

Posteriormente ao estudo da influência do pH no processo de adsorção, o qual apontou uma faixa onde ocorre especificamente a adsorção de Cr(III), a massa do material adsorvente também foi investigada para os seguintes valores em gramas: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; e 4,0. Todas essas massas foram colocadas sob agitação durante 60 minutos com soluções de Cr(III) a uma concentração de (10 mg L⁻¹) em pH 4,0. Posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado por FAAS.

4.4.1.3. Avaliação do tempo de agitação para separação das espécies de cromo

O efeito do tempo de agitação sob a adsorção dos íons Cr(III) na *Luffa cylindrica* também foi investigado e os tempos em minutos avaliados foram: 5; 10; 20; 30; 60; e 120. 0,25g do adsorvente foram colocadas sob agitação durante os tempos determinados com soluções de Cr(III) na concentração de 10 mg L⁻¹ a pH 4,0. Posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado por FAAS.

4.5.CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Depois de realizado o experimento em batelada a fim de avaliar o tempo de agitação necessário para que o equilíbrio fosse atingido, foram construídas isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich, com o intuito de se obter a capacidade máxima adsortiva (CMA) do bioadsorvente em questão pelo íon Cr(III). A isoterma foi obtida pesando 50,0 mg do material adsorvente em frascos de polietileno abertos à temperatura ambiente, agitado-os com 50 mL de soluções dos íons Cr(III) em concentrações crescentes de 1,6 a 96 mg L⁻¹. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS e quando necessário a diluição do sobrenadante foi realizada a fim de se adequar à curva de calibração. As isotermas foram obtidas lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (Co) da solução de equilíbrio (Ce) após a agitação,

dividido pela massa do adsorvente em (g) e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,05L). As quantidades adsorvidas foram calculadas através da equação (18):

$$q_e = (C_0 - C_e) / m * V_s \quad (18)$$

4.6. ESTUDO CINÉTICO

Os ensaios para realização do estudo cinético do íon Cr(III) pela *Luffa cylindrica in natura* foram realizados em sistema batelada. Neste estudo, 25 mL da solução contendo íons Cr(III) em concentrações de 10 mg L⁻¹ foram colocadas com 0,25 g de *Luffa cylindrica in natura* em frascos de polietileno. As misturas foram agitadas a 180 rpm em intervalos de tempo entre 5 e 120 min. Após um intervalo de tempo determinado, o sobrenadante foi filtrado e a concentração do íon Cr(III) nesta solução foi determinada por FAAS. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C ± 2°C com pH=4,0.

A capacidade de adsorção dos íons sobre o adsorvente q (mg g⁻¹) foi calculada conforme a equação seguinte:

$$q = (C_0 - C_f) / m * V_s \quad (19)$$

onde V_s (L) é o volume da solução de íons cromo, C₀ (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de íons cromo, C_f (mg L⁻¹) é a concentração final da solução de íons cromo obtida após um tempo t e m (g) é a massa da *Luffa cylindrica in natura*.

4.7. ESTUDO DE INTERFERENTES

Depois de otimizado o método proposto, o efeito dos íons Ba(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) e Ni(II) foi avaliado para verificar o potencial de interferências dos íons na adsorção de 10 mg L⁻¹ de Cr(III).

Este procedimento é comumente realizado com intuito de obter informações acerca da aplicabilidade de um método para diferentes tipos de amostras (TARLEY, 2004). Além disso, o mesmo é importante, pois as fibras da bucha vegetal apresentam características de trocador iônico e a competição entre os íons concomitantes e o analito depende da concentração do cátion concomitante e do analito bem como da sua afinidade relativa pela superfície do sorvente e do número de sítios ativos disponíveis.

Para esta avaliação, foram preparadas diferentes soluções formadas pelos íons interferentes e o elemento de interesse com concentrações ora em igual proporção, ora

em proporção distinta e comparados aos sinais de resposta com solução constituída do elemento de interesse apenas.

Na Tabela I-05 estão representadas as concentrações e as proporções em que cada interferente foi investigado em relação ao elemento de interesse Cr(III), além da concentração da amostra contendo apenas o elemento de interesse.

É importante ressaltar que as condições otimizadas em ensaios anteriores foram adotadas para realização deste teste.

Tabela I-05. Concentração de Cr(III), em relação às concentrações dos íons interferentes.

Solução	Elemento de interesse/ mg L⁻¹	Interferente/ mgL⁻¹	Proporção Cr(III)/ interferente
01	Cr ³⁺ / 10	_____	_____
02	Cr ³⁺ / 10	Ba ²⁺ / 10	1:1
03	Cr ³⁺ / 10	Ba ²⁺ / 100	1:10
04	Cr ³⁺ / 10	Co ²⁺ / 10	1:1
05	Cr ³⁺ / 10	Co ²⁺ / 100	1:10
06	Cr ³⁺ / 10	Cu ²⁺ / 10	1:1
07	Cr ³⁺ / 10	Cu ²⁺ / 100	1:10
08	Cr ³⁺ / 10	Fe ³⁺ / 10	1:1
09	Cr ³⁺ / 10	Fe ³⁺ / 100	1:10
10	Cr ³⁺ / 10	Mn ²⁺ / 10	1:1
11	Cr ³⁺ / 10	Mn ²⁺ / 100	1:10

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Por definição PCZ significa o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície e encontrar esse valor foi o objetivo desse experimento. Este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH (DEOLIN et al., 2013; SILVA et al., 2010).

A Figura I-08 representa o gráfico obtido para determinação do PCZ a partir da bucha vegetal, onde é mostrada a relação entre o pH inicial e o final das soluções. Através da análise do gráfico observa-se uma faixa praticamente constante próximo ao pH final igual a 6, o qual representa o ponto de carga zero. Dessa forma, baseado no gráfico, podemos prever que abaixo desse valor o sólido apresenta carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (SILVA et al., 2010).

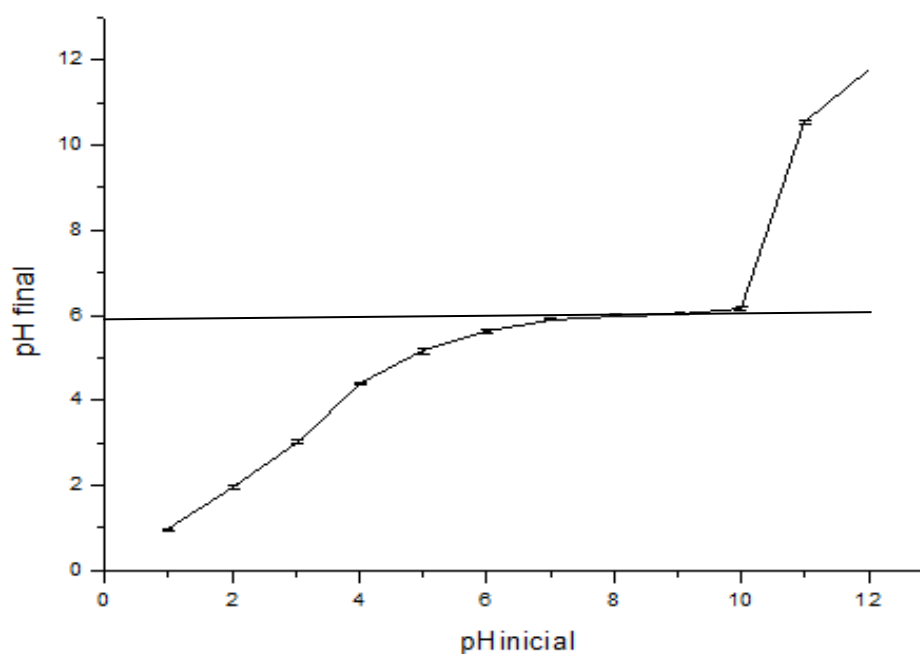


Figura: pH_{PCZ} a partir da *Luffa cylindrica in natura*, n=3.

5.2. Análise elementar

Os valores encontrados para a análise elementar da *Luffa cylindrica in natura* bem como os valores encontrados na literatura para outros adsorventes naturais estão representados na Tabela I-06.

Tabela I-06: Composição percentual dos elementos majoritários presentes em adsorventes naturais.

Bioadsorvente	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Referência
<i>Luffa cylindrica</i>	38,87	5,99	0,96	0,79	Este trabalho
Casca de arroz in natura	42,6	5,05	0,8	-	TARLEY, 2004
Casca de arroz modificada	43,5	5,38	0,83	-	TARLEY, 2004
Torta de mamona	31,1	3,1	8,9	1,0	SAMPAIO, 2010
Aguapé in natura	28,81	4,17	0,92	-	HOLANDA, 2010

Os resultados para carbono, hidrogênio e nitrogênio revelam que a *Luffa cylindrica in natura* apresenta valores relativamente altos como os outros materiais apresentados na tabela 6, possivelmente devido ao seu elevado teor de hemicelulose e celulose. O percentual remanescente da análise elementar (~53,39%), além do silício, pode ser atribuído basicamente ao oxigênio presente na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina, além de outros átomos presentes na estrutura de proteínas.

5.3. Análises espectrométricas na região do infravermelho

Para verificar se realmente houve adsorção de íons Cr (III) na *Luffa cylindrica in natura* e identificar possíveis grupos funcionais presentes em sua estrutura, foram realizadas análises espectrais do material adsorvente antes e após testes de adsorção. Essas análises foram feitas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho com Transformata de Fourier, com números de ondas que variaram de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi o IR Prestige-21 SHIMADZU Kioto, Japan. Os espectros da *Luffa cylindrica in natura* e adsorvida com Cr (III) podem ser observados na Figura I-09:

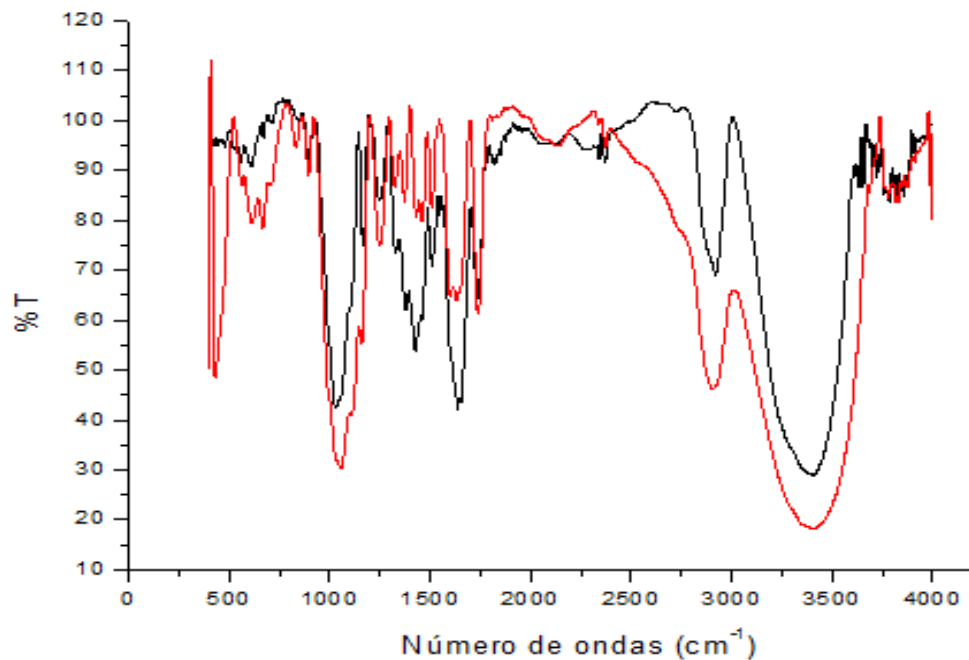


Figura I-09. Espectros da *Luffa cylindrica in natura* (preto) e adsorvida com Cr (III) (vermelho).

Os espectros FTIR ilustrados na Figura I-09 mostram as diferenças das bandas de absorção dos grupos funcionais na *Luffa cylindrica in natura* e adsorvida com Cr (III). As bandas largas na região de 3100-3500 cm^{-1} no espectro do material *in natura* e após a adsorção de Cr(III) indicam grupos OH dos grupos alcoólicos e fenólicos presentes na estrutura da celulose e lignina, respectivamente. Além disso, essa banda pode estar relacionada ao estiramento deste grupo associado à presença de água na superfície da biomassa da celulose e também ao estiramento de N-H (TANG et al., 2014; BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2007; SILVERSTEIN et al., 1998).

O sinal observado em aproximadamente 2940 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento de C-H dos grupos metila ou metileno, associados à estrutura da lignina (SILVERSTEIN et al., 1998). As bandas observadas em torno de 1690- 1750 cm^{-1} estão associadas ao grupo carbonila (C=O) (OLIVEIRA, 2007; SILVERSTEIN et al., 1998). A absorção centrada em 1325 é referente às deformações do grupo C-H da celulose e lignina (SILVERSTEIN et al., 1998). Já na região de menor comprimento de onda (1060-1081 cm^{-1}) as bandas são atribuídas ao estiramento de C-O alcóólico, C-N, C-C, C-O da glicose e C=O da celulose (SILVERSTEIN et al., 1998).

Em relação ao espectro da *Luffa cylindrica in natura* após ser adsorvida com Cr(III), as maiores evidências observadas são: o aumento ou diminuição nas

intensidades de vários picos e o surgimento de bandas em regiões menores, mais precisamente em 500 e 750 cm^{-1} .

De acordo com Stuart (2004), a interação entre o metal Ag(I) e componente proteico, possivelmente, leva a uma modificação na banda em 795 cm^{-1} , alterando assim o padrão do espectro nesta região. Isso se deve aos diversos sítios de adsorção relativos a estrutura das amidas que constituem os aminoácidos presentes na estrutura das proteínas, os quais aparecem nesta região. Sendo assim, pode ser que o aumento da intensidade das bandas de valores 715 e 500 nas regiões observadas no espectro da *Luffa cylindrica* adsorvida com Cr(III) ocorram pelo mesmo motivo sugerido por Stuart (2004). Nestas regiões as bandas podem ser atribuídas à deformação do grupos OH, além de grupos C-H externos ao plano dos aromáticos na lignina.

A Tabela I-07 representa os principais grupos funcionais observados em espectros de FTIR de celulose, hemicelulose e lignina (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al., 1998). Esses dados auxiliam na interpretação dos espectros e identificação de alguns grupos presentes na *Luffa cylindrica*, os quais, provavelmente, estão envolvidos no processo de sorção dos íons metálicos, pois toda biomassa vegetal é composta pelas espécies citadas anteriormente (OLIVEIRA, 2007).

Tabela I-07. Atribuições de bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos*. Em negrito estão destacados os grupos observados no espectro da *Luffa cylindrica*.

