



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUIZ FERNANDO DA SILVA

REMEDIÇÃO E MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS
UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

CATALÃO - GO
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO,
CEP 75704-020 Telefone: - - <https://www.ufca.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA
DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCA)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCA) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCA), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCA é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação ou Tese? **DISSERTAÇÃO**

2. Nome completo do autor: **LUIZ FERNANDO DA SILVA**

Nome completo do(a) orientador(a): **LUCIANA MELO COELHO**

3. Título do trabalho

Título: **REMEDIÇÃO E MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [X] SIM [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa.

Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs.: Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor

Referência: Processo nº 23852.004741/2024-10

SEI nº 0097799



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANA MELO COELHO, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/08/2024, às 12:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando da Silva, Usuário Externo**, em 23/08/2024, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0097799** e o código CRC **D07E86E7**.

Referência: Processo nº 23852.004741/2024-10

SEI nº 0097799

LUIZ FERNANDO DA SILVA

**REMEDIÇÃO E MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS
UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química. Linha de pesquisa: Meio Ambiente.

Orientadora: Dr.^a Luciana Melo Coelho

Coorientador: Dr. Edmar Isaias de Melo

**Ficha de identificação da obra feita pela bibliotecária-documentalista
Anna Karollina Santos / CRB-1 3545**

S586r Silva, Luiz Fernando da.
Remediação e monitoramento de contaminantes ambientais
utilizando resíduo da indústria de cerâmica vermelha [manuscrito] /
Luiz Fernando da Silva. – 2024.
145 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Luciana Melo Coelho; co-orientador: Prof.
Dr. Edmar Isaias de Melo
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto
de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2024.
Bibliografia. Anexos.

1. Resíduos industriais. 2. Adsorção. 3. Cerâmica vermelha. 4.
Remediação ambiental. I. Coelho, Luciana Melo, orient. II. Título.

CDU: 614.8.086.4



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 32 da sessão de Defesa de Dissertação de **Luiz Fernando da Silva**, que confere o título de Mestre em Química, no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.

Ao primeiro dia do mês de agosto de dois mil e vinte e quatro, a partir das 08:30 horas, realizou-se na sala 301 do Bloco Didático 2 da UFCAT, a sessão pública de Defesa de Dissertação do(a) discente **Luiz Fernando da Silva**, intitulada "**REMEDIAÇÃO E MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERÂMICA VERMELHA**" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora Luciana Melo Coelho (PPGQ Mestrado - UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Vanessa Nunes Alves (PPGQ Mestrado - UFCAT), membro titular interno e Professor Doutor Alexandre Fonseca (IQ - UnB), membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora Luciana Melo Coelho, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

"REMEDIAÇÃO E MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA"



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANA MELO COELHO, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/08/2024, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **VANESSA NUNES ALVES, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/08/2024, às 18:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Fonseca, Usuário Externo**, em 05/08/2024, às 14:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0084984** e o código CRC **1AAC37AA**.

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos pelo apoio ao longo dessa jornada, oferecendo suporte e compreensão em todos os momentos. Sem o apoio e a inspiração de cada um de vocês, este trabalho não teria sido possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou profundamente grato à minha orientadora Luciana, por sua orientação, paciência, e apoio contínuo ao longo da minha jornada no meio acadêmico.

Agradeço também a meu coorientador, Edmar, por seu apoio e pelas horas valiosas de contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

Agradeço ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação pela oportunidade e suporte oferecidos durante o mestrado. Agradeço também aos técnicos de laboratório e à equipe administrativa, especialmente Glenda e Márcia, ao apoio durante as etapas realizadas nos experimentos.

Gostaria de expressar a gratidão ao Programa de Mestrado Acadêmico para Inovação e ao CNPq que possibilitou a realização do trabalho com o apoio financeiro. Agradeço também o Laboratório de Ensaio Cerâmicos pela parceria durante o projeto.

Agradeço à banca de qualificação e de defesa, Vanessa Nunes Alves, Bruno Elias dos Santos Costa e Alexandre Fonseca por contribuírem com as observações e sugestões construtivas que enriqueceram este trabalho, sou grato pelo tempo e dedicação empenhados.

Nenhuma palavra será suficiente para expressar minha eterna gratidão aos meus pais, Maria de Fátima e José Luiz, que me proporcionaram apoio e inspiração durante toda esta jornada.

Aos meus amigos, em especial, Matheus Felipe, cuja amizade e companheirismo me sustentaram nos momentos mais desafiadores e cujas palavras de incentivo sempre me reconfortaram, sou muito grato. Júlia Tainá, Taiane Nogueira, Thiago Klein e Vitória Duarte, que também me apoiaram em todos os momentos de dificuldade e de celebração, obrigado. Aos amigos e colegas que a Química me proporcionou, especialmente a Gabriella Ana e Nathália Esteves, pelos bons momentos compartilhados de desprotonação e apoio contínuo, muito obrigado.

Agradeço a Anna Jullya e Maria Luiza, que dedicaram seu tempo para me ajudarem neste trabalho. Agradeço também a todos os voluntários que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Cortar a ciência fundamental, movida pela curiosidade, é comer a semente do trigo. Talvez tenhamos um pouco mais para nos alimentar no próximo inverno, mas o que plantaremos para que nós e nossos filhos tenhamos o suficiente para atravessar os invernos futuros?

Carl Sagan

RESUMO

Este trabalho descreve o uso do caco de telha (CAT), um resíduo da indústria de cerâmica vermelha de Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil, fornecido pelo Laboratório de Ensaio Cerâmicos (LEMC) e avaliado como material adsorvente para remoção de corante azul brilhante de coomassie G-250 (CBB) em meio aquoso no primeiro capítulo. Utilizou-se o espectrofotometro UV-Vis e um método de análise de imagem digital construído para a quantificação do corante. O espectro UV-Vis do corante foi realizado com pH de 1,0 a 13,0 e o comprimento de onda máximo selecionado foi de 558,5 nm, em pH de 5,0 a 9,0. O CAT foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia de infravermelho (IV) e o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), indicando $pH_{PCZ} = 5,0$. O pH do meio, granulometria e massa do CAT, cinética e isoterma de adsorção foram avaliadas em batelada. Os maiores valores de remoção (%) foram em $pH = 5,0$, 8 mg L^{-1} e granulometria média de $0,111 \text{ mm}$. Nas condições otimizadas, 20 minutos de contato proporcionaram uma capacidade de adsorção constante e máxima e apresentou uma $q_{m\acute{a}x}$ de $7,1 \text{ mg g}^{-1}$. Para o método de análise digital: $LD = 0,59 \text{ mg L}^{-1}$, $LQ = 1,79 \text{ mg L}^{-1}$, $R^2 = 0,9986$. Para UV-Vis: $LD = 0,14 \text{ mg L}^{-1}$, $LQ = 0,42 \text{ mg L}^{-1}$, $R^2 = 0,9935$. O método de análise de imagem digital foi aplicado em substituição à espectrometria de absorção molecular UV-Vis para o estudo de remoção do CBB pelo CAT. No segundo capítulo desenvolveu-se uma metodologia de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica utilizando eletrodos de grafite/acrilonitrila-butadieno-estireno (G/ABS) modificados com CAT para a determinação de Pb^{2+} . Condições ótimas foram eletrólito de suporte de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $pH 4,8$ e eletrodo modificado com 1% de CAT (m/m). Parâmetros otimizados da técnica foram 120 mV de amplitude de pulso, 15 Hz de frequência de pulso e 6 mV de incremento de potencial. Curvas de calibração apresentaram R^2 de 0,994 (padrão externo) e 0,940 (adição de padrão). A recuperação média de Pb^{2+} foi de 134% e baixos desvios padrão relativos (2,39% a 5,39%), indicando precisão do método. A metodologia demonstra sensibilidade e potencial para utilização sustentável de resíduos em análises de amostras contaminadas com chumbo. O resíduo do processo de fabricação de telhas pode ser aplicado na remediação de águas contaminadas.

Palavras-chave: Resíduos industriais; Adsorção; Caco de telha; Cerâmica vermelha; Remediação ambiental.

ABSTRACT

This work describes the use of tile fragments (CAT), a waste material from the red ceramic industry in Monte Carmelo, Minas Gerais, Brazil, provided by the Laboratório de Ensaio Cerâmicos (LEMC), and evaluated as an adsorbent material for the removal of Brilliant Blue Coomassie G-250 (CBB) dye in aqueous medium in the first chapter. UV-Vis spectroscopy and a digital image analysis method were used to quantify the dye. The UV-Vis spectrum of the dye was obtained with pH ranging from 1.0 to 13.0, with the maximum wavelength selected being 558.5 nm, at pH ranging from 5.0 to 9.0. The CAT was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (IR), and zero point of charge pH (pHPCZ), indicating a pHPCZ of 5.0. The pH of the medium, particle size, and mass of CAT, as well as adsorption kinetics and isotherms, were evaluated in batch mode. The highest removal (%) values were at pH = 5.0, 8 mg L⁻¹, and an average particle size of 0.111 mm. Under optimized conditions, 20 minutes of contact provided a constant and maximum adsorption capacity with a q_{max} of 7.1 mg g⁻¹. For the digital image analysis method: LD = 0.59 mg L⁻¹, LQ = 1.79 mg L⁻¹, R² = 0.9986. For UV-Vis: LD = 0.14 mg L⁻¹, LQ = 0.42 mg L⁻¹, R² = 0.9935. The digital image analysis method was applied as a substitute for UV-Vis molecular absorption spectroscopy for the study of CBB removal by CAT. In the second chapter, a square wave voltammetry method by anodic redissolution was developed using graphite/acrylonitrile-butadiene-styrene (G/ABS) electrodes modified with CAT for the determination of Pb²⁺. Optimal conditions were 0.1 mol L⁻¹ acetate buffer at pH 4.8 and an electrode modified with 1% CAT (m/m). Optimized parameters for the technique were 120 mV pulse amplitude, 15 Hz pulse frequency, and 6 mV potential increment. Calibration curves showed R² values of 0.994 (external standard) and 0.940 (standard addition). The average recovery of Pb²⁺ was 134% with low relative standard deviations (2.39% to 5.39%), indicating method precision. The methodology demonstrates sensitivity and potential for the sustainable use of waste in the analysis of lead-contaminated samples. The tile manufacturing waste can be applied in the remediation of contaminated waters.