Numero de onda (cm^{-1})	Banda de absorção
3600-3100	Estiramento –OH de álcool e de fenol, N-H, de água adsorvida e estiramento OH de celulose.
3000-2850	Estiramento C-H dos alcanos de carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina.
2939-2931	Estiramento CH_2
2374-2376	CO_2 adsorvido ou presente no momento da análise
	Estiramento da carbonila dos compostos acila:
1850-1800 e 1790-1740	Anidrido alifático
1830-1780 e 1770-1730	Anidrido aromático
1750-1680	Ácidos carboxílicos
1739-1736	Estiramento C=O não conjugada da hemicelulose
1750-1735 e 1730-1715	Ésteres

1749-1747	Ésteres de lignina
1690-1630	Amidas
1660-1650	Estiramento de C=O de acetil e grupos amino (C=N) e vibração de deformação de água adsorvida
1656-1650	Estiramento conjugada da celulose e deformação HOH de água absorvida
1640-1636	Deformação OH
1512-1508	Estiramento C=C de anel aromático de lignina
1466-1460	Deformação CH da lignina e carboidratos
1459	Vibração do grupo CH
1337-1320	Deformação da celulose e lignina
1180-1160	Estiramento C-O, C-C com estiramento de C=O do anel aromático e C-O-C de celulose e hemicelulose (1175-1163)
1060-1081	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C da glicose e C=O da celulose
890	Característico beta-glicosídica (hemicelulose)
700-400	Deformação OH
606	Deformação de C-H fora do plano dos aromáticos na lignina

*Fonte: (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN et al, 1998)

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura da biomassa *in natura* foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e conforme pode ser visto na Figura I-10 a morfologia do material mostra uma matriz heterogênea e relativamente porosa. Algumas fissuras e poros, indicando a presença de uma estrutura macroporosa, também foram relatado por Abdelwahab (2009). Essa macroporidade contribui para um aumento da área superficial, sendo dessa forma possível reter espécies químicas como íons metálicos (OLIVEIRA, 2007).

Através da imagem fornecida pela microscopia observa-se que o material possui uma superfície irregular, com estrutura em camadas, indicando uma estrutura morfológica adequada a processos de sorção.

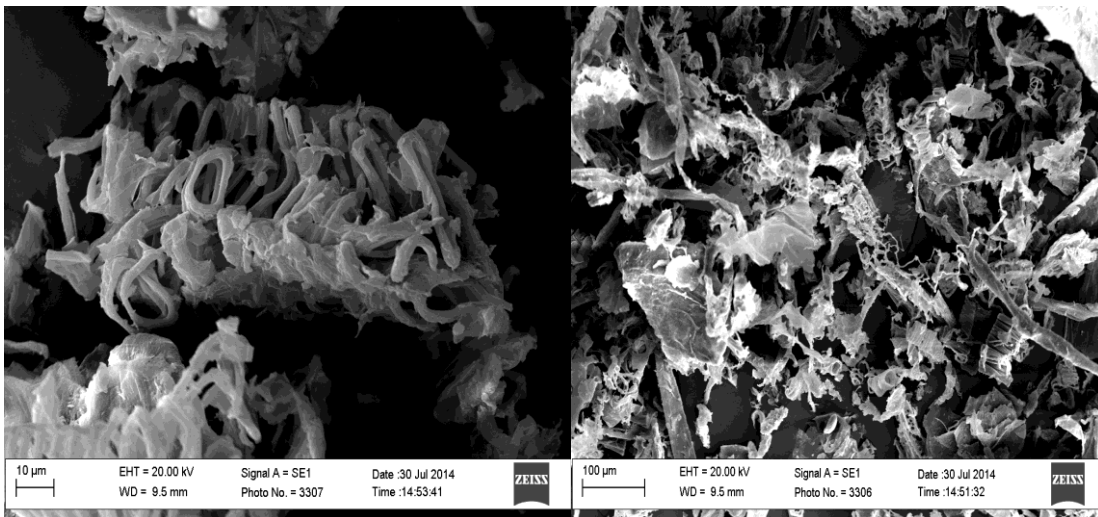


Figura I-10: Microscopia eletrônica de varredura para *Luffa cylindrica in natura*.

5.5. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização de uma amostra. É uma derivação da espectroscopia por fluorescência de raios-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria. Nesta técnica os raios-X emitidos pela matéria são analisados em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são atribuídas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento possui uma estrutura atômica única, e por isso os raios-X emitidos são característicos desta estrutura, os quais identificam o elemento (<http://diy-contractor.com/pt/wiki/tool/332-measuring-instruments/20050-energy-dispersive-x-ray-spectroscopy.html>).

O material adsorvente *Luffa cylindrica*, tanto *in natura* quanto adsorvida com Cr(III) foram analisados por EDX e os valores em porcentagem de seus constituintes inorgânicos que foram detectados estão representados na Tabela I-8.

Tabela I-8: Teores de elementos inorgânicos em amostras de *Luffa cylindrica*, tanto *in natura* quanto adsorvida com Cr(III). *N.D = não detectado.

Elemento	<i>in natura</i>	adsorvida com Cr(III)
Cr	N.D	35,22%
Ca	58,74%	45,73%
K	32,74%	10,38%
Fe	3,99%	2,86%
S	1,85%	2,15%
Cu	0,63%	2,17%
Ti	0,53%	N.D
P	0,53%	N.D
Mn	0,34%	N.D
Zn	0,32%	0,87%
Ni	0,16%	N.D
Sr	0,06%	N.D
Rb	0,04%	N.D
Ag	0,04%	0,62%

A partir da análise dos dados, é possível comprovar que o íon cromo ficou adsorvido na superfície do material *in natura*. Tal constatação foi possível devido ao fato de que os resultados do EDX apontaram a presença de 35,22% de Cr após o processo de adsorção e a não detecção do mesmo antes do processo.

A análise dos dados também possibilita prever quais cátions poderão ser liberados para o meio e competir pelos sítios ativos durante a adsorção do íon metálico, permitindo perceber se algum metal tóxico será liberado em concentrações maiores que as permitidas para o descarte de efluentes (RIBEIRO, 2012). Schiewer e Iqbal (2010) avaliaram a liberação de cátions para o meio aquoso durante o processo de adsorção do íon Cd^{2+} com concentração inicial de 500 mg L^{-1} em pH 5. Com os resultados os autores observaram que o Ca, K, Mg, Na, Mn e Fe foram os elementos liberados para o meio.

5.6. Difração de raios-X

Ao analisar o difratograma das fibras da *Luffa cylindrica in natura*, Figura I-11, pode-se notar, segundo Tserki et al. (2005), que apenas o crystal polimorfo I de celulose está presente. De acordo com a Figura I-11, é possível observar picos na região $2\theta = 150^\circ$, 225° e 345° .

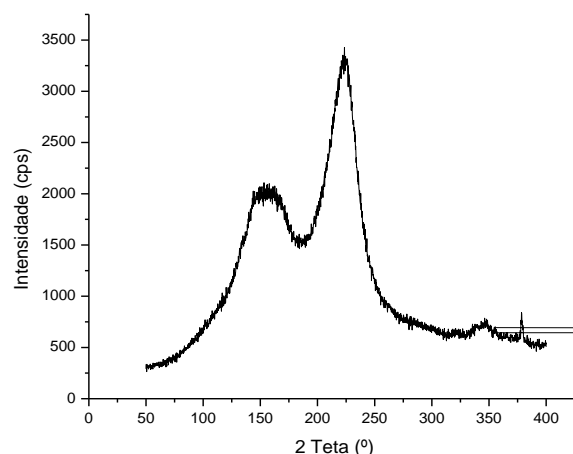


Figura I-11: Difratomogramas de raios-X da *Luffa cylindrica in natura*.

O pico de 150° corresponde à porção amorfa da celulose (TARLEY, 2004). Ocorre em materiais que possuem uma alta taxa de produtos amorfos, tais como hemicelulose, lignina e celulose (TERSKI, 2005). Sendo assim, a interpretação dessa região do difratograma ajuda na avaliação do ataque por produtos alcalinos em materiais fibrosos como a *Luffa cylindrica*. Como exemplo, Ghali, et al. (2009), em um trabalho de tratamento e caracterização da *Luffa cylindrica*, afirma, com base na modificação do sinal na região em questão, que a presença dos materiais amorfos citados anteriormente diminuíram em função dos tratamentos aplicados.

Segundo Ghali, et al. (2009), as regiões onde ocorreram os picos 225° e 345° indicam planos cristalográficos. E segundo Tarley (2004), o pico de 225° corresponde à porção cristalina da celulose.

Os resultados obtidos neste ensaio, além de convergir com os resultados obtidos pelos autores citados nos parágrafos anteriores, estão de acordo também com o que é reportado na literatura quanto à composição da *Luffa cylindrica*.

5.7. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.7.1. Estudo das variáveis na capacidade de remoção

5.7.1.a. Avaliação do pH para separação das espécies de cromo

O pH da solução é uma condição crítica que afeta diretamente a adsorção do íon. Desta forma, o efeito do pH da solução sob a adsorção de Cr(III) e (VI) na *Luffa*

cylindrica in natura foi investigado variando o pH da solução de 1 a 10 com o objetivo de se determinar em qual faixa de pH o adsorvente estudado tem maior capacidade de adsorver os íons em questão. Ao final da avaliação a porcentagem de adsorção foi calculada com base nas diferenças das concentrações iniciais e finais, sendo a quantidade do íon adsorvido avaliada em função do pH. A Figura I-12 ilustra os resultados obtidos.

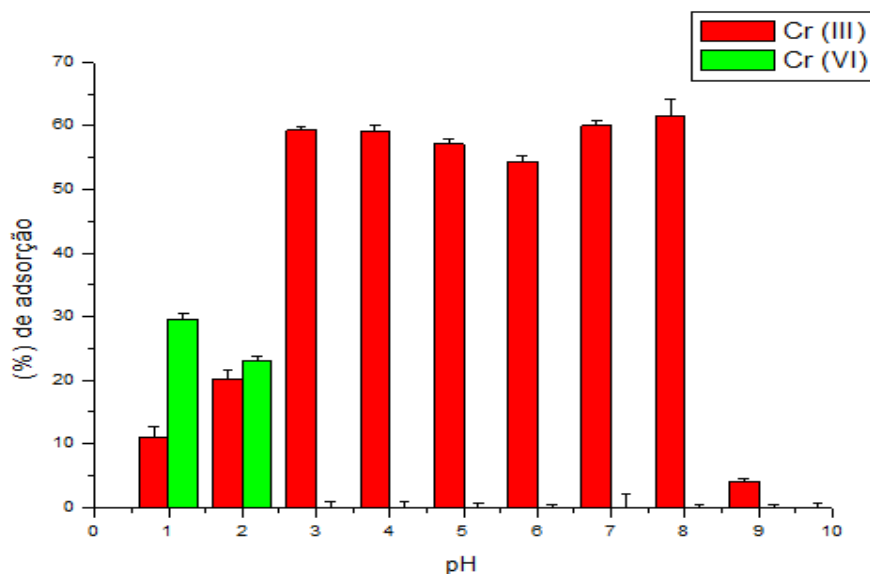


Figura I-12: Avaliação da adsorção das espécies de cromo em função da variação de pH, n=3.

É representado no gráfico que o pH da solução influencia fortemente na adsorção dos íons Cr na superfície da *Luffa cylindrica in natura*. Para os íons Cr(VI), a adsorção máxima ocorre em pH 1. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a superfície do bioadsorvente apresenta-se carregada positivamente nesse valor de pH, pois está abaixo do valor de $\text{pH} = 6$ referente ao pH_{PCZ} . Sob estas condições, e aliada à distribuição das diferentes espécies de Cr(VI), já mencionadas ao longo do texto, sugere-se que tenha o predomínio da estrutura HCrO_4^- e como consequência a adsorção de Cr(VI) ocorra mais prioritariamente. Analisando o gráfico, em valores de pH maiores que 2 não é observada a adsorção de íons Cr(VI). Essa não adsorção talvez seja pela formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície carregada e o meio polar, o qual contém contra-íons e co-íons onde os ânions são adsorvidos não especificamente (FRITZEN, 2002). Para o Cr(III) a maior adsorção observada foi no intervalo de pH 3-5. Nesse caso, a formação de uma dupla camada entre a superfície carregada e o meio polar talvez possa também ser a explicação para a elevada adsorção, pois nessa faixa de pH as formas predominantes de Cr(III), as quais também já foram demonstradas, são positivamente carregadas. Acima do PCZ, observa-se uma diminuição da adsorção de íons Cr(III) o que está de acordo, pois a superfície da bucha

acima desse ponto, teoricamente apresenta superfície negativa e as formas predominantes do cromo nessa faixa de pH seriam negativas ou nulas.

Contudo, fica evidente a possibilidade da separação das espécies de cromo (III) e (VI), pois ao analisar o gráfico é nítida a presença de uma grande faixa onde apenas a espécie trivalente é adsorvida. Dessa forma, todos os experimentos a seguir foram voltados para adsorção de íons Cr(III).

5.7.1.b. Avaliação da massa de adsorvente para separação das espécies de íons cromo (III)

Sendo o pH 4,0 definido como aquele onde ocorre máxima adsorção de Cr(III) e nenhuma adsorção da espécie hexavalente, fica evidente o potencial do material adsorvente como separador das espécies inorgânicas de cromo, indicando que o mesmo possa ser usado no desenvolvimento de um método de especiação e/ou extração seletiva. Dessa forma, faz-se necessário a avaliação das melhores condições para retenção da espécie trivalente.

Um ensaio foi realizado a fim de verificar a influencia da massa da bucha vegetal na adsorção do íon Cr(III). Os resultados estão apresentados na Figura I-13.

De acordo com o gráfico houve um aumento expressivo na adsorção de íons Cr (em torno de 60%) até a massa atingir 0,25g e esse valor será adotado nos próximos ensaios, pois acima desse valor a adsorção se mantém em valores bem abaixo.

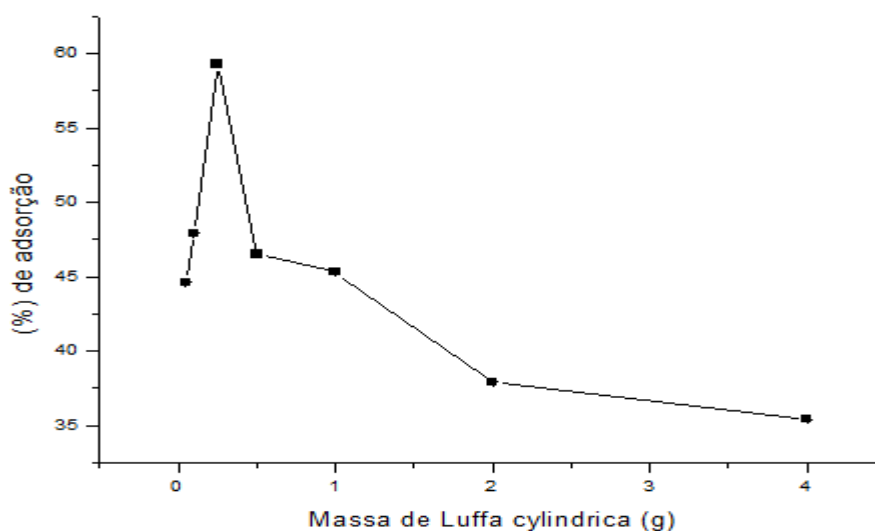


Figura I-13: Efeito da variação da massa em função da adsorção de íons Cr (III) utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente. Condições: volume = 25,0 mL; [Cr(III)] = 10 mg L⁻¹; pH = 4,0; n=3,0.

5.7.1.c. Avaliação do tempo de agitação para separação das espécies de íons cromo (III)

O efeito do tempo de contato na adsorção de íons cromo foi estudado na faixa de 5 a 120 minutos, como mostra a Figura I-14.

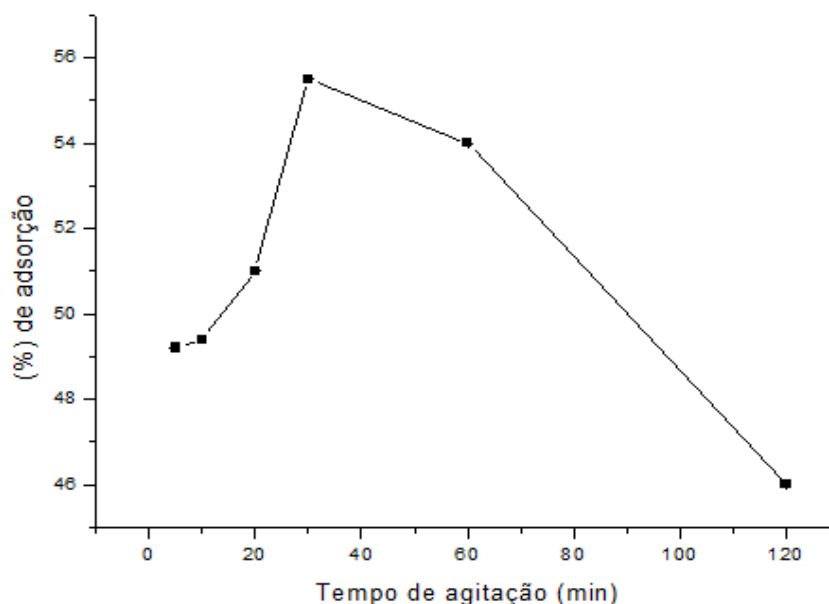


Figura I-14: Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Cr (III) utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente. Condições: m = 25,0 mg, volume = 25,0 mL; [Cr(III)] = 10 mg L⁻¹; pH = 4,0; n=3,0.

A quantidade de íons Cr(III) retida pelo material adsorvente aumenta consideravelmente até 30 minutos e mantém-se praticamente constante até os 60 minutos. Após esse período a quantidade de cromo adsorvida pelo material decai bastante chegando a valor inferior ao observado para os tempos de agitação inicial, indicando que a partir desse tempo passa a acontecer uma competição entre processos de adsorção e dessorção. Desta forma, a fim de garantir a eficiência e agilidade do processo, o tempo de 30 minutos foi adotado para os demais ensaios.

5.8. Isotermas de adsorção

A isoterma foi determinada pesando 50,0 mg do material adsorvente em frascos de polietileno abertos à temperatura ambiente, agitando-os com 50 mL de soluções dos íons Cr(III) em concentrações crescentes de 1,6 a 96 mg L⁻¹. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS e quando necessário a diluição do sobrenadante foi realizada a fim de se adequar à curva de calibração. As isotermas foram obtidas

graficamente lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente.

A Figura I-15 demonstra graficamente a isoterma obtida para o adsorvente *Luffa cylindrica* in natura e um modelo proposto por Oscik (1982) que será usado para fins de comparação.

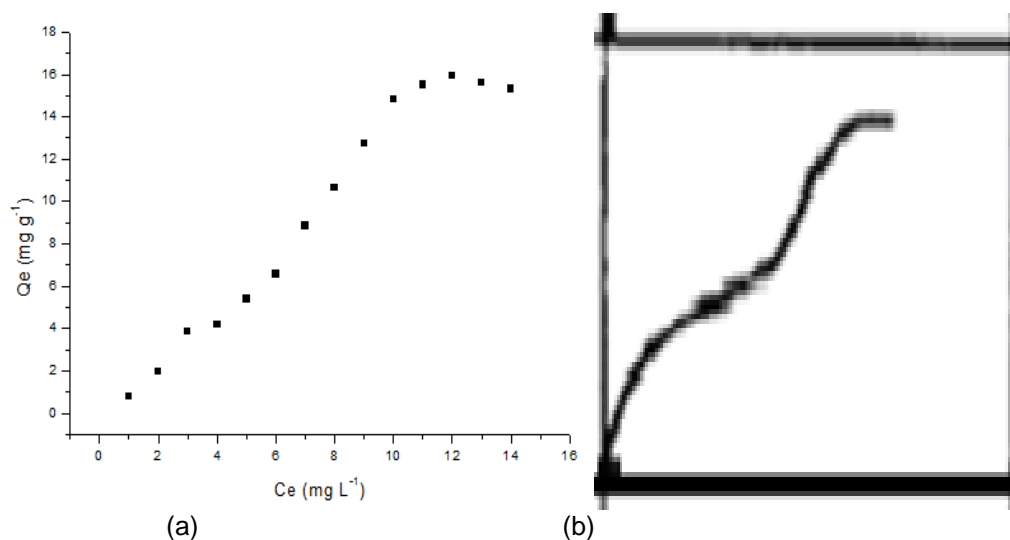


Figura I-14: (a) Isoterma de adsorção de íons Cr(III) utilizando *Luffa cylindrica* in natura como adsorvente e (b) isoterma classe L, subgrupo 4 (OSCIK, 1982).

Comparando-se o gráfico acima com o sistema de apresentação das classes de isotermas proposto por Oscik (1982), a isoterma de adsorção de Cr(III) pela *Luffa cylindrica* in natura assemelha-se muito com uma isoterma da classe L, subgrupo 4. As isotermas desta classe possuem inclinação não linear e são côncavas em relação à abscissa, além de serem mais comuns. Nesse caso, à medida que os sítios do sólido são preenchidos, os sítios vagos vão tendo maiores dificuldades em serem ocupados. Isso provoca uma não verticalização das moléculas do soluto na adsorção, isto é, a adsorção ocorre em monocamada (ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009). Esse tipo de comportamento é esperado na quimissorção e refere-se a isotermas de Langmuir. O processo provavelmente é de adsorção química, no qual ocorre basicamente troca iônica e complexação (NDABIGESERE et al., 1995).

Os dados experimentais foram analisados usando-se os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, cujos gráficos estão representados na Figura I-16 (a) e (b), respectivamente.

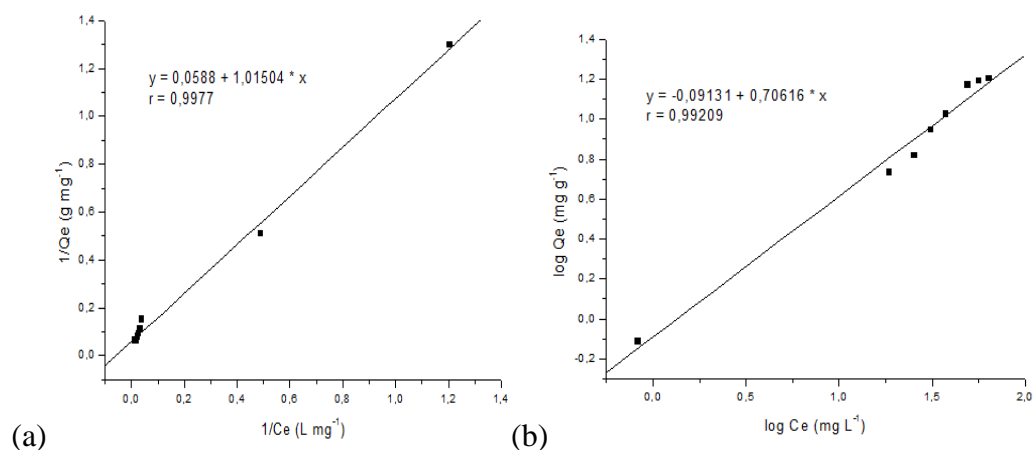


Figura I-16: Isotermas linearizadas da adsorção de Cr(III) pela *Luffa cylindrica in atura*. (a)Langmuir e (b) Freundlich, n=3.

No modelo de Langmuir são consideradas apenas a existência de interações entre a molécula adsorvida e o adsorvente. Este modelo também assume que a interface sólido - líquido é homogênea e como já foi dito, a adsorção ocorre em uma única camada (monocamada) (HIEMENZ, 1986). Já o modelo de Freundlich, contrário ao modelo de Langmuir, propõe que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente e ocorre em multicamadas (YAMAMURA e YAMAMURA, 2005).

Os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo estão representados na Tabela I-9 e nela observa-se que os coeficientes de correlação tanto para o modelo de Langmuir quanto para o de Freundlich são bons, pois estão próximos de 1, porém as constantes ajustam-se melhor a linearização segundo o modelo de Langmuir concordando com a constatação quando da comparação com o sistema proposto por Oscik(1982). Além disso, o fato de que os valores Q_{max} e b encontrados nesse trabalho são altos e baixos, respectivamente (METCALF e EDDY, 2003; REYNOLDS e RICHARDS), indica um bom desempenho frente à baixas concentrações do adsorvente e isso é mais um ponto favorável para o desenvolvimento de métodos de extração em baixas concentrações.

Tabela I-9. Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção.

	Langmuir			Freundlich	
$Q_{max}(mg\ g^{-1})$	B	R	$K_f(mg\ g^{-1})$	n	R
17,020	0,058	0,9977	0,810	1,416	0,9921

O fator de separação R_L também foi calculado e o valor obtido de 0,153 sugere que o sistema é favorável. Além dessas constatações o ΔH de adsorção foi obtido a partir da constante “b” pela aproximação $\Delta H = -RT \ln b$ e o valor de $\Delta H = 7,06$ KJ/mol corrobora para que a adsorção no sistema ocorra em uma única camada de moléculas na superfície das partículas sólidas (CHAVES et al., 2009).

Ao se analisar a Tabela I-10, observa-se que o valor obtido para a capacidade máxima de adsorção na *Luffa cylindrica in natura* apresenta um considerável potencial de seu uso como adsorvente se comparado a outros adsorventes.

Tabela I-10. Comparação entre diferentes adsorventes para Cr(III).

Adsorventes	Q_{\max} (mg g⁻¹)	Referências
Farelo de Arroz	0,13	OLIVEIRA et al., 2005.
Nanotubo de C modificado	0,50	MUATAZ et al., 2010.
Palha de sorgo	9,35	GARCIA-REYES e RANGEL-MENDEZ, 2010.
Palha de aveia	12,10	GARCIA-REYES e RANGEL-MENDEZ, 2010.
Resíduos de vinha	12,45	KARAOGLU et al., 2010.
<i>Luffa cylindrica in natura</i>	17,02	Presente estudo

5.9. ESTUDO CINÉTICO

O efeito do tempo de agitação na adsorção do Cr(III) sobre a *Luffa cylindrica in natura* Figura I-17 foi investigado. Através da análise do gráfico, observa-se que a adsorção do íon em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. O tempo desse equilíbrio foi considerado aos 30 minutos.

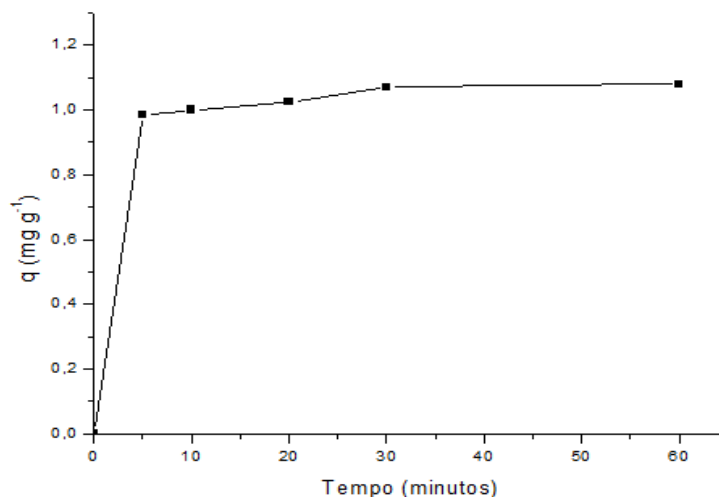


Figura I-17: efeito do tempo de agitação na remoção de Cr(III), $C_0=10\text{mg L}^{-1}$, 180rpm, pH=4,0 sob temperatura ambiente, $n=3$.

Segundo Bertolini (2011), a adsorção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indícios para classificar um adsorvente como eficiente. Além disso, o mesmo autor sugere que a forma simples e contínua de uma curva até a saturação indica uma cobertura por monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos íons Cr(III) sobre a *Luffa cylindrica in natura*, Tabela I-11, foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. Os valores de q_e determinados experimentalmente e os calculados também foram acrescentados à Tabela I-11 para que os mesmos fossem comparados.

Tabela I-11: Parâmetros cinéticos para a remoção do Cr(III) 10 mg L⁻¹ sobre a *Luffa cylindrica in natura*.

Pseudo-primeira-ordem				
K ₁ (min ⁻¹)	q _e cal. (mg g ⁻¹)	q _e exp. (mg g ⁻¹)	R ₁	
0,110	0,216	1,075	0,912	
Pseudo-segunda-ordem				
K ₂ (g mg ⁻¹ m ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e cal.(mg g ⁻¹)	q _e exp.(mg g ⁻¹)	R ₂
1,078	0,933	0,930	1,075	0,999
Difusão Intrapartícula				
	C	K _{dif}	R _i	
	2,198	0,018	0,986	

De acordo com os valores apresentados na tabela I-11, o coeficiente de correlação obtido através do modelo pseudo-segunda-ordem R₂ (0,999) é maior que o coeficiente obtido pelo modelo pseudo-primeira-ordem R₁ (0,912). Baseando na comparação qualitativa dos valores de R e na proximidade entre os valores de q_{e,exp} (1,075) e q_{e,cal} (0,930) obtidos para o modelo pseudo-segunda-ordem, podemos afirmar que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo deste modelo.

Como o valor de C (2,198) é diferente de zero, isso indica que a reta do gráfico qt vs t^{0,5} do sistema em estudo não passa pela origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (WEBER et al., 1963).

5.10. ESTUDO DE INTERFERENTES

Depois de otimizadas as condições operacionais para melhor adsorção do íon Cr(III) pelo material adsorvente, essas condições foram utilizadas para avaliar o desempenho da atividade adsorvente da *Luffa* na presença de outros íons metálicos. Para a realização do teste, soluções binárias contendo o concomitante e o elemento de interesse foram preparadas em diferentes proporções, conforme descrito na Tabela I-5.