Keywords: Industrial waste; Adsorption; Roof tile fragments; Environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pigmento de azul egípcio (A) e sua estrutura, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (B). As representações são: em castanho escuro são os íons de Cu^{2+} , em castanho claro são os tetraedros SiO_4^{4-} , em vermelho são os átomos de oxigênio e em azul claro são os íons de Ca^{2+}	5
Figura 2. Estrutura química do Azul Brillhante de Coomassie G-250.....	7
Figura 3. Esquema do processo e mecanismo de adsorção.....	9
Figura 4. Curva de absorvância em função da concentração crescente para solução de permanganato de potássio (KMnO_4). A seta azul representa o limite da linearidade, enquanto a linha vermelha representa a faixa linear sem o desvio da Lei de Lambert-Beer.	15
Figura 5. Esquema de luz de cores primárias aditivas. A união de duas cores primárias formam uma cor secundária e a união de três gera a luz branca.	17
Figura 6. Cubos representando a matriz RGB e a intensidade das cores.	18
Figura 7. Granulometrias em mesh do CAT: 12-32, 32-100 e 100-200, da esquerda para a direita.	21
Figura 8. Microplaca de 35 poços impressos a laser em transparência sobre o suporte difusor de luz.	23
Figura 9. Esquematisação (esquerda) e interior da câmara de captura da imagem digital (direita).	24
Figura 10. microplaca preenchida com água.....	24
Figura 11. Primeira e última matriz estudada para melhor região para a leitura.....	26
Figura 12. Microfotografias de MEV com aproximações de: (A) 100x; (B) 500x; (C) 1.000x; (D) e (E) 5.000x; (F) 10.000x; (G) e (H) 20.000x. (continua)	32
Figura 13. Micrografia de MEV e EDS para a determinação da composição química do CAT nos pontos a, b e c.....	34
Figura 14. Espectro dos elementos no ponto a do CAT obtido por EDS.....	34
Figura 15. Espectro FTIR do CBB, do CAT e do CAT + CBB adsorvido em concentração 100 mg L^{-1}	36
Figura 16. Difratoograma de raios X de uma amostra de CAT.....	38
Figura 17. Ponto de carga zero do CAT.....	39
Figura 18. Espectro UV-Vis do Azul Brillhante de Coomassie G-250 em diferentes pH.	40

Figura 19. Soluções aquosas de CBB 10 mg L ⁻¹ em pH: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0 e 13,0 (da esquerda para a direita).....	41
Figura 20. Distribuição de espécies para o CBB via Chemaxon. As cores significam: verde é a forma protonada dos três nitrogênios; ciano e a laranja são a forma protonada de dois nitrogênios; vermelho a forma protonada de um nitrogênio; azul os nitrogênios em sua forma neutra; roxo a formação de uma ligação com OH ⁻	42
Figura 21. Espécies iônicas do CBB e ressonâncias. Os números gregos indicam: I a forma vermelha; II a forma verde; III e IV a forma azul; e V e VI a forma rosa.	43
Figura 22. Absorbância em função do volume das gotas de CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0 no canal <i>Green</i>	44
Figura 23. Microplaca com aumentos do volume da gota de CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0. Cada linha significa um volume: A = 30 µL; B = 40 µL; C = 50 µL; D = 60 µL e E = vazia.	45
Figura 24. Absorbância em função da distância da microplaca e a câmera do <i>smartphone</i> . CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0 no canal <i>Green</i>	45
Figura 25. Absorbância em função dos canais do sistema RGB e <i>Grayscale</i> . CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0.....	46
Figura 26. Absorbância em função da luminosidade do LED. Quanto maior o número, mais intensidade o LED possui. CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0 no canal <i>Green</i>	47
Figura 27. Absorbância obtida para diferentes <i>smartphones</i> . A = Samsung Galaxy S10 e B = Samsung Galaxy A50. CBB na concentração de 10 mg L ⁻¹ em pH 5,0 no canal <i>Green</i>	48
Figura 28. Curva de calibração do CBB para o UV-Vis (A) e para o método de análise de imagem digital (B).	49
Figura 29. Porcentagem de remoção de CBB por CAT em função do pH da solução. Condições experimentais: massa de CAT= 100 mg (100-200 mesh); concentração inicial de CBB (C ₀)=10 mg L ⁻¹ e tempo de agitação (t)= 15 min a 150 rpm.	51
Figura 31. Porcentagem de adsorção em função da massa do adsorvente. Condições experimentais: granulometria entre 100-200 mesh; C ₀ =10 mg L ⁻¹ e t = 15 min a 150 rpm.	52
Figura 30. Porcentagem de remoção de CBB em função do diâmetro em mesh de CAT. Condições experimentais: C ₀ =10 mg L ⁻¹ , t = 15 min a 150 rpm e massa de CAT = 200 mg.	53

Figura 32. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich.....	57
Figura 33. Modelo cinético de Weber e Morris.	58
Figura 34. Modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips.....	61
Figura 35. Formato da variação dos pulsos da onda quadrada (A) e corrente de pico relacionado a espécie (B).....	71
Figura 36. Tipos de transporte de massa das espécies da solução para o eletrodo.....	73
Figura 37. Célula eletroquímica. A e B são a parte superior da célula, A é a vista de cima e B a vista da parte de baixo, enquanto C é a base que encaixa com os imãs da parte B.	76
Figura 38. Esquema da célula eletroquímica impressa em ABS.....	77
Figura 39. Sistema de agitação do método.....	77
Figura 40. Base impressa em ABS (A) e eletrodo revestido com compósito de CAT1-G-ABS (B).....	79
Figura 41. Eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e o frasco modificado com KCl para armazenar o eletrodo de referência.....	79
Figura 42. Potenciostato Ivium PocketSTAT.....	80
Figura 43. A é a célula eletroquímica e B é a célula eletroquímica com o agitador.	81
Figura 44. Localização da área de coleta da amostra (M1) no córrego Mumbuca.	83
Figura 45. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} na presença de diferentes eletrólitos de suporte (Ac, BR e F). Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 24,0 μ mol L ⁻¹	85
Figura 46. Intensidade da corrente de pico para diferentes eletrólitos Ac, BR e F.	86
Figura 47. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com os valores de pH estudados para a solução de Ac. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 24,0 μ mol L ⁻¹	87
Figura 48. . Intensidade da corrente de pico com a modificação do pH do tampão Ac.	87
Figura 49. Distribuição das espécies de chumbo em função do pH.	88
Figura 50. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} na presença de diferentes porcentagens de CAT nos eletrodos. Condições experimentais: potencial de	

eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	89
Figura 51. Intensidade da corrente de pico para os eletrodos.	89
Figura 52. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} em diferentes amplitudes de pulso de onda quadrada. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	90
Figura 53. Intensidade da corrente de pico para as diferentes amplitudes.	91
Figura 54. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} em diferentes frequências de pulso. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	92
Figura 55. Intensidade da corrente de pico para as diferentes frequências de pulso.....	92
Figura 56. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com a variação do incremento de potencial. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	93
Figura 57. Intensidade da corrente de pico para o incremento de potencial.	94
Figura 58. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com diferentes tempos de eletrodeposição. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	95
Figura 59. Intensidade da corrente de pico para os diferentes tempos de eletrodeposição.	95
Figura 60. Voltamogramas por onda quadrada da curva de calibração para o Pb^{2+} pelo método de padrão externo. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 120 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte:	

tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	97
Figura 61. Curva de calibração do Pb^{2+} pelo método de padrão externo.	97
Figura 62. Voltamogramas por onda quadrada da curva de calibração para o Pb^{2+} pelo método de adição de padrão. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 120 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	98
Figura 63. Curva de calibração do Pb^{2+} pelo método de adição de padrão.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Categorização dos corantes quanto a seus grupos cromóforos.....	6
Tabela 2. Comprimento de onda absorvido de substâncias e cor observada pelo olho humano.	14
Tabela 3. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes em cada ponto obtido por EDS.....	35
Tabela 4. Otimização do método de análise de imagem digital.	49
Tabela 5. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.	58
Tabela 6. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.....	62
Tabela 7. Comparação da capacidade máxima de adsorção com a literatura.....	63
Tabela 8. Fator de interferência do estudo de seletividade.....	64
Tabela 9. Condições avaliadas para a otimização e valores otimizados para a determinação de Pb^{2+} por técnica de SWVASV.	96
Tabela 10. Repetibilidade para o Pb^{2+}	100

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica
CAT	Caco de Telha
CBB	Azul Brilhante de Coomassie G-250
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Voltametria Cíclica
DPV	Voltametria por Pulso Diferencial
DRX	Espectrometria de Difração de Raios-X
E	Potencial
EDS	Espectrômetria de Raios-X por Dispersão em Energia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
i_p	Corrente de pico
IV	Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH_{PCZ}	pH do Ponto de Carga Zero
PLA	<i>Poly-Lactic Acid</i>
PV	Voltametria de Pulso
q_e	Capacidade de Adsorção
q_{max}	Capacidade Máxima de Adsorção
R^2	Coefficiente de Determinação
RGB	<i>Red, Green e Blue</i> , Sistema De Cores
SQWASV	Voltametria de Onda Quadrada por Redissolução Anódica
SWV	Voltametria de Onda Quadrada
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volts
χ^2	Chi-Quadrado