Uma determinada espécie é considerada como interferente para a adsorção de Cr(III) na situação em que a diferença entre os valores de adsorção da solução contendo apenas íons Cr(III) e valores de adsorção em soluções contendo o íons de interesse e os possíveis interferentes for superior a 10% (COELHO, 1995).

Matematicamente, o fator de interferência, **FI**, pode ser definido da seguinte forma:

$$FI = A'/A$$

Nesse caso **A'** refere-se ao valor da porcentagem de adsorção do íon de interesse na presença do interferente, e **A** quando a adsorção ocorre na ausência do possível interferente. Sendo assim, se $FI = 1,00$ podemos considerar que não há interferência, mas na situação em que $FI < 0,90$ ou $FI > 1,10$, tem-se como consequência um aumento ou decréscimo do sinal analítico provocado pelo interferente. A Tabela I-12 representa as respectivas proporções analito/interferente, e o fator de interferência:

Tabela I-12: proporções entre analito/interferente e fatores de interferência.

Proporção analito/interferente	Fator de interferência
$(Cr^{3+}/Ba^{2+}) / 1:1$	1,06
$(Cr^{3+}/Ba^{2+}) / 1:10$	1,12
$(Cr^{3+}/Co^{2+}) / 1:1$	1,15
$(Cr^{3+}/Co^{2+}) / 1:10$	0,96
$(Cr^{3+}/Cu^{2+}) / 1:1$	0,95
$(Cr^{3+}/Cu^{2+}) / 1:10$	1,05
$(Cr^{3+}/Fe^{3+}) / 1:1$	0,81
$(Cr^{3+}/Fe^{3+}) / 1:10$	0,91
$(Cr^{3+}/Mn^{2+}) / 1:1$	1,01
$(Cr^{3+}/Mn^{2+}) / 1:10$	0,95
$(Cr^{3+}/Ni^{2+}) / 1:1$	1,13
$(Cr^{3+}/Ni^{2+}) / 1:10$	1,03

Através da análise dos dados, pode-se observar que a presença de contaminantes provoca interferência no processo de adsorção de íons Cr(III), pois valores de **FI**

maiores que 1,10 e menores que 0,90 foram obtidos no estudo. A interferência foi observada devido a presença dos íons Ba, Co, Fe e Ni, sendo que o elemento Fe provocou interferência negativa e os demais íons provocaram interferência positiva.

Sabe-se que espécies metálicas com elevado caráter eletronegativo possuem maior afinidade por sítios adsorptivos presentes em adsorventes naturais. Sendo assim, os metais mais eletronegativos seriam preferencialmente adsorvidos, e se os sítios de adsorção do material ainda não estivessem saturados, os metais menos eletronegativos seriam adsorvidos em seguida (MATOS, 2003). Esta informação pode justificar a interferência devido aos concomitantes Fe e Ba, porém não está de acordo com a interferência em função dos elementos Ni e Co já que nesse estudo a sequência de eletronegatividade dos íons utilizados é: Ni>Cu>Co>Fe>Cr>Mn>Ba.

É importante destacar que interferências positivas pela presença do concomitante como nos casos dos elementos Ba, Co e Ni, podem ocorrer tanto na fase sólida do adsorvente, quanto na etapa de atomização na chama. A justificativa é que dentre os equilíbrios termodinâmicos que ocorrem na chama até a liberação do átomo livre no estado gasoso, estima-se que um deles seja alterado pela presença de concomitantes metálicos. Uma possibilidade de alteração de equilíbrio seria o deslocamento para esquerda na equação mostrada a seguir devido à presença de espécies metálicas ($Y_{(g)}$,concomitante) com elevada afinidade por átomos de oxigênio, o que levaria a um aumento na liberação de átomos metálicos (analito) para absorverem radiação da fonte (SKOOG, 2002; MOSTAFA, 1996). Esse comportamento indica que a interferência na chama é mais acentuada que na fase sólida, e isso explica o ganho no sinal analítico.



Outro aspecto interessante de se destacar é que as proporções entre analito/concomitante não foram fatores determinantes na interferência, isto é, os sinais analíticos não seguiram um padrão em função do aumento ou diminuição das proporções analito/concomitante.

Vários pesquisadores vêm estudando substâncias com propriedades adsorptivas, apresentando teorias a respeito de sua formação, suas características e modelo de estrutura. Entretanto, há poucas publicações referentes à composição e ao mecanismo envolvido na adsorção competitiva de metais pesados, não existindo, assim padronização adequada (ALVES, et al., 2008).

6.0. CONCLUSÕES

Os métodos e ensaios de caracterização físico-química foram empregados no sentido de elucidar dois aspectos principais em relação ao adsorvente *Luffa cylindrica*: o primeiro que se diz respeito à sua composição química e um segundo relacionada à sua morfologia.

Através dos valores encontrados na distribuição dos elementos C, N e H na análise elementar sugere a presença de um elevado teor de hemicelulose e celulose no material adsorvente.

Com o uso da técnica de FT-IR, foi possível detectar a presença dos principais sítios de ligação, bem como observar a alteração do espectro provocado pela adsorção do íon cromo. Esta técnica foi muito importante na elucidação dos mecanismos de interação entre o metal e o adsorvente. Os demais ensaios realizados com intuito de se caracterizar o material revelaram um potencial da utilização do mesmo como adsorvente, como por exemplo, a verificação da estrutura porosa identificada através da microscopia eletrônica de varredura a qual sugere facilidade na sorção de íons metálicos.

No que se referem aos ensaios dos estudos das isothermas e estudos cinéticos, ambos sugerem que o processo de adsorção ocorre pelo modo de quimissorção. A isoterma obtida neste trabalho adequou-se melhor ao modelo de Langmuir e possibilitou a determinação da capacidade máxima de adsorção, cujo valor foi de 17,02 mg g⁻¹. Portanto, há de se inferir que o processo estudado provavelmente ocorra através de adsorção química, no qual ocorre basicamente troca iônica e complexação.

Com relação ao pH, observa-se que dentro da faixa de pH avaliada entre 1,0 e 10,0 há alteração na capacidade adsorptiva do adsorvente, sendo que em pH=4 mostra-se ideal para separação de íons Cr(III). Para os parâmetros tempo de agitação e massa de adsorvente, na faixa estudada, houve variação significativa na porcentagem de remoção de íons Cr(III) sendo, portanto, considerada massa ótima igual a 0,25 g e tempo de agitação 30 minutos.

A interferência de íons diferentes de Cr também foi avaliada e constatou-se que os concomitantes avaliados não interferiram de forma significativa no processo de adsorção, pois, com exceção ao elemento Fe, os valores de FI foram muito próximos aos valores ótimos de FI. Desta forma, espera-se que a interferência seja nula ao se

trabalhar em um sistema de fluxo onde as concentrações dos íons nas matrizes possivelmente serão mais baixas.

Por fim, com base nos resultados, verificou-se a existência de um grande potencial e a possibilidade de utilizar a *Luffa cylindrica* no desenvolvimento de um método de extração em fase sólida em fluxo para extração seletiva de Cr(III).

Capítulo 2:

Extração seletiva de Cr(III) utilizando *Luffa cylindrica* como bioadsorvente

1.0- INTRODUÇÃO

Como já mencionado, em muitas determinações analíticas se faz necessário uma etapa de separação ou preparo da amostra sendo que a extração em fase sólida (SPE) se destaca por suas vantagens, tais como baixo custo, facilidade de manipulação, bem como a possibilidade de acoplar esses sistemas online à detecção, além da ampla disponibilidade de materiais sorventes, sendo esses de origem sintética ou natural. Nesse sentido, a classe dos materiais naturais tem se destacado como uma alternativa que se encaixa dentro dos atuais conceitos de Química Verde e sua aplicação nos últimos anos tem merecido bastante atenção frente à possibilidade de seu uso em processos de adsorção de íons metálicos ou mesmo substâncias orgânicas (MAQUIEIRA, 1994), bem como os custos menores em relação aos materiais sintéticos como a sílica modificada e resinas quelantes.

Dentre vários trabalhos realizados com adsorventes naturais podemos citar Frois e colaboradores (2011) que utilizaram a montmorilonita saturada com íons potássio (MTK) para pré-concentração e análise de especiação de cromo. Neste trabalho a sorção de Cr(III) foi de aproximadamente 100% , sugerindo que a MTK era um bom material para pré-concentração de Cr(III), enquanto o Cr(VI) praticamente não foi retido, sugerindo que o material poderia ser usado na especiação de cromo em meio aquoso. Oliveira et al., (2014) empregaram argila natural betonita na adsorção de corante e os resultados mostram que a mesma é uma boa opção para processos de remoção do corante rodamina B. Alves (2013) desenvolveu um método de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente. Neste trabalho alcançou-se um limite de detecção para íons cromo no valor de $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$.

Na literatura são reportados também diversos trabalhos apresentando resultados promissores quanto ao uso de resíduos agroindustriais e alguns poucos aplicando a *Luffa cylindrica* na descontaminação de ambientes aquáticos. Esses trabalhos porém, são apenas de cunho ambiental, sendo assim trabalhos em que se utilizam a *Luffa cylindrica* como adsorvente com objetivos de cunho analítico não foram encontrados até o momento desse levantamento.

Por apresentar várias características potenciais para uso como adsorvente, é que se julga importante o desenvolvimento de um método de separação onde o material de suporte no processo de SPE seja a *Luffa cylindrica*.

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.Sistema FIA

Em 1975, Jaromi Ruzicka propôs uma técnica automatizada de análise de injeção em fluxo, identificada pela sigla FIA, do inglês “*Flow Injection Analysis*” (SANTOS Fa. et al., 1992 ; SANTOS Fa. et al., 1993). Esta técnica foi introduzida no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura CENA, Piracicaba, SP (REIS,1989). Os argumentos para a utilização da automação são bastante variados, sendo comumente empregada para garantir maior segurança do analista no manuseio de substâncias que potencialmente possam oferecer riscos à saúde, reduzir os custos, devido o baixo consumo de reagentes e amostras, executar procedimentos em um menor intervalo de tempo, diminuir o esforço humano, melhorar a precisão das análises, além de diminuir os riscos de contaminação da amostra, etc (BARRETO, 2012).

Basicamente um sistema FI é composto por um dispositivo de propulsão dos fluidos e outro para introdução de alíquotas reprodutíveis da solução amostra no sistema em fluxo, além de um sistema de detecção para medir o sinal analítico em função da sua concentração (FARIA e PASQUINI, 1991). É uma técnica que se baseia na combinação da injeção da amostra, dispersão controlada e tempo exato e apresenta dois aspectos básicos: a manipulação reprodutível das zonas de amostra e reagentes através de tempo preciso, e o cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições termodinâmicas de não equilíbrio (RUZICKA et al., 1988 e FANG, 1993).

Neste sistema, a medida do sinal pode ser realizada como área de pico ou altura máxima de pico (ROCHA et al., 2000).

Sendo a otimização do sistema um passo crucial para o desenvolvimento de um procedimento analítico eficiente e reprodutível, a metodologia aqui proposta envolverá a otimização de vários parâmetros. Os principais são: pH da amostra, vazão da amostra, vazão, volume e concentração do eluente, regeneração do adsorvente, tempo de limpeza do sistema, entre outros.

2.2.Extração em fase sólida aplicada a extração seletiva de íons metálicos

Apesar dos avanços instrumentais ocorridos nas últimas décadas, muitos dos equipamentos utilizados para análises ainda apresentam limitações no que diz respeito a

contendo íons cromo. Nesse sentido, (SOUZA et al.; 2012) investigaram a eficiência de tratamentos químicos dados aos resíduos de laranja, visando o tratamento de efluentes aquosos contaminados por metais, especialmente o Cr (III). Neste trabalho foi constatada a eficiência do tratamento químico do material frente ao adsorvente na forma in natura. Adreis (2011), conseguiu reduzir em 77% do teor de cromo em águas residuais utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* como bioadsorvente. Em relação ao uso da esponja *Luffa cylindrica* como adsorvente natural, e em específico na adsorção de íons cromo, (MEDRADO, 2011), conseguiu melhorar a adsorção de Cr (VI) após ter tratado o material com ácido cítrico.

Trabalhos como estes são comuns, porém, como já citado anteriormente, trabalhos em que se aplicam o material na função de pré-concentrar ou mesmo extrair o analito são raros, principalmente utilizando-se *Luffa cylindrica* como adsorvente em SPE.

3.0. OBJETIVOS

- ✓ Desenvolver um método analítico de extração/separação de Cr(III) em sistemas de análise por injeção em fluxo utilizando mini-coluna preenchida com a *Luffa cylindrica* a fim de se determinar metais em matrizes aquosas.
- ✓ Otimizar diferentes variáveis que possam influenciar no método de separação proposto, incluindo, vazão de extração, massa do adsorvente, concentração e volume do eluente;
- ✓ Avaliação das figuras de mérito e aplicação da metodologia desenvolvida.

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

- ✓ Mesa Agitadora – Mesa Agitadora Orbital TG-141 – Tecnal.
- ✓ Balança Analítica - Modelo AY220, SHIMADZU (São Paulo, Brasil).
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo AAnalyst 400 (Perkin Elmer).
- ✓ pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- ✓ Moinho de facas.
- ✓ Bomba peristáltica Micronal B332II (6 canais de tubos Tygon).
- ✓ Injetor comutador de acrílico tipo circular.



(a)

(b)

Figura II-02: Sistema FIA (a) e sistema de detecção (b).

4.2. Padrões, reagentes e amostras

As soluções de trabalho de Cr(III) foram obtidas diariamente pela diluição apropriada de padrão 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck®). Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Gehaka, (São Paulo, Brasil).

Os frascos plásticos para armazenamento das soluções e as vidrarias foram descontaminadas em banho de HNO₃ 10% v/v por 24 h. Posteriormente, o material foi lavado várias vezes com água deionizada e, em seguida, seco a temperatura ambiente.

A solução de ácido nítrico usada como eluente foi preparada a partir de diluição do ácido concentrado.

Para ajuste do pH das soluções utilizadas na otimização do sistema FIA foram utilizadas soluções básicas e ácidas que estão citadas a seguir:

- ✓ Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
- ✓ Solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

A *Luffa cylindrica* usada no empacotamento das colunas, foi obtida junto ao comércio local na cidade de Catalão-GO, sendo que o preparo seguiu o mesmo procedimento descrito no capítulo 1.

A exatidão do método foi avaliada por meio de análise de material certificado de referência. Foram utilizadas as amostras: Sedimento de Rio – 1066 (Alpha Resources) e Amostra de água – 1071 (Alpha Resources).

4.3.Preparação da mini-coluna

No presente trabalho as colunas foram confeccionadas a partir da *Luffa cylindrica* a qual já havia passado pelo processo de lavagem, secagem e tritura descrito anteriormente. Além disso, o material usado no preenchimento das colunas foi passado por peneira Tyler de 2 mm com intuito de garantir uma homogeneização do mesmo. É importante frisar que em nenhum momento dos ensaios houve o intumescimento da coluna adotando-se o material com a granulometria supracitada o que favoreceu a passagem do fluxo da solução e evitou o vazamento da mesma nas conexões. No preparo das mini-colunas foram utilizados tubos de polietileno ISMATEC (diâmetro interno 2,20 mm e diâmetro externo 3,2 mm). Todas as mini-colunas preparadas foram vedadas em suas extremidades com pequenos pedaços de bucha sintética a fim de evitar a perda do adsorvente pelos tubos do sistema em fluxo. A Figura I-03 representa algumas colunas utilizadas nos testes iniciais do sistema de separação. A quantidade de material usado no preparo da mini-coluna após otimização do sistema foi de 170 mg.

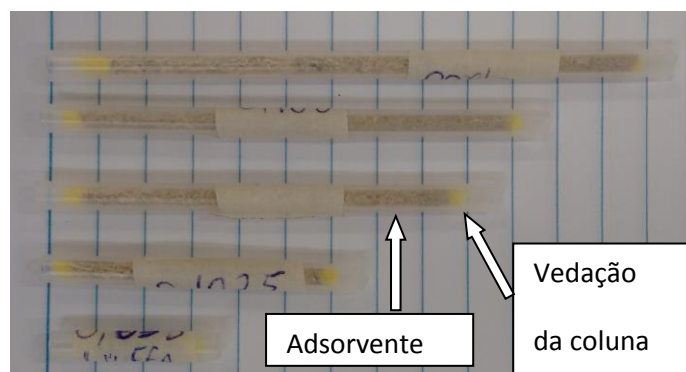


Figura II-03:Mini-colunas utilizadas nos ensaios iniciais.

4.4.Sistema de extração em fluxo

O material adsorvente foi empregado em um sistema de separação semelhante ao sistema utilizado por Araújo (2009). O mesmo foi composto por um módulo provido de bomba peristáltica de seis canais Micronal B332II, tubos Tygon® de polietileno para efetuar o bombeamento das soluções e um injetor fabricado em acrílico, ao qual acoplou-se uma minicoluna de 60 mm x 3 mm preenchida com material adsorvente. Devido às condições de trabalho o sistema de detecção foi mantido de forma off line durante os ensaios. A Figura II-04 (a) e (b) representa o sistema FIA utilizado.

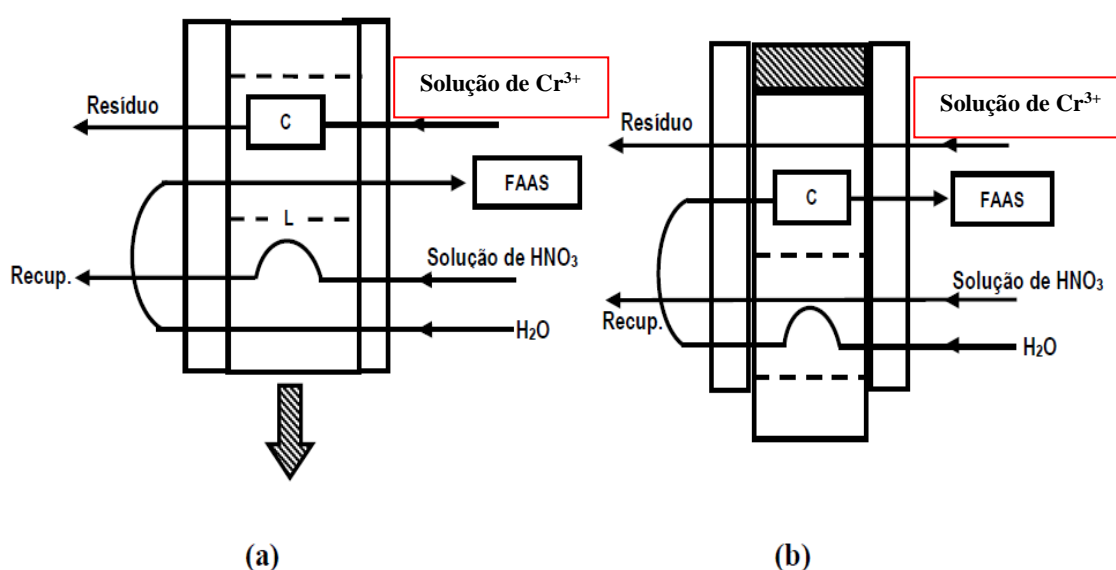


Figura II-04: Diagrama representativo do sistema em fluxo das etapas de extração: (a) extração e (b): eluição, C: mini-coluna empacotada com *Luffa cylindrica*; L: alça do eluente.

O sistema de extração em fluxo representado na figura acima pode ser melhor entendido se o mesmo for dividido em duas situações devido à mudança de posição provocada ao impulsionarmos uma alavanca presente no injetor : posições (a) e (b). Na etapa A, etapa de separação, a solução amostra é impulsionada pela bomba peristáltica e passa através da minicoluna (C), sob vazão controlada, a qual contém o material adsorvente. Nesta etapa, o íon metálico fica retido no adsorvente e a solução matriz segue para o descarte. A solução de eluente preenche a alça de eluição (loop) sendo o excedente coletado em um frasco de recuperação e a solução carregadora (água destilada) flui diretamente para um recipiente de descarte. Ao mudar a posição do injetor comutador para posição B, ou posição de eluição, a linha do eluente passa

diretamente para a recuperação e o eluente contido na alça de eluição é transportado no sentido inverso até a minicoluna através da solução carregadora, provocando a dessorção dos íons adsorvidos no material. Neste momento origina-se o que chamamos de eluato (mistura de analito e eluente) o qual é coletado em tubos do tipo eppendorf de 2,0 mL para posterior análise no FAAS. É importante observar que a eluição é realizada em sentido oposto ao da pré-concentração, para minimizar a dispersão do analito através do eluente (TARLEY, 2004). Enquanto isso, a solução contendo o íon de interesse passa diretamente para o descarte, não fazendo contato com a minicoluna. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.5.Otimização dos parâmetros químicos e de fluxo do sistema de extração de cromo III

O procedimento de otimização mais comum em química é a estratégia “um fator de cada vez”, isto é, buscar as repostas aos questionamentos de forma univariada. Essa estratégia foi adotada no primeiro capítulo quando se pretendeu avaliar o potencial e conhecer algumas características do adsorvente utilizado nesse trabalho. Porém, a fim de realizar experimentos obtendo respostas de forma mais econômica, eficaz e rápida, neste segundo capítulo a estratégia de otimização adotada foi aquela que chamada de multivariada. Essa decisão permite aproveitar dados estabelecidos em testes anteriores e buscar desenvolver ensaios analisando simultaneamente diferentes variáveis do sistema FIA, tornando possível a avaliação dos efeitos de cada variável, bem como suas interações (NETO, et al., 2001).

De posse do pH onde a extração seletiva de Cr(III) é observada, um planejamento fatorial 2^4 foi utilizado para avaliar a influência dos fatores (massa do adsorvente, vazão de pré-concentração, concentração e volume do eluente) e suas interações no sistema. Na Tabela II-01 estão representados os níveis definidos para cada fator, sendo os valores (+1) e (-1), respectivamente, códigos correspondentes aos níveis alto e baixo na matriz de planejamento. Em todos os experimentos realizados a concentração de Cr(III) foi mantida em $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e o volume de solução que percola a coluna mantido em 15,0 mL.

Tabela II-01. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 aplicado ao sistema de extração seletiva.

Experimento	Massa do adsorvente (mg)	Concentração do eluente (mol L⁻¹)	Volume do eluente (μL)	Vazão de separação (mL min⁻¹)
1	50,0 (-1)	0,5 (-1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
2	100,0 (+1)	0,5 (-1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
3	50,0 (-1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
4	100,0 (+1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
5	50,0 (-1)	0,5 (-1)	1000,0 (+1)	2,0 (-1)
6	100,0 (+1)	0,5 (-1)	1000,0 (+1)	2,0 (-1)
7	50,0 (-1)	1,0 (+1)	1000,0 (+1)	2,0 (-1)
8	100,0 (+1)	1,0 (+1)	1000,0 (+1)	2,0 (-1)
9	50,0 (-1)	0,5 (-1)	100,0 (-1)	4,0 (+1)
10	100,0 (+1)	0,5 (-1)	100,0 (-1)	4,0 (+1)
11	50,0 (-1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	4,0 (+1)
12	100,0 (+1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	4,0 (+1)
13	50,0 (-1)	0,5 (-1)	1000,0 (+1)	4,0 (+1)
14	100,0 (+1)	0,5 (-1)	1000,0 (+1)	4,0 (+1)
15	50,0 (-1)	1,0 (+1)	1000,0 (+1)	4,0 (+1)
16	100,0 (+1)	1,0 (+1)	1000,0 (+1)	4,0 (+1)

Depois de definidas as variáveis consideradas como significativas, em relação ao sistema de separação (massa de adsorvente e volume do eluente), fez-se necessária a otimização das mesmas e para isso um conjunto de técnicas matemático-estatísticas foram empregadas culminando na construção de uma superfície de resposta, a qual auxilia-nos graficamente na observação do comportamento das variáveis na região estudada. Através do planejamento Doehlert e em função da equação $N = K^2 + K + 1$

(1), onde $K=2$, sete experimentos foram requeridos pela matriz os quais estão representados na Tabela II-02.

Tabela II-02. Matriz Doehlert para otimização da massa do adsorvente e volume do eluente.

Experimento	Massa de adsorvente (mg)	Volume (μl)
1	135,0	1250
2	200,0	1250
3	167,5	2000
4	35,0	1250
5	102,5	500
6	167,5	500
7	102,5	2000

4.6.Avaliação do desempenho analítico

Ao se propor um novo método, este deve ser avaliado afim de que o mesmo forneça informações confiáveis e interpretáveis sobre uma amostra. Essa avaliação, ou validação, é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua em todo decorrer de seu desenvolvimento (RIBANI et al., 2004).

Portanto, após ter sido finalizado o processo de otimização do sistema de extração, o mesmo teve sua eficiência avaliada através dos testes de seletividade, homogeneidade e estabilidade do adsorvente usado na metodologia proposta, além dos parâmetros de faixa linear, precisão, limites de detecção e de quantificação e exatidão.

4.6.1.Testes de seletividade

Em um método de extração e análise, a capacidade de medir a presença de um analito em meio a outros componentes de uma matriz, de forma inequívoca, é denominada de seletividade (ANVISA, 2003). Nesse sentido, a influência de outros íons que poderiam ser adsorvidos na minicoluna foi investigada com a finalidade de identificar interferências em potencial. A seleção dos íons concomitantes, bem como as proporções avaliadas, foi realizada com base na constituição de possíveis matrizes as quais o método proposto poderá ser aplicado. O teste de seletividade foi realizado por meio do preparo de soluções binárias, contendo o possível interferente e o analito, que por sua vez estava presente em todas as soluções sempre na concentração e $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

As análises foram realizadas em triplicata, usando as variáveis otimizadas do sistema em fluxo: pH 4,0; concentração do eluente = 1,0 mol L⁻¹; Vazão de pré-concentração = 2 mL min⁻¹ ; Volume do eluente = 1348 µL e massa do adsorvente. = 170 mg. Os interferentes e as proporções entre analito:interferentes estão representados na Tabela II-03.

Tabela II-03. Concentração de Cr(III) em relação às concentrações dos íons interferentes.

Solução	Elemento de interesse/ ppb	Interferente/ ppb	Proporção Cr(III)/ interferente
01	Cr ³⁺ / 500	Cu ²⁺ /500	1:1
02	Cr ³⁺ / 500	Fe ³⁺ / 167	3:1
03	Cr ³⁺ /500	Mn ²⁺ /50	10:1
04	Cr ³⁺ / 500	Zn ²⁺ / 50	10:1
05	Cr ³⁺ / 500	Ca ²⁺ /250	2:1
06	Cr ³⁺ /500	Mg ²⁺ / 250	2:1
07	Cr ³⁺ / 500	Na ⁺ /500	1:1
08	Cr ³⁺ / 500	K ⁺ / 250	2:1

O efeito de cada íon interferente foi avaliado a partir do cálculo do fator de interferência (FI) descrito no capítulo 1. Além destes testes, foi feito um ensaio específico para avaliar a influência do cromo (VI) na adsorção entre a *Luffa cylindrica* e íons cromo (III). Neste caso, uma solução binária entre os dois metais, na proporção de 1:1 foi preparada e os ensaios se deram nas mesmas condições em que se avaliaram os outros possíveis interferentes.

4.6.2. Homogeneidade e estabilidade da coluna preenchida com *Luffa cylindrica*

Para a realização do teste de homogeneidade foram preparadas cinco colunas preenchidas com 170 mg do adsorvente usado no trabalho. Em cada coluna foram efetuados três ciclos de separação/eluição, cujas condições foram estabelecidas pela otimização, e o desvio padrão relativo (%DPR) entre as medidas de cada coluna foi adotado como indicativo da homogeneidade. No teste de estabilidade uma das cinco colunas citadas anteriormente foram submetidas a sucessivos ciclos de separação/eluição, respectivamente.

4.6.3. Faixa linear, precisão, cálculo dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.D.).

A faixa linear da proposta desenvolvida foi avaliada no intervalo de 10 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III). A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade após dez sucessivas análises da solução de Cr(III) 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

O limite de detecção definido como a menor quantidade do analito que um método pode detectar, foi calculado como três vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação foi determinado como dez vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, de acordo com a IUPAC e expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

4.7. Teste de exatidão

A exatidão do método proposto para extração seletiva de Cr(III) foi atestada com o uso de padrão certificado para águas APS-1071 e para sedimentos APS-1066 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA), além de testes de recuperação em amostras reais de água mineiral, água de rio, água da torneira, energético e isotônico fortificadas com solução padrão de Cr(III). Os testes de recuperação foram realizados a partir do método de adição padrão. A adição padrão é em particular pertinente, quando a composição da amostra é desconhecida e/ou complexa, afetando o sinal analítico. Na adição padrão, são adicionadas quantidades conhecidas do elemento de interesse à amostra a ser estudada. A partir do aumento do sinal, pode-se deduzir a quantidade do elemento que se fazia presente na amostra original, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (HARRIS, 2008), tem-se que:

$$\frac{\text{Concentração do analito na solução inicial}}{\text{Concentração do analito mais o padrão na solução final}} = \frac{\text{Sinal da solução inicial}}{\text{Sinal da solução final}} \quad (2)$$

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.Otimização dos parâmetros químicos e de fluxo para extração em fase sólida

Como demonstrado no item (4.4.1.1.), o efeito do pH da solução na adsorção de Cr(III) e Cr(VI) foi estudado de forma univariada. Nesse estudo ficou evidente que as espécies inorgânicas de cromo são adsorvidas de maneira diferente pela *Luffa cylindrica*, apontando o potencial do material como biadsorvente para extração seletiva e determinação destas espécies. Assim, observa-se para o Cr(III) que a maior adsorção ocorre no intervalo de pH 3-5.