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: CACO DE TELHA APLICADO NA REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTE AMBIENTAL: REMOÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE DE COOMASSIE G-250.....	4
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 CORANTES	4
1.2 TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES	8
1.3 ADSORÇÃO	9
1.4 RESÍDUOS DE CERÂMICA VERMELHA	11
1.5 TÉCNICAS COLORIMÉTRICAS.....	12
1.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	13
1.7 IMAGENS DIGITAIS COMO FERRAMENTA ANALÍTICA	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 GERAIS.....	19
2.2 ESPECÍFICOS	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1 REAGENTES QUÍMICOS E SOLUÇÕES.....	20
3.2 MATERIAL ADSORVENTE	20
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE E DO CORANTE ..	21
3.3.1 Estudo do pH do ponto de carga zero do CAT.....	21
3.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva por Raio X do CAT	21
3.3.3 Análise Cristalográfica por Difractometria de Raios X do CAT	22
3.3.4 Análise por Espectroscopia de Infravermelho.....	22
3.3.5 Influência do pH no espectro do CBB.....	22
3.4 CÂMARA DE CAPTURA PARA A ANÁLISE DE IMAGEM DIGITAL	23
3.5 OTIMIZAÇÃO DA CÂMARA DE CAPTURA DE IMAGEM DIGITAL	25
3.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL BRILHANTE DE COOMASSIE G-250.....	27
3.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO	27

3.7.1 Efeito do pH do meio	27
3.7.2 Efeito da massa do adsorvente.....	28
3.7.3 Efeito da granulometria do adsorvente	28
3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	28
3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
3.10 FIGURA DE MÉRITO	29
3.10.1 Limite de detecção e limite de quantificação	29
3.11 ESTUDO DE INTERFERENTES	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAT E DO CBB	31
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com dispersão em energia de raios X	31
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	35
4.1.3 Difractometria de raios X.....	38
4.1.4 pH do ponto de carga zero.....	39
4.1.5 Influência do pH no espectro do corante	40
4.2 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE CAPTURA DE IMAGEM DIGITAL	44
4.2.1 Volume da gota nas zonas de detecção	44
4.2.2 Distância da placa em relação à câmera	45
4.2.3 Canal RGB e Grayscale.....	46
4.2.4 Intensidade do LED.....	47
4.2.5 Melhor região para leitura	47
4.2.6 Smartphones diferentes para a captura da imagem	48
4.3 CURVAS ANALÍTICAS	49
4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO.....	50
4.4.1 Efeito do pH do meio	50
4.4.2 Efeito da massa do adsorvente.....	51
4.4.3 Granulometria do adsorvente CAT	52
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	53
4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	60
4.7 SELETIVIDADE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	63
5 CONCLUSÃO.....	65

CAPÍTULO 2 : CACO DE TELHA COMO MODIFICADOR EM ELETRODO DE GRAFITE/ABS PARA A DETERMINAÇÃO DE Pb²⁺	67
--	-----------

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	67
1.1 CHUMBO.....	67
1.2 LEGISLAÇÃO	68
1.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS.....	69
1.3.1 Voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.....	70
1.3.2 Modificações com impressora 3D e filamentos termoplásticos	72
2 OBJETIVOS	74
2.1 GERAIS.....	74
2.2 ESPECÍFICOS	74
3 MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1 REAGENTES QUÍMICOS E SOLUÇÕES.....	75
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.2.1 Célula eletroquímica e dispositivos utilizados	75
3.3 PREPARO DO ELETRODO MODIFICADO	78
3.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	81
3.4.1 Otimização da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica e tempo de eletrodeposição para a determinação de íons Pb^{2+}	82
3.5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Pb^{2+} E EFEITO MATRIZ.....	82
3.6 FIGURAS DE MÉRITO	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	85
4.1.1 Influência do eletrólito na detecção do Pb^{2+}	85
4.1.2 Influência do pH do eletrólito suporte na determinação de Pb^{2+}	86
4.1.3 Influência da porcentagem de CAT no eletrodo de G/ABS	88
4.2 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica e do tempo de eletrodeposição.....	90
4.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Pb^{2+}	96
4.4 FIGURAS DE MÉRITO	99
5 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS	102
ANEXO 1.....	102

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, um importante setor econômico mundial, é também uma das maiores poluidoras de águas. As etapas de colorização, utilizadas em outras indústrias como a de papel e couro, contribuem significativamente para a poluição. Além do impacto econômico, a indústria têxtil e outros setores que utilizam corantes podem ocasionar graves problemas ambientais (HASANBEIGI; PRICE, 2015; MUTHU, 2023).

Anualmente, são produzidos pelo menos 800 mil toneladas de corantes têxteis no mundo, dos quais entre 10 a 15% são perdidos sob a forma de efluentes, decorrentes dos diferentes processos das indústrias têxteis, o que destaca a magnitude do problema (HASSAAN; NEMR, 2017). O Brasil, juntamente com a China, Estados Unidos da América, Índia, Paquistão, Indonésia, Taiwan, Turquia, Bangladesh e Coreia do Sul possuem papel predominante na indústria têxtil mundial (RAJA *et al.*, 2018).

O processo de tintura de tecidos consomem um acentuado volume de água e o descarte inadequado desses corantes são preocupantes e prejudiciais, causando diversos danos ao meio ambiente, contaminando solos, rios, lagos e lençóis freáticos, além de causarem impactos negativos na saúde humana e animal. Alguns corantes podem apresentar toxicidade mesmo em baixas concentrações, e, dado o impacto ambiental e aos riscos à saúde associados, torna-se necessário o tratamento de águas e efluentes contaminados com corantes (ALSUKAIBI, 2022).

Os corantes são classificados com base em suas características químicas, podendo ser sintéticos ou naturais. Entre os variados tipos de corantes comercializados estão os azo, nitro, índigo, antraquinona e trifenilmetano. O Azul Brilhante de Coomassie, um corante trifenilmetano, é amplamente utilizado na coloração de lã e em procedimentos de quantificação biológica, mas seu descarte é perigoso devido à sua natureza não degradável, podendo causar irritação ocular e gastrointestinal em humanos. Em concentrações de 200 mg L⁻¹, é letal para peixes da espécie *Salmo trutta* após 48 horas de exposição (CHEMICALS *et al.*, 2014).

Os tratamentos convencionais propostos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357 e 430 de 2005 e 2011, respectivamente, como a coagulação, sedimentação, floculação e filtração podem não ser suficientes para a remoção dos contaminantes da água. Além dos tratamentos mencionados, não há uma quantidade máxima permitida para corantes em água ou efluentes industriais, em níveis de concentração de mg L⁻¹, apenas recomendam que os corantes devem ser virtualmente

ausentes, ou seja, não devem ser perceptíveis pelo olfato, paladar e visão (CONAMA, 2005, 2011).

Visto que os métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes podem não ser suficientes no tratamento de corantes, é importante que haja a busca por métodos alternativos que apresentem um bom custo-benefício e ajudem a mitigar a contaminação de águas contaminadas. Além disso, é essencial utilizar técnicas capazes de quantificar e monitorar a qualidade da água tratada. O método de adsorção vem sendo empregado para a remoção de corantes em águas, principalmente com o adsorvente de carvão ativado (OKONIEWSKA, 2021; OLIVEIRA CHAVES *et al.*, 2022).

O método de adsorção pode ser um aliado ao tratamento de águas e efluentes contaminados. Este processo tem a capacidade de transferir moléculas ou partículas de um meio líquido ou gasoso para um meio sólido devido a interações químicas e físicas ocorridas na superfície e no interior do adsorvente. A investigação do processo de adsorção de um meio aquoso por um adsorvente sólido em relação à influência do pH, da massa e da granulometria, visa aumentar a remoção do adsorvente (RATHI; KUMAR, 2021). O estudo cinético e de isoterma de adsorção fornecem informações importantes acerca da velocidade e dos mecanismos de adsorção para compreender e otimizar o processo (SAXENA; SHARMA; SAXENA, 2020).

Nesse contexto, os resíduos sólidos descartáveis podem ser reutilizados, contribuindo significativamente para a recuperação ambiental ao reduzir a quantidade de lixo nos aterros. O caco de telha de cerâmica vermelha, que é proveniente do polo industrial de Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil, fornecidos pelo Laboratório de Ensaio Cerâmicos foi utilizado como adsorvente. O Capítulo 1 explora características físico-químicas e as propriedades adsorptivas em relação ao corante Azul Brillante de Coomassie G-250 em meio aquoso, contribuindo para a busca de soluções sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas e a reciclagem do resíduo sólido. Para avaliar a eficiência do processo de adsorção, a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível foi utilizada para a quantificação do corante em meio aquoso. Um método de análise de imagem digital também foi proposto e otimizado para a quantificação do corante em meio aquoso.

Outro contaminante ambiental de extrema preocupação é o chumbo. Na sua forma iônica aquosa (Pb^{2+}), o chumbo é um dos principais causadores de intoxicação em humanos e é considerado um dos contaminantes químicos mais preocupantes de acordo com a Organização Mundial da Saúde. Além disso, o chumbo pode contaminar solos e

sedimentos, persistindo no ambiente devido a sua característica não degradável, podendo contaminar os alimentos consumidos pelos animais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022).

De acordo com a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017, o limite de chumbo em água potável é de 0,01 mg L⁻¹. Concentrações superiores a esse limite são prejudiciais, ocasionando bioacumulação no organismo causando diversas desordens de saúde (BRASIL, 2017). Alguns métodos convencionais de detecção do chumbo ainda são bastante utilizadas por serem bem estabelecidos, como a espectrometria de absorção atômica por chama, no entanto, outras técnicas tem se demonstrado sensibilidades comparáveis e versatilidade, destacando-se as técnicas eletroanalíticas.

Em algumas técnicas eletroanalíticas, como a voltametria de onda quadrada, avalia-se as reações redox, onde um potencial alternado é aplicado ao eletrodo de trabalho, e a corrente resultante é medida. Essa técnica é eficaz na identificação e quantificação de íons metálicos devido à sua alta sensibilidade. Entre as vantagens estão a rapidez e a sensibilidade, além de poder diferenciar entre espécies metálicas diferentes. A técnica de redissolução anódica pode aumentar ainda mais a sensibilidade das análises da voltametria de onda quadrada em duas etapas principais, a deposição, que é realizada com a aplicação de um potencial anódico e a redissolução anódica, em que o metal é oxidado e volta para a solução (SILVA *et al.*, 2021a, 2021b).