Adotando-se o valor do pH inicial da solução igual 4,0, um planejamento fatorial 2^4 foi utilizado para avaliar a influência dos fatores: massa do adsorvente (50 e 100 mg), vazão de concentração (2 e 4 mL min⁻¹), concentração (0,5 e 1,0 mol L⁻¹) e volume do eluente (100 e 1000 µL). A Tabela II-04 representa os dezesseis experimentos que compõe a matriz do planejamento fatorial, bem como a absorvância obtida em cada experimento. Todas as avaliações foram realizadas em triplicata.

Tabela II-04: Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na separação de Cr(III) no sistema em fluxo.

Massa do adsorvente (mg)	Vazão de concentração ml.m ⁻¹	Concentração do eluente mol.L ⁻¹	Volume do eluente µL	Absorvância integrada
50	2	0,5	100	0,013
100	2	0,5	100	0,024
50	4	0,5	100	0,012
100	4	0,5	100	0,016
50	2	1	100	0,018
100	2	1	100	0,023
50	4	1	100	0,015
100	4	1	100	0,025
50	2	0,5	1000	0,015
100	2	0,5	1000	0,020
50	4	0,5	1000	0,024
100	4	0,5	1000	0,026
50	2	1	1000	0,022
100	2	1	1000	0,030
50	4	1	1000	0,025
100	4	1	1000	0,026

Os resultados obtidos foram analisados com auxílio do gráfico de Pareto, apresentado na Figura II-05, no qual é possível observar e apontar as variáveis com efeitos de significâncias consideráveis.

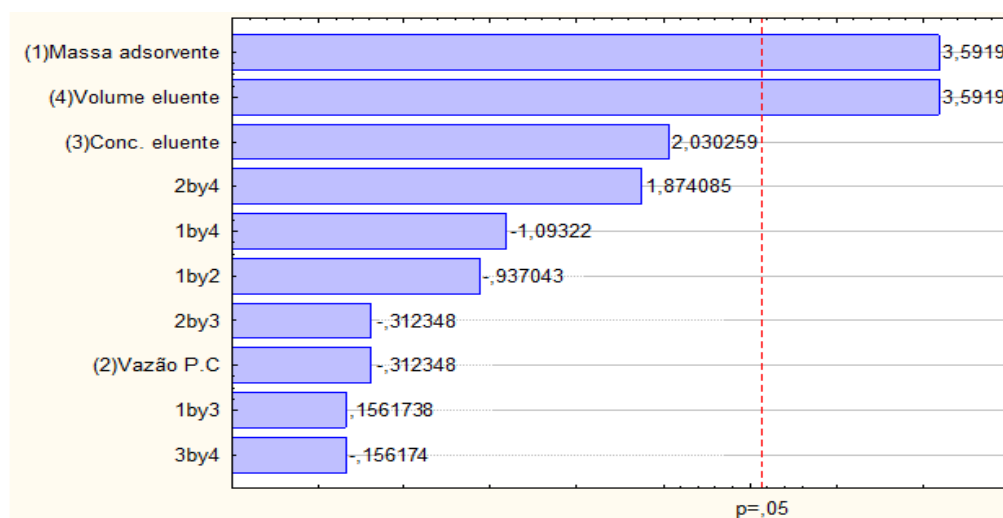


Figura II-05: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de extração de Cr(III), cuja resposta é a absorvância integrada.

Observando-se o gráfico de Pareto nota-se que as variáveis massa do adsorvente (1) e volume do eluente (4), foram consideradas significativas ao nível de confiança de 95% ($p > 0,05$).

As variáveis, concentração do eluente (3) e vazão de pré-concentração (2) não foram consideradas significativas. Assim, uma vez que a concentração do eluente apresenta efeito positivo (2,0302) indicando que maiores sinais analíticos são obtidos quando esta variável é mantida em seu nível alto, a mesma foi mantida em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que a vazão de pré-concentração apresenta efeito negativo (-0,3123), indicando que maiores sinais analíticos são obtidos quando esta variável é mantida em seu nível baixo (2 mL min^{-1}). É possível ainda observar à partir do gráfico de Pareto que nenhuma das interações apresentou efeito significativo.

De acordo com os valores dos efeitos das variáveis massa do adsorvente e volume do eluente, (3,5919) observa-se que um aumento de sinal analítico é obtido quando a massa do adsorvente e o volume do eluente são mantidos em seus níveis altos, entretanto, uma vez que estas variáveis apresentaram efeito significativo, necessitam de melhores ajustes. Um planejamento Doehlert foi aplicado e a partir dos resultados dos experimentos foi possível originar uma superfície de resposta observada na Figura II-06.

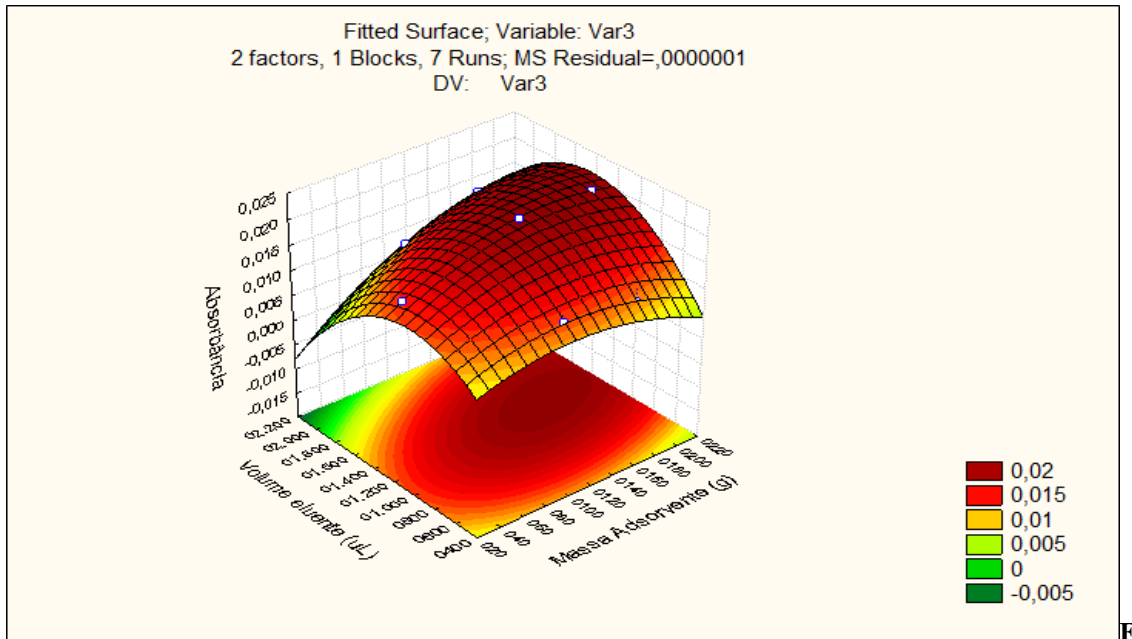


figura II-6: Superfície de resposta para a Matriz Doehlert.

A superfície acima pode ser descrita pela equação quadrática:

$$ABS = 0,003570 + 0,00007082*(\text{volume do eluente}) - 0,000000*(\text{volume do eluente})^2 + 0,00002889*(\text{massa do adsorvente}) - 0,000000014896*(\text{massa do adsorvente})^2 + 0,00000006620*(\text{volume do eluente})*(\text{massa do adsorvente}) \quad (3)$$

Com o objetivo de localizar o ponto crítico da equação quadrática (3) que descreve esta superfície, o critério de Lagrange foi aplicado à mesma. Os resultados para H (massa do adsorvente₀, volume do eluente₀) > 0 e $\partial^2 Abs / \partial(\text{massa do adsorvente})^2 < 0$ indicam que existe um ponto de máximo na superfície. Assim, os máximos foram calculados como sendo a massa do adsorvente igual a 170,0 mg e o volume do eluente de 1348 µL.

Na Tabela II-05 estão demonstradas as condições otimizadas para a separação e determinação de Cr(III) usando o planejamento fatorial e a superfície de resposta.

Tabela II-05: Condições otimizadas para separação de Cr(III) em um sistema em fluxo.

Variáveis do sistema	Valores otimizados
Massa do adsorvente (mg)	170
Volume do eluente (µL)	1348
Concentração do eluente (mol.l ⁻¹)	1,0
Vazão de separação (mL. Min ⁻¹)	2,0

5.2.Avaliação do desempenho analítico

5.2.1. Teste de seletividade

Uma vez que a superfície do adsorvente poderá atrair qualquer cátion presente na matriz a ser analisada, o efeito dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ foi avaliado a fim de identificar o potencial de interferência dos mesmos na adsorção de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cr(III) sob as condições otimizadas para o sistema de separação. A competição do íon Cr(III) com íons simultaneamente presentes dependerá da concentração, da afinidade da superfície do sorvente e do número de sítios ativos disponíveis.

Uma determinada espécie pode interferir positivamente, negativamente ou não interferir na adsorção de Cr(III). Uma das formas de avaliar o nível de interferência de determinado íon é através do cálculo do fator de interferência (FI).

A Tabela II-06 representa as concentrações e o fator de interferência para cada um dos íons interferentes analisados.

Tabela II-06: Fator de interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes.

Íon interferente	Concentração na solução (mg.L ⁻¹)	FI
Cu²⁺	1,0	1,03
Fe³⁺	0,5	0,92
Mn²⁺	0,2	1,07
Zn²⁺	1,0	1,00
Ca²⁺	1,0	1,04
Mg²⁺	1,0	1,07
Na⁺	0,5	1,00
K⁺	0,5	1,00

De acordo com os dados apresentados na tabela, nenhum dos íons testados apresentaram interferência no processo de separação de Cr(III) através do sistema em fluxo otimizado neste trabalho, dentro das concentrações estudadas. Essa afirmação é possível baseando-se no fato de que todos os valores de FI obtidos se encontram abaixo de 1,10 ou acima de 0,90. Desta forma, o sistema pode ser considerado como sendo seletivo em relação ao íon de interesse.

A mesma consideração pode ser feita em relação à adsorção do cromo (III) na presença dos íons cromo (VI). Os resultados do ensaio realizado especificamente para o íon cromo (VI) como concomitante estão representados no Figura II-07.

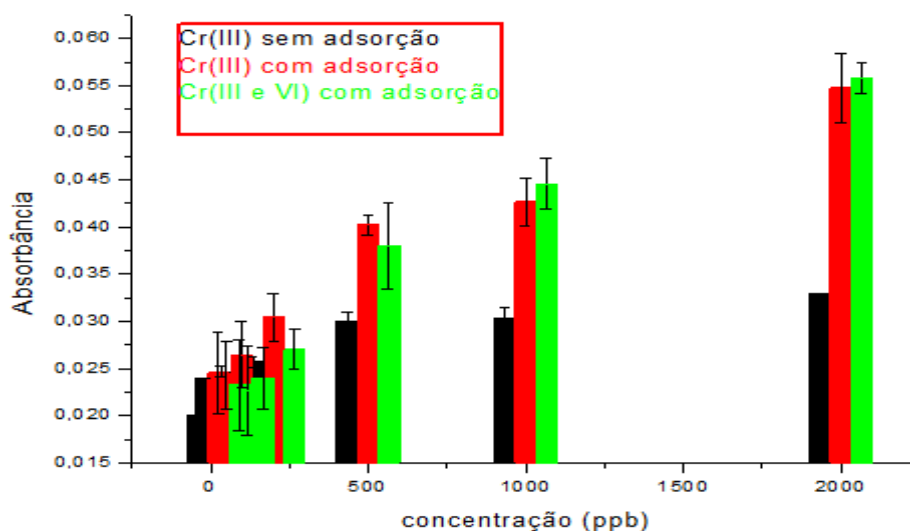


Figura II 07: teste de interferência do íon Cr VI sob o íon Cr III

Observando no gráfico fica nítido que a presença do cromo VI não influenciou significativamente o sinal analítico da adsorção dos íons cromo III (gráfico em vermelho), pois quando na presença do íon avaliado como possível interferente (gráfico verde), observa-se a similaridade dos sinais ao longo da curva de calibração. Os valores de FI foram calculados ao longo da curva e os resultados também confirmaram a não interferência dos íons cromo (VI) na adsorção dos íons cromo (III). A Tabela II-07 representa os valores dos FI ao longo da curva de calibração.

Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	FI
25	0,95
50	0,94
100	0,91
200	0,90
500	0,94
1000	1,04
2000	1,01

Tabela II 07: fatores de interferência entre Cr(III) e Cr(VI).

5.2.2. Homogeneidade e estabilidade da *Luffa cylindrica*

O teste de homogeneidade da coluna de separação foi realizado com o objetivo de avaliar a precisão em termos da repetibilidade entre as diferentes alíquotas da *Luffa cylindrica*, preparada como já descrito anteriormente, extraídas de um mesmo lote. Este estudo torna-se relevante uma vez que o adsorvente apresenta um aspecto visual heterogêneo que talvez possibilite interferência na produção de colunas confiáveis.

Os valores de absorvância obtidos para coluna foram agrupados 2 a 2 e submetidos ao teste t. Os resultados apresentados na Tabela II-08 mostram que os sinais analíticos médios obtidos entre as diferentes colunas não apresentam diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (teste *t*), portanto a heterogeneidade do material não influencia na separação de íons Cr(III).

Tabela II-08: Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas usadas na separação de Cr(III).

Coluna	Absorvância integrada			Média	D.P.R(%)
1	0,034	0,033	0,033	0,033	0,06
2	0,031	0,032	0,033	0,032	0,10
3	0,033	0,033	0,032	0,032	0,06
4	0,032	0,031	0,032	0,032	0,06
5	0,033	0,032	0,033	0,033	0,06

O teste de estabilidade, que consistiu em sucessivos ciclos de separação/eluição, utilizando HNO_3 $1,0 \text{ molL}^{-1}$ como eluente, teve como resultado um conjunto de dados os quais estão representados na Figura II-08. Baseando-se no mesmo, foi possível

sugerir que o adsorvente *Luffa cylindrica*, utilizado no teste, apresenta uma estabilidade bastante considerável quando comparada à estabilidade de outros materiais.