Além da aplicação do tratamento de adsorção para o corante, no Capítulo 2, o caco de telha foi explorado no desenvolvimento de eletrodo modificado de grafite e acrilonitrila butadieno estireno, um filamento termoplástico de impressora em três dimensões, para a detecção de chumbo em meio aquoso pela técnica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica, demonstrando a versatilidade e potencial de aplicação deste material em diferentes contextos analíticos e ambientais.

CAPÍTULO 1: CACO DE TELHA APLICADO NA REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTE AMBIENTAL: REMOÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE DE COOMASSIE G-250

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CORANTES

Corantes podem ser definidos como substâncias que conferem cor a um substrato. São compostos químicos que demonstram cor ao incidir uma luz primária branca. Cada cor do corante possui um comprimento de onda específico no comprimento de onda visível, entre 400 e 700 nm, que determina sua energia e comportamento. Quando a luz branca incide sobre o corante, parte da luz é absorvida pelas moléculas do corante, enquanto outra parte é refletida (GARRA *et al.*, 2020). A luz absorvida corresponde às cores que o corante "bloqueia", enquanto a luz refletida revela a cor visível. Dependendo de sua origem, os corantes são utilizados principalmente por indústrias de tecidos, papel e couro (MOUHTADY *et al.*, 2022).

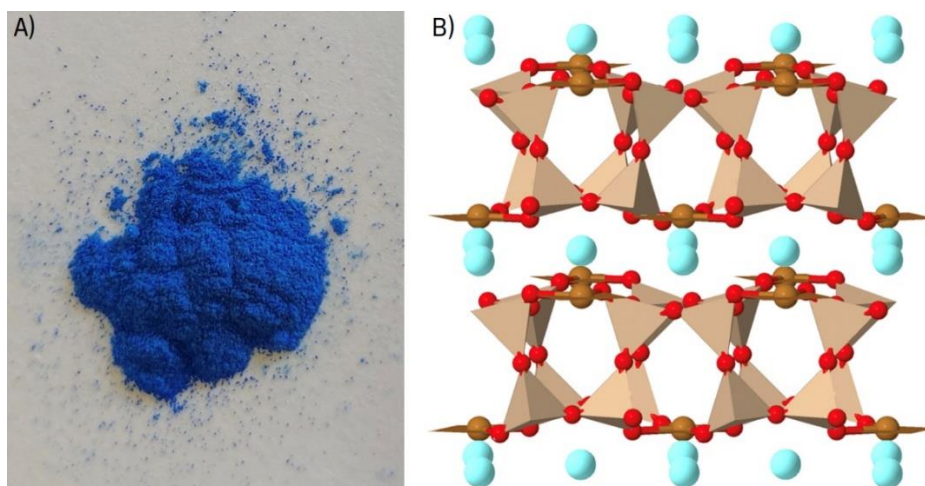
Os corantes podem ser obtidos de fontes naturais, oriundos de fontes vegetais, animais, microrganismos e minerais. Alguns são utilizados desde a pré-história como em pinturas rupestres, que sobreviveram ao tempo por estarem protegidas das intempéries, geralmente em cavernas. Eram retirados de minerais como o ocre de terras ricas em óxidos de ferro, conferindo cores como o amarelo e o vermelho, e de giz natural como a caulinita e o carvão vegetal gerando as cores entre branco, cinza e preto. Esses materiais eram misturados geralmente com algum líquido base, como água, sangue e gema de ovo para a criação das tintas (IQBAL; ANSARI, 2021; SLAMA *et al.*, 2021).

Atualmente, os corantes naturais à base de plantas são os mais comuns em alimentos, sendo alguns ricos em substâncias como os carotenoides. No entanto, o uso da cochonilha, um inseto da espécie *Dactylopius coccus*, ainda é frequente para a coloração avermelhada de produtos alimentícios industriais. Por outro lado, a utilização de corantes naturais em tecidos não fornece uma coloração duradoura, o que faz com que os corantes sintéticos sejam preferidos como substitutos (DEVEOGLU, 2020; RÁPÓ; TONK, 2021).

Os corantes sintéticos são obtidos de processos que envolvem alguma alteração química que forneça uma estrutura química mais resistente a degradação por exposição ao sol e quimicamente estável ao ligar-se ao substrato, como o tecido (PERIYASAMY;

MILITKY, 2020). Historicamente, a primeira utilização de corante sintético conhecida remonta a cerca de 4.000 anos, no Egito Antigo, onde o calcário era moído com algum mineral de cobre, azurita ou malaquita. Ao ser aquecido a altas temperaturas, essa mistura resultava em um azul opaco que, após ser triturado e misturado com um agente espessante, formava o corante azul egípcio. O corante azul egípcio foi a principal fonte da cor azul e sua síntese foi redescoberta apenas no século XIX e XX, quando análises por difração de raios X revelaram a composição de tetra silicato de cálcio e cobre, como mostra a Figura 1 (NOLASCO, 2023).

Figura 1. Pigmento de azul egípcio (A) e sua estrutura, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (B). As representações são: em castanho escuro são os íons de Cu^{2+} , em castanho claro são os tetraedros SiO_4^{4-} , em vermelho são os átomos de oxigênio e em azul claro são os íons de Ca^{2+} .



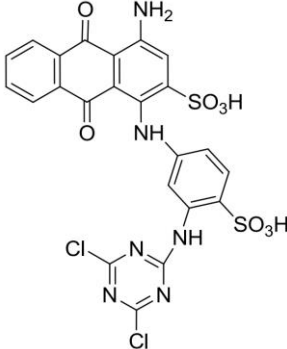
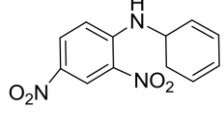
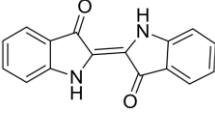
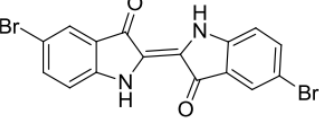
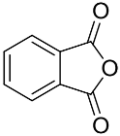
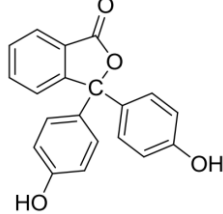
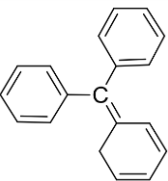
Fonte: Nolasco, 2023.

A absorção de cores em corantes minerais ocorre devido a transições eletrônicas em átomos ou íons, induzidas pela absorção de radiação. Essa absorção de cores depende do tipo de interação eletrônica que ocorre entre os íons e a radiação, como transferência de carga, transição de ligantes de campo e transições d-d (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Por outro lado, em corantes sintéticos orgânicos, os grupos cromóforos devem estar ligados a grupos auxocromos em sua estrutura molecular. Os grupos cromóforos são responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética que confere a coloração ao corante, enquanto os grupos auxocromos influenciam a profundidade da cor e o comprimento de onda da absorção. Quanto mais profunda a coloração, mais saturada é a cor e por esse motivo os corantes possuem variadas colorações (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020).

Os corantes podem ser categorizados em vários grupos, diferenciando-os por sua estrutura química e aplicação. Destacam-se os corantes quanto a seus grupos cromóforos, como os corantes azo ou azoicos, nitro, antraquinona, ftaleína, trifenilmetanos, nitrados, entre outros (HEMASHENPAGAM; SELVAJEYANTHI, 2023). A Tabela 1 classifica alguns corantes de acordo com os grupos cromóforos.

Tabela 1. Categorização dos corantes quanto a seus grupos cromóforos.

Classificação	Grupo cromóforo	Exemplo
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	 <p>Vermelho Ácido 337</p>
Nitro	$-\text{N}(\text{O})_2$	 <p>Amarelo Dispersivo 14</p>
Índigo		 <p>C.I. Vat Blue 35</p>
Ftaleína		 <p>Fenolftaleína</p>
Trifenilmetano		<p>Azul brilhante de coomassie G-250 (Figura 2)</p>

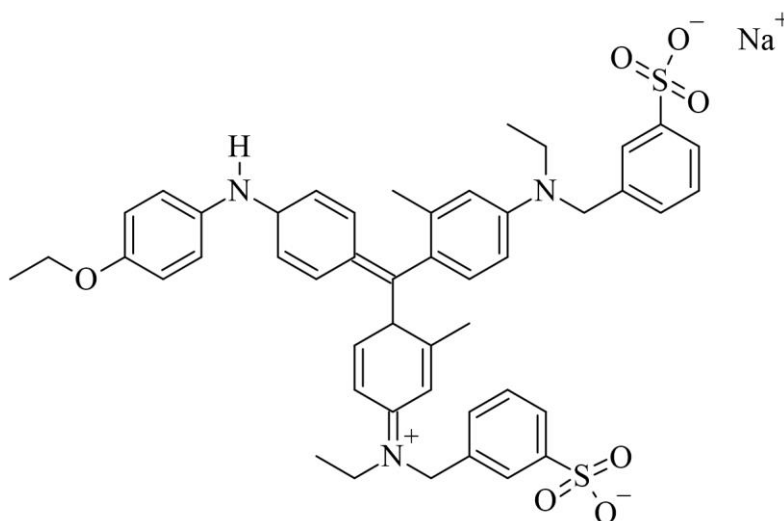
Fonte: Said, 2020 (adaptado pelo Autor).

Embora os corantes sejam frequentemente utilizados para fins estéticos devido à crescente demanda mundial, eles também têm aplicações tecnológicas significativas. Na medicina, por exemplo, são empregados em diagnósticos, cirurgias e terapias, além de serem utilizados em outras áreas em sensores para detecção de poluentes, gases e

substâncias, bem como em células solares, entre outros usos (KHATTAB; ABDELRAHMAN; REHAN, 2020).

Um exemplo de corante que é utilizado em mais de uma função é corante Azul Brillhante de Coomassie G-250 (CBB – do inglês *Coomassie Brilliant Blue*), um corante sintético do tipo trifenilmetano. O CBB possui fórmula molecular $C_{47}H_{48}N_3NaO_7S_2$ (sal de sódio) e massa molar de $854,04 \text{ g mol}^{-1}$. Ele é amplamente utilizado em bioquímica e biologia molecular com métodos precisos e sensíveis para a detecção e quantificação de proteínas, além da utilização como corante têxtil industrial na coloração de lã (GRINTZALIS; GEORGIU; SCHNEIDER, 2015; MUNCK *et al.*, 2018). A estrutura química do CBB é representada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química do Azul Brillhante de Coomassie G-250.



Fonte: Autor.

É importante ressaltar que o uso e o descarte indevido do CBB pode apresentar propriedades potencialmente carcinogênicas, mutagênicas, teratogênicas e tóxicas para o trato respiratório quando inaladas a partir do pó por manuseio sem cuidados (SUN *et al.*, 2020).

A utilização industrial de corantes para fins estéticos, com a aplicação em indústrias de papel, têxteis e de couro, geram resíduos em efluentes líquidos que podem ser liberados diretamente sobre os leitos de rios, contaminando ecossistemas aquáticos, que acarretam em sérios impactos ambientais. A presença de corantes nos rios pode prejudicar a fotossíntese de plantas e algas, bloqueando a incidência de luz e, por conseguinte, comprometendo a produção de oxigênio, essencial para a vida aquática.

Além disso, os corantes podem representar riscos potenciais à saúde humana (ARDILA-LEAL *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2019).

A alta periculosidade de corantes também está relacionada a baixa taxa de degradabilidade (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Por consequência, é fundamental a aplicação de métodos que são capazes de tratar águas e efluentes para diminuir os impactos ambientais causados por esse poluente. Nesse contexto, o corante CBB foi selecionado para dar sequência ao trabalho devido à sua ampla utilização e aos potenciais riscos associados ao seu uso e descarte inadequados.

1.2 TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) possui algumas medidas para evitar a contaminação por corantes em águas doces. A Resolução CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005, não permite a presença de corantes de fontes antrópicas que não possam passar por um tratamento de coagulação, sedimentação e filtração convencionais, e, embora não estabeleça um limite máximo em termos de concentração, os corantes devem ser virtualmente ausentes (CONAMA, 2005). A Resolução CONAMA N°430, de 13 de maio de 2011, que complementa a resolução de N° 357, dispõe sobre o lançamento de efluentes sobre corpos de água, impondo condições, parâmetros, padrões e diretrizes, mas, não menciona sobre corantes sobre a forma de efluentes (CONAMA, 2011).

Durante o processo de tintura industrial, a água é utilizada para a limpeza do substrato e para lavá-los ao longo da produção, retirando excessos, o que acaba por gerar ainda mais resíduos líquidos, além de formar compostos de grande variedade química, como variedades em composição, grupos funcionais, tamanho e complexidade molecular, tornando um desafio ambiental. Alguns corantes podem ser difíceis de degradação, visto que são sintetizados para ter uma adesão e duração maiores, além de serem resistentes à degradação por exposição ao sol, o que os torna ainda mais difíceis de serem tratados (SLAMA *et al.*, 2021).

A remediação ambiental desses poluentes exige métodos eficazes de tratamento de efluentes, como métodos físicos de filtração e decantação, químicos de precipitação e de coagulação e biológicos, como a decomposição enzimática e microbiológica (ALVES *et al.*, 2019).

Algumas técnicas alternativas têm se mostrado promissoras para o tratamento de água para a remoção ou degradação do CBB em água, como a adsorção por biocarvão ativado, nanotubos de carbono (biodegradação), composto magnético quitosana-grafeno e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (ABBAS *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2016; KENAWY *et al.*, 2021; ROZI; SAUFI; RASHIDI, 2023).

A técnica de adsorção vem sendo amplamente utilizada devido a seu poder de remoção e sua eficácia frente a vários tipos de contaminantes ambientais.

1.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa que tem relação com a capacidade de certos sólidos de concentrar e separar substâncias em uma fase de alta concentração (adsorvato), em uma superfície sólida de baixa concentração (adsorvente). Este processo pode ser classificado em dois tipos: a quimissorção e a fisisorção, correspondendo à adsorção química e física, respectivamente.

Esse processo pode ser governado por meio de interações iônicas, ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de van der Waals, entre outras. Pode ocorrer por um movimento de partículas do meio mais concentrado para o menos concentrado por um movimento das partículas no meio do processo (DUTTA *et al.*, 2021; JAWAD *et al.*, 2018). A Figura 3 demonstra uma esquematização dos processos que podem estar envolvidos na adsorção.

Figura 3. Esquema do processo e mecanismo de adsorção.



Fonte: DUTTA *et al.*, 2021 (adaptado pelo Autor).

A difusão externa é o transporte de moléculas do adsorvato através de uma camada limite ao redor das partículas adsorventes, também chamada de difusão de filme líquido. A difusão interna refere-se ao movimento das moléculas de adsorvato no interior dos poros do adsorvente. O processo de difusão frequentemente desempenha um papel determinante na velocidade de adsorção, e o estudo da cinética de adsorção ajuda na compreensão desses processos para prever e compreender melhor como as moléculas interagem e se unem à superfície do adsorvente ao longo do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Além do processo de difusão, a cinética de adsorção considera outros processos importantes, como reações químicas que podem alterar a natureza cinética da adsorção. Também é possível que a cinética da adsorção seja influenciada por uma formação de uma camada limite, formando uma barreira de transporte, impedindo o transporte de moléculas para o adsorvente. Além disso, outros processos como afinidade química e as propriedades da natureza do adsorvente podem influenciar e alterar a afinidade do adsorvato. O estudo do equilíbrio de adsorção por meio da isoterma de adsorção proporciona uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de adsorção envolvidos, pois estabelece a relação entre a capacidade de adsorção e a concentração do adsorvato na fase líquida, permitindo avaliar como a adsorção se comporta em diferentes concentrações. Existem vários modelos de isotermas que podem descrever o mecanismo de adsorção envolvido, como o modelo de Langmuir, Freundlich e Sips (MUSAH *et al.*, 2022; WANG; GUO, 2020).

O entendimento da cinética de adsorção e da isoterma de adsorção é importante para avaliar a adsorção para a remoção de contaminantes de efluentes e águas contaminadas. Além disso, diversos materiais podem ser utilizados para o processo de adsorção, inclusive materiais que são descartáveis, dando um destino para um resíduo e promovendo uma sustentabilidade circular, ajudando na descontaminação ambiental, configurando uma solução eficiente e de baixo custo para o tratamento dessas contaminações emergentes. Descartes industriais, inclusive das indústrias da construção civil, podem ser utilizados para a aplicação em métodos de adsorção. (EDET; IFELEBUEGU, 2020).

1.4 RESÍDUOS DE CERÂMICA VERMELHA

A indústria da cerâmica vermelha produz diversos materiais, como tijolos, telhas, vasos e utensílios domésticos a partir de sua matéria prima, a argila, que é queimada em temperaturas elevadas, chegando a temperaturas maiores que 1.100 °C, sofrendo transformações de caráter físico-químico na fase mineral formada de maneira irreversível (SCHACKOW; CORREIA; EFFTING, 2020).

Embora seja um setor de extrema importância e que possui considerável atenção às questões ambientais relacionadas ao seu processo produtivo, é necessário enfatizar que necessita de medidas de recuperação de áreas devido às atividades de extração de argila. As atividades de mineração contribuem significativamente para danos ambientais (DE; GRIGOLETTI, 2001). A extração de matérias-primas, como os materiais argilominerais, ingrediente principal da cerâmica, resultam em consideráveis impactos, incluindo emissão de poeira e gases que afetam a qualidade do ar, erosão e compactação do solo, assoreamento dos cursos d'água e desmatamento local. Esses efeitos acabam por alterar a paisagem e impactar a fauna e a flora do ambiente (FLÁVIO; PRADO; CLAROS, 2021).

Argilominerais são constituídos por filossilicatos (silicatos que formam lâminas) de alumínio hidratados como o caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), caracterizados por filas bidimensionais de tetraedros de SiO_4 ou octaedros de AlO_4 (BREUER, 2012). A alteração térmica da argila promove a remoção da água presente e facilita o processo de sinterização. Durante a sinterização, os grãos da argila se unem ao serem aquecidos até uma temperatura próxima ao ponto de fusão, permitindo que reações químicas ocorram. Essas reações resultam na formação de novos compostos, consolidando os grãos em uma camada sólida e densa. Nessa etapa do processo, por exemplo, o caulim é transformado em metacaulim anidro, que é constituído dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de silício (SiO_2), que posteriormente torna-se mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que é a fase onde há a formação da cerâmica (BRITO *et al.*, 2023; MONTEIRO, 2004). Na cerâmica vermelha, o ferro está presente em uma concentração maior, resultando a coloração vermelho-tijolo do produto final.

A indústria de construção civil consome aproximadamente 40% de todos os recursos minerais, resultando em uma produção anual de resíduos de construção e demolição, que incluem concreto e cerâmicas (telhas, blocos), que supera 70 milhões de toneladas apenas no Brasil, onde são reaproveitados apenas 6,14% desse montante, com

o restante dispostos em pilhas em locais inapropriados ou aterros (FERREIRA *et al.*, 2019; MACEDO *et al.*, 2008; MEDEIROS, 2012).

Resíduos de cerâmica vermelha (CAT) têm sido estudados em relação a capacidades de adsorção na remoção de vários contaminantes de soluções aquosas. Os mecanismos de adsorção e dessorção de fosfato em resíduos de cerâmica vermelha foram investigados e descobriu-se que o processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem para resíduos de cerâmica vermelha não modificados e resíduos pré-ativados química e termoquimicamente (CABRAL, 2019). Os resíduos de tijolos vermelhos incorporados com óxidos de ferro (goethita e hematita) mostraram maior capacidade de adsorção de diclofenaco, com o efeito da hematita sendo melhor do que a goethita (ZHANG *et al.*, 2018). O pó de tijolo usado foi avaliado como um potencial adsorvente para contaminantes catiônicos e aniônicos e mostrou-se eficaz na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e U^{6+} , enquanto Cs^+ , Cr^{6+} e As^{3+} quase não mostraram adsorção (DOUSOVA *et al.*, 2016).