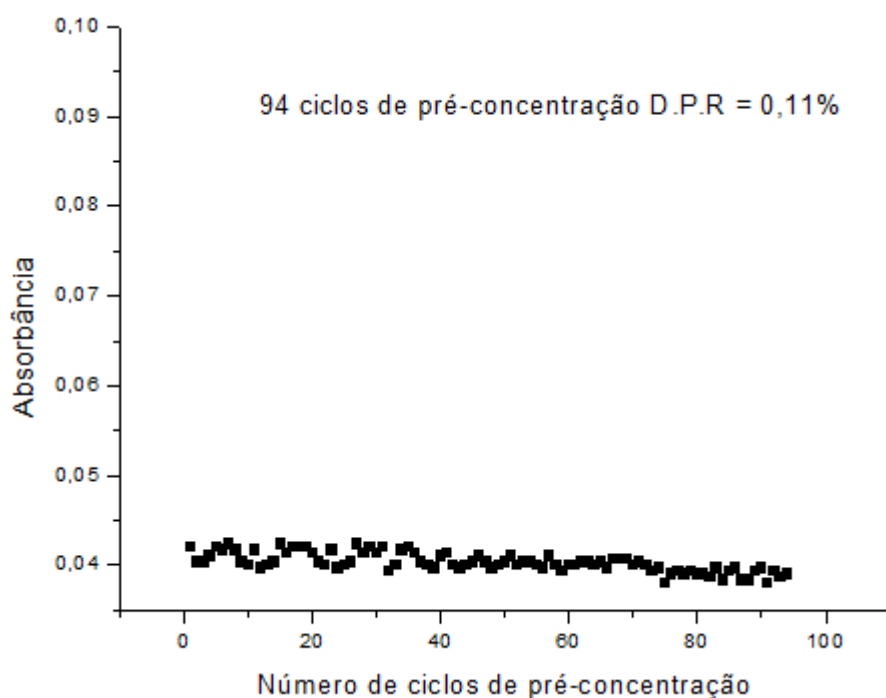


Figura II- 08: Estabilidade da *Luffa cylindrica* frente a 94 ciclos de separação/eluição utilizando solução de $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

Baytak, et al., (2005) imobilizaram a bactéria *Agrobacterium tumefaciens* em Amberlil XAD-4 para pré-concentração de Fe(II), Co(II), Mn(II) e Cr(III), sendo que a estabilidade da coluna não foi superior a 10 ciclos de concentração/eluição utilizando HCL 1 molL^{-1} como eluente. Em outro trabalho Dogru et al., (2007) imobilizou em Amberlil XAD-4 a bactéria *Bacillus subtilis* para determinação de diferentes metais em baixas concentrações, e a estabilidade da coluna não passou de 10 ciclos de pré-concentração/eluição. Alves (2010), no desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo, submeteu cascas tratadas de *Moringa oleífera* usadas como bioadsorvente a um teste de estabilidade de 90 ciclos de pré-concentração/eluição

Outro fato interessante de se frisar, baseando-se nos resultados deste ensaio, é o indicativo de que os sítios adsorvidos permanecem inalterados nas condições específicas de acidez.

5.2.3. Faixa linear, precisão, cálculo dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.D.).

O desempenho analítico do método proposto foi avaliado, sob as condições otimizadas, através da determinação dos seguintes parâmetros: faixa linear, precisão, limites de detecção e quantificação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela II-09.

A precisão do método foi determinada após dez leituras consecutivas de uma solução de Cr(III) 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Sendo o valor de D.P.R calculado menor que 7%, a precisão pode ser considerada adequada (SILVA, 2004).

Para a determinação dos limites de detecção (L.D) e quantificação (L.Q) foi obtida uma curva analítica da qual se utilizou o valor da inclinação da mesma nos cálculos. De acordo com a IUPAC (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), o limite de detecção é definido como a menor quantidade do analito que um método pode detectar, foi calculado como sendo 3 vezes o desvio padrão (σ) obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração com separação b_s ($L.D = 3 \cdot \sigma / b_s$) (4), Já o limite de quantificação que expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis, foi determinado como sendo 10 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração ($L.D = 3 \cdot \sigma / b_s$) (5). A Tabela II-09 apresenta as figuras de mérito obtidas para o método proposto.

Tabela II-09: Figuras de mérito do método de separação de Cr(III).

Figuras de mérito	Valores
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	63,90 - 2000
D.P.R. (%)	0,19
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,20
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	63,90
Coefficiente de correlação	0,9977
Equação da reta	$Abs = 4,36 \times 10^{-5} [\text{Cr(III)}] + 0,00175$
Sensibilidade	$4,36 \times 10^{-5}$

5.3. Testes de exatidão

Os testes de exatidão do método desenvolvido para a extração seletiva de Cr(III) no sistema em fluxo foram executados em amostras de água mineral, água de torneira, água de rio, isotônicos e energéticos adquiridas no comércio local. Foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo. Os resultados de recuperação são mostrados na Tabela II-10.

Tabela II-10: Teste de recuperação de Cr(III) em amostras de água, isotônico e energético.

Amostra	Cr(III) mg L ⁻¹		Recuperação (%)
	Adicionado	Encontrado	
Água Mineral	0,50	0,530±0,0069	107,35
Isotônico 1	0,50	0,503±0,0012	100,61
Isotônico 2	0,50	0,510±0,0006	102,55
Energético 1	0,50	0,482±0,0056	96,40
Energético 2	0,50	0,520±0,0007	104,01
Água de torneira	0,50	0,438±0,0045	87,60

Os resultados apresentados acima evidenciam que a metodologia proposta não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, visto que a recuperação dos íons Cr(III) nas amostras analisadas apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). A exatidão do método proposto foi avaliada também a partir da análise do padrão certificado de água de rio e sedimentos. Os resultados da análise do referido material são apresentados na Tabela II-11.

Tabela II-11: Análise de Material Certificado.

Amostra	Método Proposto Cr(III)	Valor certificado Cr(III)
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Água de Rio – 1071	100,38 ± 0,014	100,00 ± 0,5
Sedimento de Rio – 1066	299,57 ± 0,006	300 ± 0,5

O resultado observado para a análise do material certificado mostra que os valores obtidos são consistentes com o valor de referência, confirmando a confiabilidade do método desenvolvido.

6.0 CONCLUSÃO

Com auxílio de um planejamento fatorial o sistema extrator foi otimizado no sentido de se estabelecer as melhores condições químicas e de fluxo.

O planejamento fatorial 2^4 empregado foi de suma importância, pois permitiu estabelecer a melhor concentração do eluente a ser utilizado ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), a vazão de separação de maior eficiência (2 mL min^{-1}), as duas variáveis mais significativas, massa do adsorvente e volume do eluato, isso tudo realizando um menor número de experimentos, gastando menos reagentes e, conseqüentemente, gerando menos resíduos, corroborando com o conceito de “Química Limpa”, diminuindo o custo do procedimento e o impacto ambiental.

As duas variáveis mais significativas foram definidas por meio da construção de uma superfície de resposta, a qual forneceu os seguintes valores: massa do adsorvente para preencher a coluna (170 mg) e volume do eluente ($1348 \text{ }\mu\text{L}$).

A avaliação do sistema foi positiva, uma vez que o sistema se mostrou estável frente a quase 100 ciclos de extração/eluição, limites de detecção e quantificação favoráveis às condições que se pretendem aplicar o método, além de que os possíveis efeitos de matriz considerando-se os íons avaliados, não interferiram no método proposto sendo o mesmo considerado altamente seletivo nas condições em que o método foi avaliado.

Os testes de recuperação aplicados nas amostras água, isotônico e energético comprovaram a exatidão do método proposto, uma vez que as porcentagens recuperadas se enquadram na faixa aceitável de 80 a 120%. A análise das amostras de material certificado comprovam que o método pode ser aplicado para extração seletiva e análise de Cr(III) em amostras de interesse alimentício e ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELWAHAB, O. “Assessment of raw luffa as a natural hollow oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup”. *Materials Letters*. 63, 61–63, **2009**.
- AKHTAR, N.; SAEED, A.; IQBAL, M. “*Chlorella sorokiniana* immobilized on the biomatrix of vegetable sponge of *Luffa cylindrica*: a new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium”. *Bioresource Technology*, 88,163–165, **2003**.
- ALBUQUERQUE, JR, E. C. “Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B”. Recife, Centro de Tecnologia e Geociências- Universidade Federal de Pernambuco, **2002**. Dissertação de Mestrado.
- ALKEMADE, C. T. J.; MILATZ, J. M. W. *J. Opt. Soc. Am. B*, 45, 583. **1995**.
- ALVES, N. V. “Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente”. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal de Uberlândia, **2013**. Tese de Doutorado.
- ALVES, V. N. “Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa Oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas”. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal de Uberlândia, **2010**. Dissertação de mestrado.
- ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M. “Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata”. *Horizonte Científico.*, 1: 9, **2008**.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of limit detection. *Analist*. v. 112, 199 p. **1987**.
- ANDERSON, R. A. *J. Am. Coll. Nutr.* 17, 548, **1998**.
- ANDREIS, F. “Redução dos níveis de cromo em águas residuais utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* como bioadsorvente”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, **2011**.

ANVISA. Resolução nº 889. **2003**.

ARAÚJO, C. S. T. “Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando a moringa oleifera lam.” Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, **2009**. Tese de doutorado.

AYDIN, F. A.; SOYLAK, M. J. Hazard. Mater. 162, 1228, **2009**.

BAG, H.; LALE, M.; TURKEY, A.R. “*Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on saccharomyces cerevisiae immobilized sepiolite*”. Talanta, 689-696, **1998**.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. “*A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*”. Water research. 2469-2479, **1999**.

BAIRD, C.; CANN, M. “*Química Ambiental*”. 4a ed. Editora Bookman, **2011**.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Editora Viçosa. Brasil. **2007**. 189 p.

BARRETO, I. S. “Sistema Fluxo-Batelada Monossegmentado: Determinação Espectrofotométrica de Boro em Plantas”. Dissertação de mestrado. João Pessoa, PA. **2012**.

BARROS, A. R. B. “*Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*”. Florianópolis, Faculdade de Engenharia Química. Centro Tecnológico-Universidade Federal de Santa Catarina. **2001**. Dissertação de mestrado. 89 p.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. “*Métodos de adsorção*”. Maringá, Departamento de Engenharia Química- Universidade Estadual de Maringá, **2000**.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. “*Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*”. Pekin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, USA, **1993**.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. “*Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e*

Pesada de Carvão". 3º International Workshop Advances In Cleaner production, São Paulo, **2011**.

BORBA, C. E.; MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑNES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. "*Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado*". ENGEVISTA. 14. 2. 135-142, **2012**.

BORBA, C.E. "*Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*". Campinas, Faculdade de Engenharia Química- Universidade Estadual de Campinas, **2006**. Dissertação de Mestrado.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. E HEITMANN, U. "*Fundamentos da Espectroscopia de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua*". Revista Analytica, 2005, 18. **2005**.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. "Physical adsorption: forces and phenomena". New York: Oxford University Press Inc., **1997**.

CAMARGO, J. R.; GODOY, JR.; EBINUMA, C. D. "*An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates*". J. Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng. 27. 3. 243-247, **2005**.

CAMEL, V. "*Solid phase extraction of trace elements*". Review. Spectrochim. Acta Part B.58, 1177–1233, **2003**.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D.N.R.; GIRÃO, J. H. S. "*Uso da cinza da casca de arroz obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas*". 32 : 6, p. 1378-1383, **2009**.

CIOLA, R. "*Fundamentos da Catálise*". São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.

CLARK, H. L. M. "*Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café*". Belo Horizonte, Faculdade de farmácia- Universidade Federal de Minas Gerais, **2010**. Dissertação de mestrado.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR, A. C.; SOUSA, R. F. F.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J; DOMINGUES, C. V. R. “*Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas*”. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama. 3. Especial. 291-317, **2014**.

COELHO, N. M. M., “*Pré-concentração e determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de análise por injeção em fluxo*”. Campinas, Instituto de Química – Departamento de Química Analítica- Unicamp, **1995**. Tese de Doutorado, 159 p.

COPELLO, G.J.; VARELA, F.; VIVOT, R. M.; DIAZ, L.E. “*Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(III) from aqueous solution*”. Bioresource Thecnology , 99, 6538-6554, **2008**.

COSTA, M. A. “*Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeira*”. Brasília, Faculdade de Tecnologia- Universidade de Brasília, **2009**.

CRINI, G.; BADOT. P. M. “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies”. A review of recent literature. Progress in Polymer Science. 33, p. 399–447, **2008**.

CROW, D. R. “*Principles and applications of electrochemistry*”. Blackie Academic & Professional. London, **1994**.

CULLITY, B. D. “*Elements of x-ray crystallography*”. Addison-Wesley publishing Company, Inc. USA, **1956**.

DANG, V.B.H.; DOAN, H.D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. “*Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw*”. Bioresource Technology. 100. 211–219, **2009**.

DEMIBRAS, A. “*Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials*”. A reiew. Journal of hazardous materials. 157. 220-229, **2008**.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S.D. “*Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes*”. VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá- PR, **2013**.

DOGRU, M.; GUL-GUVEN, R.; ERDOGAN, S. “The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination”. *Journal of Hazardous Materials*, 166-173, **2007**.

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. “*Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium*”. *Water Science e Technology*. 62. 2. 457 – 465, **2010**.

ELCI, L.; SAHIN, U.; OZTAS, S. “*Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation*”. *Talanta*, 1017-1023, **1997**.

FALONE, S. Z.; SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. “*Estudo da adsorção/dessorção do explosivo Tetril com turfa na presença e na ausência de matéria orgânica*”. In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador- Ba. Sociedade Brasileira de Química, **2004**.

FANG, Z. “*Flow injection Separation and preconcentration*”. Ed. VHC Nova York, EUA, **1993**.

FARIA, L. C.; PASQUINI, C. “*Um módulo automático de introdução de amostra para sistemas de análise por injeção em fluxo*”. *Quím. Nova*, 216-218, **1991**.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. “*Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries*”. *Water Research*., 38, 8, p. 2043-2052, **2004**.

FERREIRA, G. C. M.; GOIS, L. M. “*The removal od dinitrochlorobenzene from industrial residues by liquid-liquid extraction with chemical reaction*”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 453-459, **2007**.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. "An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 259-264, **2003**.

FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S.; GOMES-NETO, J. A.; MORAES, M. "Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – uma revisão da técnica e aplicações". *Eclét.Quím.* v.25, São Paulo, **2000**.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470, **1907**.

FRITZEN, M.B. "Adsorção de Cr (VI) na interface água-minerais sedimentários. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção". *Química Analítica, UFSC*, **2002**. Dissertação de Mestrado.

FROIS, S. R., GRASSI, M. T., FERNANDES, T. C., BARRETO, R. A.S., ABATE, G. "Pré-concentração de Cr(III) e Análise de Especificação de Cromo empregando Montmorilonita Saturada com íons potássio". *Química. Nova*, 34, 462-467, **2011**.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. "Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials". *Bioresource Technology*, Essex. 101. 8099–8108, **2010**.

GHALI, L.; MSAHLI, S.; ZIDI, M.; SAKLI, F. "Effect of pre-treatment of *Luffa* fibres on the structural properties". *Materials Letters*. 63, 61–63, **2009**.