O resíduo de CAT é utilizado neste capítulo para a investigação de suas capacidades adsorptivas na adsorção de CBB. Além da adsorção, técnicas analíticas são necessárias para identificar e quantificar os corantes presentes em uma amostra, dentre as mais utilizadas estão as técnicas colorimétricas.

1.5 TÉCNICAS COLORIMÉTRICAS

A percepção de luz e cores são respostas de células fotossensíveis presentes na retina do olho humano, conhecidas como cones, e a intensidade de luminosidade são percebidas pelos bastonetes. Na tricromancia, é a capacidade dos animais perceberem três tonalidades de cores. Os cones são os responsáveis pela percepção em três tonalidades de comprimento de onda longo, médio e curto, que são traduzidos como o vermelho, verde e azul, respectivamente, que correspondem à uma faixa do espectro eletromagnético visível que vai de aproximadamente 400 até 700 nm.

A intensidade e as diferentes tonalidades são percebidas de acordo com a percepção em conjunto dos bastonetes e dos cones, portanto, cada ser observará de acordo com sua subjetividade. Pessoas com uma condição chamada de dautonismo possuem dificuldades em percepção de cores devido a alterações dos cones da retina, que podem variar de intensidade e de percepção do comprimento de onda para cada indivíduo (SILVA; ALVES, 2021).

Os métodos colorimétricos são técnicas analíticas utilizadas para determinar a concentração de substâncias com base nas cores produzidas ou alteradas por uma reação química. A espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é amplamente reconhecida e aplicada em análises colorimétricas, oferecendo resultados precisos e confiáveis. Embora os espectrofotômetros UV-Vis convencionais não sejam portáteis, métodos colorimétricos simples podem ser desenvolvidos com dispositivos de menor custo e portáteis, permitindo monitoramento contínuo e em campo, o que pode ser uma vantagem significativa em diversas aplicações. (FARSHCHI *et al.*, 2021; UMAPATHI *et al.*, 2021).

1.6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

As técnicas espectrofotométricas são ferramentas analíticas fundamentais para a medição quantitativa de substâncias em amostras. Elas se baseiam na interação da luz com a matéria em determinadas regiões do espectro eletromagnético, como a região do UV-Vis para obter valores para a quantificação de substâncias e a região do infravermelho (IV) para a verificação de outras análises. Essas técnicas espectrofotométricas são versáteis e podem ser úteis nas mais diversas áreas, como a química, bioquímica, meio ambiente e na indústria. Embora sejam bem estabelecidas, elas exigem manutenção regular para garantir a precisão dos resultados, além de representarem um investimento significativo (FIRDAUS *et al.*, 2023; SAHU *et al.*, 2020).

A espectrofotometria UV-Vis, especificamente, é comumente utilizada para a quantificação de substâncias como corantes e baseia-se na interação da radiação na região do ultravioleta-visível com grupos específicos de moléculas denominados de grupos cromóforos, que podem absorver a radiação em determinadas faixas do espectro eletromagnético (AKASH; REHMAN, 2020).

A absorção de radiação eletromagnética pelos grupos cromóforos absorvem um tipo de comprimento de onda específico, fazendo com que a cor observada seja a cor complementar a absorvida, como mostra a Tabela 2 (SAHA *et al.*, 2021).

Tabela 2. Comprimento de onda absorvido de substâncias e cor observada pelo olho humano.

λ absorvido (nm)	Cor absorvida aproximada	Cor observada
>700	Infravermelho	Não observável
700 – 635	Vermelho	Verde
635-590	Laranja	Azul
590-560	Amarelo	Violeta
560-520	Verde	Vermelho
520-490	Ciano	Vermelho-alaranjado
490-450	Azul	Laranja
450-400	Violeta	Amarelo
<400	Ultravioleta	Não observável

Fonte: Pridmore, 2011.

A absorbância obtida durante a análise no espectrofotômetro UV-Vis, conforme definida na Equação 1, é uma medida que indica a quantidade de luz retida por uma substância. O equipamento emite luz monocromática e colimada, que atravessa a amostra. A transmitância, medida como a razão entre a potência do feixe inicial (P_0) e a potência detectada após atravessar a substância (P), é então convertida em absorbância por meio de uma relação logarítmica (SKOOG *et al.*, 2014).

$$A = -\log\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: A é a absorbância;

P_0 é a potência inicial aplicada à solução; e

P é a potência do feixe que atravessou a solução detectada.

A absorbância pode ser obtida e posteriormente convertida em termos de concentração com a aplicação da Lei de Lambert-Beer, conforme descrito na Equação 2, que é fundamental para a quantificação na espectrofotometria UV-Vis. De acordo com essa lei, a quantidade de grupos cromóforos que interagem com a radiação é proporcional à concentração e ao caminho óptico. Embora a Lei de Lambert-Beer seja uma ferramenta útil para a quantificação de substâncias, é importante considerar que alguns fatores podem levar a desvios, exigindo cuidados adicionais para garantir a precisão das análises realizadas (LIMA, 2013).

$$A = \epsilon b C \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: A é a absorbância da solução;

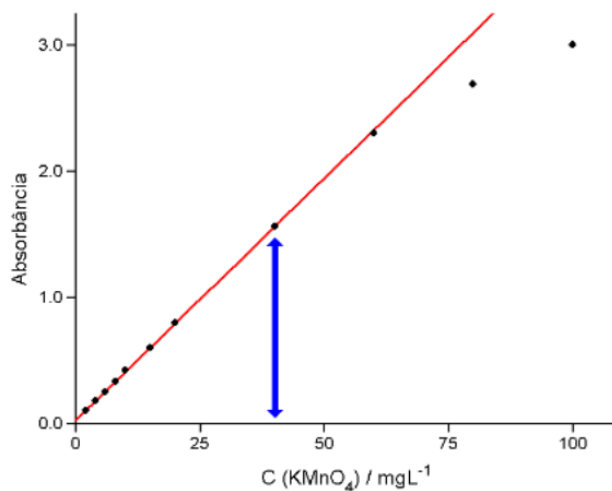
ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) é o coeficiente de absorvidade molar;

b (cm) é o percurso óptico da amostra; e

C (mg L^{-1}) é a concentração do soluto em solução.

Algumas ressalvas devem ser consideradas ao utilizar a Lei de Lambert-Beer para evitar desvios, como demonstrado graficamente na Figura 4. A primeira delas é a utilização de altas concentrações, que podem ultrapassar o limite de linearidade observado durante as medições, pois concentrações elevadas podem induzir a efeitos de dispersão da luz devido a interações intermoleculares ou turvação da solução. Outro desvio a ser evitado refere-se à homogeneidade da solução; a presença de partículas suspensas ou precipitados pode causar dispersão indesejada da radiação, afetando a precisão das medições. A radiação emitida pelo espectrofotômetro deve ser monocromática e colimada (paralela), e o comprimento de onda selecionado deve corresponder ao máximo de absorção do analito, para garantir a maior sensibilidade e precisão possível (MAMOUEI *et al.*, 2021; SKOOG *et al.*, 2014).

Figura 4. Curva de absorbância em função da concentração crescente para solução de permanganato de potássio (KMnO_4). A seta azul representa o limite da linearidade, enquanto a linha vermelha representa a faixa linear sem o desvio da Lei de Lambert-Beer.



Fonte: AUGUSTO; ANDRADE; CUSTODIO, 2018.

Além dos desvios prescritos, o efeito de dispersão de luz por partículas ou irregularidades pode afetar a acurácia nas análises (OSHINA; SPIGULIS, 2021) (HUANG; WANG, 2022). Ademais, a frequente manutenção do espectrofotômetro UV-Vis é essencial para garantir a exatidão e a precisão das medições. Essa manutenção inclui a calibração regular do equipamento, a limpeza das cubetas, a verificação e substituição das lâmpadas, o monitoramento de ruído e estabilidade dos componentes eletrônicos, bem

como a checagem e limpeza dos componentes ópticos, como espelhos e lentes. Embora a espectrofotometria UV-Vis seja uma técnica robusta e amplamente utilizada, a precisão das análises depende do cumprimento rigoroso dessas práticas de manutenção (SHARD; SCHOFIELD; MINELLI, 2020).

Considerando isso, outras técnicas e metodologias podem ser estudadas para a aplicação em quantificação em processos mais versáteis e com bom custo-benefício, como as técnicas e ferramentas de análise de imagem digital.

1.7 IMAGENS DIGITAIS COMO FERRAMENTA ANALÍTICA

Além da técnica espectrofotométrica, outras técnicas como as técnicas colorimétricas de análise por imagem digital vêm se destacando ao longo dos anos, permitido pelo avanço da tecnologia e o fácil acesso à dispositivos digitais, como smartphones e computadores (OLIVEIRA, 2022).

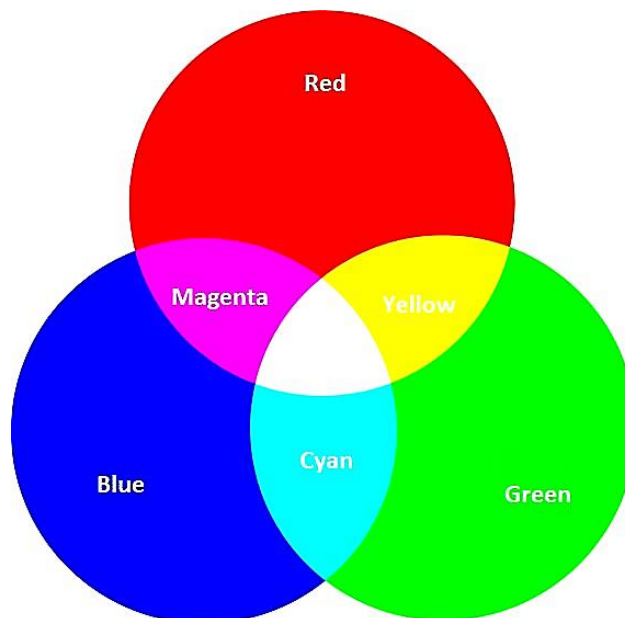
Imagens digitais são representações visuais que carregam informações que podem ser tratadas e transformadas em outros tipos de informações. A menor parte de uma imagem é o pixel, que é representado por um ponto da matriz bidimensional que a imagem possui. Na etapa de análise de imagem digital, cada pixel carrega informações das três cores do sistema aditivo RGB (vermelho, verde e azul, do inglês *red, green e blue*), essa informação pode ser transcrita em informações quantitativas (GAHM *et al.*, 2021; LORENZONI *et al.*, 2007; PESSOA *et al.*, 2017).

Geralmente o método colorimétrico de análise digital utiliza uma câmera, scanner, webcam ou a câmera de *smartphones* que tornam possível a obtenção dessas imagens que podem ser exportadas e gerar uma resposta analítica eletrônica baseadas em sistemas de cores bem estabelecidos, como a matriz RGB e G (cinza, do inglês *Gray*). Outros sistemas de cores também são utilizados, como a Matiz-Saturação-Intensidade (HSI, do inglês *Hue-Saturation-Brightness*) e CMYK (ciano, magenta, amarelo e preto, do inglês *cyan, magenta, yellow e black*) (COSTA *et al.*, 2015; KIWFO *et al.*, 2024).

As cores em imagens digitais são representadas por uma combinação de três cores para cada pixel, semelhante ao funcionamento dos cones na retina humana. Essas cores são RGB (vermelho, verde e azul), e a intensidade da cor observada está diretamente relacionada à energia fornecida ao pixel. A cor branca no pixel refere-se a máxima intensidade das cores aditivas RGB, Figura 5, enquanto o cinza (G – do inglês *grayscale*)

equivale à metade dessa intensidade e o preto é referente à quando os pixels se apagam (ZOU *et al.*, 2022).

Figura 5. Esquema de luz de cores primárias aditivas. A união de duas cores primárias formam uma cor secundária e a união de três gera a luz branca.



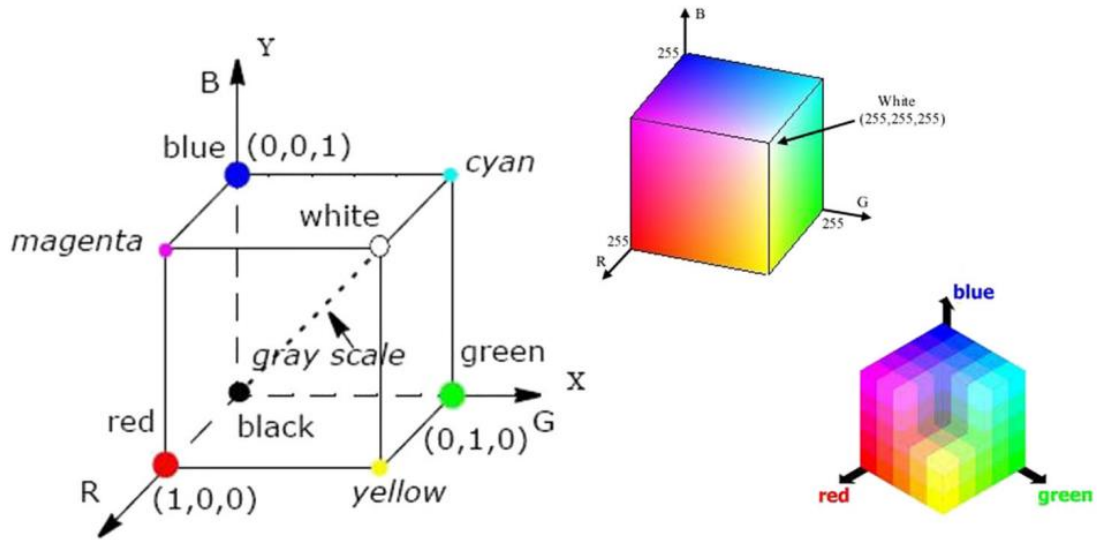
Fonte: Manuel *et al.*, 2016.

Quantitativamente, cada canal R, G e B é definido por valores que variam de 0 a 255. O branco é representado pela combinação máxima de todos os canais, ou seja, (255, 255, 255), enquanto o preto corresponde à ausência de cor, representado por (0, 0, 0). Essa variação de valores em cada canal permite a criação de uma ampla gama de cores, ajustando a intensidade e a combinação das três cores primárias, como demonstra a Figura 6 (BYRNE *et al.*, 2000). Desse modo, as câmeras podem funcionar como um detector, onde a intensidade retida na imagem é diretamente proporcional à concentração do analito (PESSOA *et al.*, 2017).

O sistema de cores RGB pode ser utilizado em uma ampla gama de técnicas analíticas e aplicações. Dentre essas, destaca-se a fabricação de sensores para análise de substâncias coloridas e a colorimetria baseada em imagem digital para análises químicas de antibióticos, agrotóxicos, metais, corantes, poluentes orgânicos, e biomoléculas (FAN *et al.*, 2021; OLIVEIRA, 2022). Além dessas aplicações, ferramentas de análises baseadas em RGB também tem aplicações significativas e em aplicações médicas e forenses, como em testes rápidos e diagnósticos *point-of-care*, entre outras aplicações diversas (SHEN; HAGEN; PAPAUTSKY, 2012; THOMPSON *et al.*, 2021). Essas

aplicações exemplificam a versatilidade e a importância do sistema RGB em aplicações científicas e tecnológicas.

Figura 6. Cubos representando a matriz RGB e a intensidade das cores.



Fonte: Bhatti *et al.*, 2021.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

O presente capítulo tem por objetivo explorar a aplicação dos resíduos do processo de fabricação de telhas, especificamente o caco de telha, como material adsorvente para a remediação de água contaminada com o corante azul brilhante de Coomassie. A eficácia desse material será avaliada utilizando a espectrofotometria UV-Vis e um novo método de análise por imagem digital desenvolvido para a determinação quantitativa do corante.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar a morfologia e a composição elementar do CAT utilizando microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X;
- Analisar os grupos funcionais presentes no CAT e no CBB por espectroscopia na região do infravermelho;
- Determinar a estrutura cristalina do CAT usando difratometria de raios X;
- Desenvolver metodologia de análise por imagem digital e otimizar os parâmetros da câmara de captura de imagens.
- Otimizar as variáveis de adsorção: efeito do pH do meio, efeito da granulometria e efeito da massa do CAT;
- Estudar a cinética de adsorção e isoterma de adsorção; e
- Avaliar a seletividade da adsorção por meio de interferentes na remoção do CBB por CAT.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REAGENTES QUÍMICOS E SOLUÇÕES

Todos os produtos químicos utilizados neste capítulo são de grau analítico. Água ultrapura deionizada (resistividade não inferior a 18,2 M Ω cm a 298 K) de um sistema de purificação de água (Millipore) foi usada em todos os experimentos. O corante Azul Brilhante de Coomassie G-250 da marca Vetec foi adquirido para a realização dos experimentos. Cloreto de potássio (KCl) Sigma-Aldrich 99%, hidróxido de sódio (NaOH) SigmaAldrich 98%, ácido clorídrico (HCl) Synth 36,46 p.m., Sulfato de potássio (K₂SO₄) P.A. Dinâmica, cloreto de sódio (NaCl) P.A. Dinâmica, bicarbonato de sódio (NaHCO₃) P.A. Dinâmica e nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂) P.A. Dinâmica foram utilizados.

As soluções foram preparadas a partir dos reagentes e água ultrapura para a execução dos experimentos. Foi preparada solução aquosa estoque do corante a 1000 mg L⁻¹ para cada experimento e preparou-se também soluções estoques de KCl 3,0 mol L⁻¹, para o experimento do ponto de carga zero, NaOH 1,0 mol L⁻¹ e HCl 1,0 mol L⁻¹, para a correção do pH nos experimentos. Soluções de concentração 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, K₂SO₄, NaHCO₃ e Ca(NO₃)₂ foram utilizados para a etapa da remoção de CBB com interferentes da adsorção para a avaliação da seletividade.

3.2 MATERIAL ADSORVENTE

Os resíduos de cerâmica vermelha (CAT), originados de cerâmicas do parque industrial localizado no município de Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil, foram fornecidos pelo Laboratório de Ensaio Cerâmicos (LEMC), empresa parceira no projeto aprovado pelo edital MAI/DAI (Mestrado Acadêmico para Inovação/ Doutorado Acadêmico para Inovação) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico). O resíduo de CAT foi seco em estufa à 105 °C, moído com um moinho de martelo e peneirado com os respectivos intervalos de variações granulométricas: 100-200, 32-100 e 12-32 mesh, Figura 7. Essa etapa de preparo do material adsorvente foi realizada no LEMC.

Figura 7. Granulometrias em mesh do CAT: 12-32, 32-100 e 100-200, da esquerda para a direita.



Fonte: Autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE E DO CORANTE

3.3.1 Estudo do pH do ponto de carga zero do CAT

O estudo do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do CAT foi realizado adaptando uma metodologia de MIYITTAH et al. (2016). Adicionou-se a um erlenmeyer de 250 mL: 20 mg do CAT e 25 mL de uma solução aquosa de KCl, com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para efeitos de força iônica, em pH nos valores de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 e 12,0, ajustados com HCl e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com o auxílio de um pHmetro calibrado da marca Akso, modelo AK90, agitados manualmente e deixados em repouso por 24 horas à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Após o tempo em repouso, filtrou-se o sedimento e verificou-se o pH final do sobrenadante. Os ensaios foram realizados em triplicata e a média aritmética dos resultados foram dispostos em um gráfico da diferença entre pH_{final} e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, encontrando o pH_{PCZ} no momento em que a linha cruza o eixo x, quando o eixo y é igual a zero.