GOMES, R. G; ROGÉRIO, M. M; TIRAPEQUI, J. "Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico". *Ver. Bras. Med Esporte*, 11, **2005**.

GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. "Applicability of the *Pinus* bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions". *Acta Scientiarum. Technology*. 34.1. 79-87, **2012**.

GONÇALVES JR., A.C., SELZLEIN, C.; NACKE, H. “*Uso de biomassa seca de aguapé (Eichornia crassipes) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas*”. Acta Scientiarum Technology. 31. 1. 103-108, **2009**.

GONÇALVES, M. M. “*Cromo*”. Sumário mineral. DNPM. **2007**.

HARRIS, D. C. “*Análise Química Quantitativa*”. 5a ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, **2005**.

HE, J., HUANG, M., WANG, D., ZHANG, Z., LI, G. “Magnetic separation techniques in sample preparation for biological analysis”. A review. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 101, 84-101, **2014**.

HIEMENZ, P. C. “*Principles of colloid and surface chemistry*”. 2a ed. New York: Marcel Dekker, **1986**.

HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. “*Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat*”. Environmental Technology. 17, 71-77, **1996**.

HO, Y.S. “*Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods*”. Water Research, 40, p.119-125, **2006**.

<http://diy-contractor.com/pt/wiki/tool/332-measuring-instruments/20050-energy-dispersive-x-ray-spectroscopy.html> Acesso em: 14/04/**2015**.

KARAOGLU, M. H.; ZOR, S.; UURLU, M. “*Biosorption of Cr (III) from solutions using vineyard pruning waste*”. Chemical Engineering Journal, Laussane. 159. 98–106, **2010**.

KULICHENKO, S. A.; DOROSHCHUK, V.A.; LELYUSHOK, S. A.; ISHCENKO, V. B. “*Micelar extraction preconcentration of silver with thiazolylazo reagents in to a monionic surfactant phase at cloud point*” Journal of Analytical chemistry, 940-945, **2007**.

- LAGERGREN, S. “*On the theory of so-called adsorption dissolved substances*”. Handlingar Band. 24, 1-39, **1898**.
- L Aidani, Y.; HANINI, S.; HENINI, G. “*Use of fiber Luffa Cylindrica for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical*”. Energy Procedia, 6, 381–388, **2011**.
- LANÇAS, F.M. “*Extração em fase sólida*”. Editora Rima, São Carlos, Brasil, **2004**.
- LOBINSKI, R.; MARCZENKO, Z. “*Recent advances in ultraviolet-visible spectrophotometry. Critical Reviews in Analytical Chemistry*”. 23, 55-111, **1992**.
- MADRID, Y.; BARRIO-CORDOBA, M. E.; CÁMARA, C. “*Biosorption of antimony and chromium species by Spirulina plantesis and Phaseolus. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters*”. The Analyst. 1593-1598, **1998**.
- MALLOTIS, G. “*Chromium*”. Uses e Markets, published by industrial minerals information LTDA. Worcester. p.1-161. England, **1999**.
- MALTEZ, H. F. “*Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama*. Universidade Federal de Santa Catarina, **2003**. Tese de Doutorado.
- MALTEZ, H. F. “*Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais*”. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, **2007**.
- MAQUIEIRA, A.; ELMAHADI, H. A. M.; PUCHADES, R. “*Imobilized cyanobacteria for on-line trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry.*” Analytical Chemistry, 66, 3632-3638, **1994**.

MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. N.; COELHO, N. M. M. "Assessment of the use of moringa oleífera seeds for removal of manganese ions from aqueous systems". *Bioresources* . 8. 2. 2738-2751, **2013**.

MASEL, R. I. "*Principles of adsorption an reacton on solid surfaces*". New York: Jhon Wiley & Sons, **1996**. 804 p.

MATOS, G. D, "*Utilização do Vermicomposto como Material Adsorvente no Tratamento de Resíduo de Laboratório*". Campinas, Departamento de Química Analítica- Unicamp, **2003**. Dissertação de mestrado, 73 p.

MEDINA, J. C. "*Plantas Fibrosas da Flora Mundial*". Instituto Agrônômico de Campinas. P.787-792, **1959**.

MEDRADO, L. C. L. "adsorção de íons cromo (VI) proveniente de efluentes de curtumes em bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) modificada com ácido cítrico". Universidade Estadual de Anápolis. **2011**.

MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. "*Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM*". *Microchem. J*, 59-65, **2000**.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. VOGEL "*Análise Química Quantitativa*". 6a ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, **2002**.

MOSTAFA, M. A. "*Elimination of chemical interference in the determination of cádmium by flame atomic absorption spectrometry*". *Analytical Sciences.*, 12, p. 635-640, **1996**.

MUATAZ, A. A.; OMER, Y. B.; BASSAM, S. T.; ALAADIN, A. B.; MAZEN, K.; MAMDOUH, A.; MOHAMMED, F.; FARAJ, A. A. "*Removal of Chromium (III) from Water by Using Modified and Nonmodified Carbon Nanotubes*". *Journal of Nanomaterials*, **2010**. Disponível <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/232378/>>

NACKE, H.; GONÇALVES JR., A.C.; COELHO, G.F.; STREY, L.; LAUFER, A. "*Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on Jatropha biomass*". In: Helena Bartolo; José Pinto Duarte. (Org.). *Green*

Design, Materials and Manufacturing Processes. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group. 1. 367-372, **2013**.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. “*Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera*”. Water Research, 29, 703-710, **1995**.

NETO, B. B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R.E. “Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”. 2a ed. Editora, Unicamp- SP, **2001**.

OLIVEIRA, A. R. M.; MAGALHÃES, I. R. S.; SANTANA, F. J. M.; BONATO, P. S. “*Liquid-phase microextraction (LPME): fundamentals and applications to the analysis of drugs in biological samples*”. São Paulo, Quím. Nova. 31, 637-644, **2008**.

OLIVEIRA, E. A.; MONTANHER, S. F.; ANDRADE, A. D.; NÓBREGA, J. A.; ROLLEMBERG, M. C. “*Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran*”. Process Biochemistry, London. 40. 3485–3490, **2005**.

OLIVEIRA, E. C.; TEODORO, E. B. “*Avaliação do desempenho acústico da luffa cylindrica (bucha vegetal), por meio de análises experimentais em tubo de impedância*”. 15 ° POSMEC. FEMEC/UFU, Uberlândia, **2005**.

OLIVEIRA, E. A. “Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis”. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Estadual de Maringá, **2007**. Tese de doutorado, 145 p.

OLIVEIRA, L. H.; ARRAES, D. D.; GOMES, G. E.; LIMA, A. E. O.; RAMOS, P. H. R. “Estudo da adsorção do corante rodamina b em argila natural”. X encontro brasileiro sobre adsorção. Guarujá-SP, **2014**.

ONAL, Y. “*Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot*”. Journal of Hazardous Materials, 137, p. 1719-1729, **2006**.

OSCIK, J. “*Adsorption*”. Chichester, Toronto: John Wiley & Sons. **1982**.

- PATRÍCIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JR. A. "Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais". *Cerâmica*. 60. 171-178, **2014**.
- PEREIRA, G. M.; ARRUDA, M. A. Z. "Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques". *Microchimica Acta*, 115-131, **2003**.
- PEREIRA, R. C.C.; PASSA, V. M. D. "Effect of alcohol end copper content on the stability of automotive gasoline". *Energy & Fuels*, 426-432, **2005**.
- PORPINO, K. K. P. "Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*". João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal da Paraíba, **2009**. Dissertação de Mestrado.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. "Methods of extraction and/or concentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination." *Química Nova*. 24. 1. 68-76. São Paulo, **2001**.
- RAO, M. M.; RAMESHB, A.; RAO, G. P.; SESHIAIAH, K. "Removal of copper and cádmium from the aqueous solutions by actived carbono derived from *Ceiba pentandra* hulls". *Journal of hazardous Materials*, 123-129, **2006**.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst preparation". University of Illionis, Chicago, **2004**.
- REIS, B.F.; GINÉ,M.F.; KRONKA, E.A.M. "A análise química por injeção em fluxo Contínuo". *Quím. Nova*, v 12, p 82-91, **1989**.
- RESOLUÇÃO CONAMA, n° 357, de 17 de Março de **2005**.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v.27, n.5, p 771-780, **2004**.
- RIBEIRO, R. F. L. Avaliação de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso. Belo Horizonte, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas- Universidade Federal de Minas gerais, **2012**. Tese de doutorado, 159 p.

- ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B. F. “Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo”. *Quim. Nova*, 119-125, **2000**.
- RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L.; MENEGHELL, A. P.; COELHO, G. F.; NACKE, H. “*Applicability of Crambe abyssinica Hochst. byproduct as biosorbent in the removal of chromium from water*”. *Spanish Journal of Rural Development*. 4. 1. 25-40, **2013b**.
- RUBIO, F.; GONÇALVES JR.; A. C.; MENEGHEL, A. P.; TARLEY, C. R. T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G. F. “*Removal of cadmium from water using by-product Crambe abyssinica Hochst seeds as biosorbent material*”. *Water Science e Technology*. 68. 1. 227-233, **2013a**.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. “Flow injection analysis”. 2a Edição, Ed. Willey, Nova York, EUA, **1988**.
- SAEED, A.; AKHTER, W.; IQBAL, M. “*Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent*”. *Separation Purification Technology*, 45, p. 25-31, **2005**.
- SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. “*Cromita*”. *Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia*. p.403-425. Rio de Janeiro, **2008**.
- SANTOS F^a, M. M.; ; REIS, B. F.; BERGAMIN F^o, H.; BACCAN, N. "Flowinjection determination of low levels of ammonium ions in natural waters employing preconcentration with a cation-exchange resin". *Anal. Chim. Acta*, 261, 339-343, **1992**.
- SANTOS F^a, M. M.; REIS, B. F.; KRUG, F. J.; COLLINS, C. H.; BACCAN, N. "Sulphate preconcentration by anion exchange resin in flow injection and its turbidimetric determination in water". *Talanta*, 40, 1529-1534, **1993**.
- SCHIEWER, S.; IQBAL, M. “*The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid*”. *Journal of Hazardous Materials*. 177. 899-907, **2010**.

- SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. “*Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes*”. In: Helena Bártolo; José Pinto Duarte. (Org.). Green Design, Materials and Manufacturing Processes. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group. 1. 417-422, **2013**.
- SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. “*Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution*”. Bioresource Technology, 75, 163-165, **2000**.
- SHEMIRANI, F.; BKENAR, S. D.; MIRROSHANDEL, A. A.; NIASARI, M. S.; KOZANIA, R. R. “*Preconcentration and speciation of chromium in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud-point extraction*”. Anal. Sci. 19(10)1453, **2003**.
- SILVA, E. L. “Desenvolvimento de tecnologias analíticas para a determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI-FAAS, com SEP usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1- imidazolil) propil”. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, **2004**.
- SILVA, F. M.; SANTANA, S.A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. “*Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (Musa sp)*”. Cad. Pesq., São Luís, v. 17, n. 3, **2010**.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. sixth. New York: John Wiley & Sons, **1998**.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. “*Princípios de Análise Instrumental*”, 5ª ed. Editora Bookman. Porto Alegre, **2002**.
- SOARES, J. L. “*Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*”. Florianópolis, Departamento de Engenharia Química. Centro Tecnológico- Universidade Federal de Santa Catarina. **1998**. Dissertação de mestrado. 84 p
- SOLOMOS, T.W.G.; FRYHLE, C. B. “*Química Orgânica*”. 9a ed. Editora LTC. Rio de Janeiro. **2009**.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, k. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J. ; DRAGUNSKI, D. C. “Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados”. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, **2012**.

SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. “*Determination of (ultra)trace amounts of lead in biological materials by on-line coupling flow injection microcolumn separation and preconcentration to electrothermal atomic absorption spectrometry using a macrocycle immobilized silica gel sorbent*”. Analyst 14, 1625-1629, **1992**.

STUART, B. “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*”. 1a ed. John Wiley & Sons, Inc. **2004**.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. “*Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e préconcentração no ponto nuvem*”. Eclética Química. 31. 1. 73-80. São Paulo, **2006**.

TABRIZI, A. B. “*Development of a cloud point extraction-espectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions*”. Journal of Hazardous Materials, 260-264, **2007**.

TANG, X; ZHANG, Q; LIU, Z; PAN, Q; DONG, Y; LI, Y. “*Removal of Cu(II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solutions*”. Journal of Molecular Liquids., 191, p. 73-78, School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, **2014**.

TANOBE, V.O.A. “*Caracterização de fibras de esponjas de Luffa cylindrica para utilização em compósitos com matriz polimérica*”. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos- Universidade Federal do Paraná, **2003**. Dissertação de mestrado.

TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WELZ, B. “*Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps*”. Chim. Acta, 273-281, **2003**.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. “*Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (luffa cylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório*”. Revista Analytica. 04. **2003**.

TARLEY, C.R.T. “*Concentração de Cd (II) e Pb (II) em materiais alternativos empregando Sistemas em fluxo e Espectrometria de Absorção Atômica*”. Campinas, Instituto de Química- Unicamp, **2004**. Tese de doutorado, 134 p.

TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z. “*Biosorption of heavy metals using rice milling by-products: Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents*”. Chemosphere. 54. 987-995, **2004**.

TATY-COSTODES, C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. “*Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinussylvestris*”. Journal of Hazardous Materials, 105, 121-142, **2003**.

TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. “*Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta*”. Anaisdo IV Encontro Brasileiro de Adsorção. Rio de Janeiro, **2003**, p.24-31.

THEMELIS, D. G.; KIKA, F. S.; ECONOMOU, A. “*Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium(III) and chromium(VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent*”. Talanta, 69, 615-620, **2006**.

THURMAN, E. M. “*Solid-phase extraction: principles and practice chemical analysis*”. ed. J. D. Winefordner, John Wiley and Sons, New York, series.vol.147, **1998**.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E, SIMON, F.; PANAYIOTOU, C.; “*A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres*”. Compos Part A Appl Sci Manuf . 36(8):1110–8. **2005**.

WALSH, A. “Spectrochim”. Acta, Part B, 35, 643. **1980**.

WALSH, A. “Spectrochim”. Acta, Part B, 7, 108. **1955**.

WALSH, A.; Anal. Chem, 63, 933A. **1991**.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. “*Kinetics of adsorption on carbon from solution*”.
Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE. 89, 31 – 60. **1963**.

WELZ, B.; SPERLING, M. “*Atomic Absorption Spectrometry*”. 3a ed. VCH:
Weinheim, **1999**.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. “*Estudo da cinética e das isothermas de
adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar*”. In: INTERNATIONAL NUCLEAR
ATLANTIC CONFERENCE – INAC, Santos, **2005**. CD-ROM.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Plant Soil. 249, 139, **2003**.