3.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva por Raio X do CAT

Um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca EVO MA10 equipado com detector secundário de espectrômetro de raio X por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer*) da marca Oxford, modelo 51-ADD0048, foi utilizado a fim de verificar a composição química e a

morfologia da superfície do CAT. Uma amostra do CAT de diâmetro médio de 150 mesh foi recoberta com ouro em um equipamento da marca Leica, modelo EM SCD050. As análises foram realizadas na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As microimagens foram obtidas com aproximações de 100 a 20.000 vezes.

3.3.3 *Análise Cristalográfica por Difractometria de Raios X do CAT*

A amostra de menor granulometria foi caracterizada por Espectrometria de Difração de Raios-X (DRX) Shimadzu XRD-6100 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com os difratogramas obtidos a temperatura ambiente com taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e 2θ varando de 10° a 80° , comparados com o banco de dados ICDD-PDF (do inglês, *International Centre of Diffraction Data – Powder Diffraction File*). A análise foi realizada nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (IQ-UFCAT).

3.3.4 *Análise por Espectroscopia de Infravermelho*

O espectro no infravermelho médio (IV) foi obtido por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, realizado com o objetivo de observar a interação entre o infravermelho e as moléculas do adsorvente e do adsorbente após o processo de adsorção com o CBB em uma concentração de 100 mg L^{-1} , de acordo com as etapas otimizadas de adsorção demonstradas posteriormente neste capítulo. As amostras foram secas em estufa por 24h a uma temperatura de 60°C , realizadas na proporção de 100:1 (KBr/amostra) e analisadas em um número de onda variando de 4000 a 500 cm^{-1} . As análises foram realizadas nas dependências do IQ-UFCAT.

3.3.5 *Influência do pH no espectro do CBB*

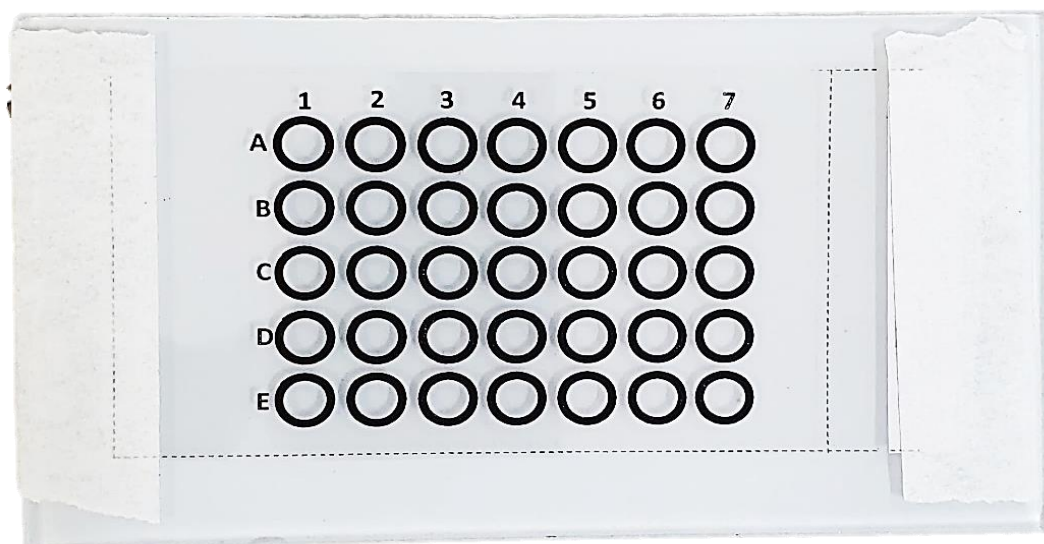
A influência do pH no espectro de UV-Vis foi avaliada a partir de soluções de 10 mg L^{-1} do corante CBB. Utilizando-se soluções preparadas a partir dos seguintes valores de pH: 1,00, 3,00, 5,00, 7,00, 9,00, 11,00 e 13,00, corrigidos com HCl e NaOH $0,1 \text{ mol}$

L⁻¹ em um pHmetro calibrado da marca Kasvi, modelo PH0-14, utilizado também para os experimentos seguintes. Realizou-se uma varredura de cada solução no espectrofotômetro UV-Vis em uma faixa do espectro eletromagnético no comprimento de onda de 250 a 800 nm com uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. As análises foram realizadas nas dependências do IQ-UFCAT.

3.4 CÂMARA DE CAPTURA PARA A ANÁLISE DE IMAGEM DIGITAL

Uma caixa de polietileno preto de 18 cm de altura, 14,9 cm de largura e 8,9 cm de profundidade foi utilizada para proporcionar o controle da luminosidade e desenvolver o método de captura da imagem digital. Dentro da caixa, na parte inferior, foram dispostos quatro fitas com 4 LEDs cada, de coloração branco-frio, ligados a um potenciômetro, um interruptor e uma entrada para fonte de 12v. Uma placa de vidro de 14,0 por 8,0 cm e espessura de 1,5 mm com um filme difusor de luz branca foi utilizada como suporte para uma microplaca de 35 poços de 6 mm de diâmetro que foi impressa diretamente sobre em um filme de poliéster (transparência) com impressão realizada à laser de toner, mostrada na Figura 8.

Figura 8. Microplaca de 35 poços impressos a laser em transparência sobre o suporte difusor de luz.

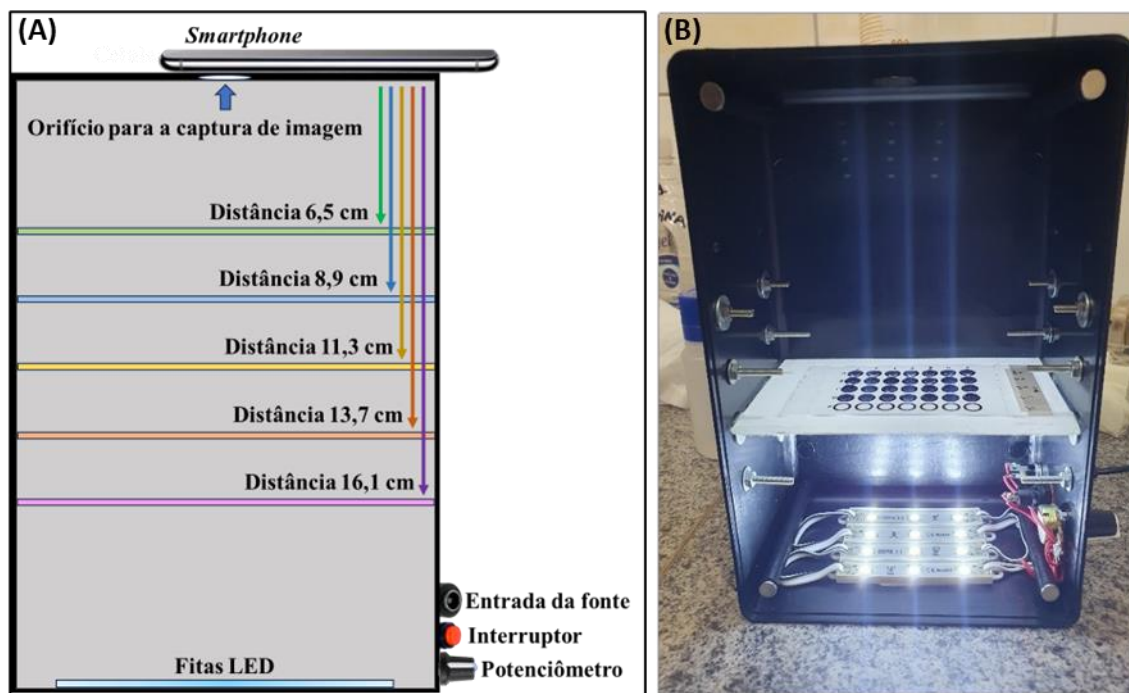


Fonte: Autor.

A microplaca pode ser colocada a uma distância em relação à câmera de 6,5, 8,9, 11,3, 13,7 e 16,1 cm para ser avaliada. A caixa possui ímãs para ser fechada junto a tampa, assim, nenhuma interferência de luz externa pode afetar as análises. Na parte superior da

caixa, realizou-se uma perfuração de 2 cm de diâmetro, afim de permitir a passagem de luz transmitida do LED que atravessa a amostra e é captada pela câmera de um celular. Uma esquematização da caixa com as mesmas dimensões são apresentadas na Figura 9.

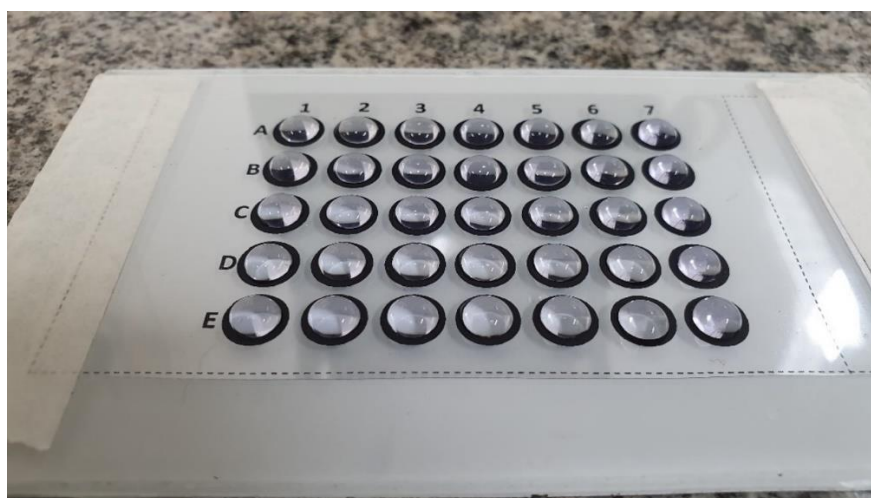
Figura 9. Esquematização (esquerda) e interior da câmara de captura da imagem digital (direita).



Fonte: Autor.

Uma micropipeta de 10 a 100 μL foi utilizada para a realização dos experimentos. A Figura 10 mostra a placa criada com gotas de 50 μL de água deionizada.

Figura 10. microplaca preenchida com água.



Fonte: Autor.

Após a realização dos experimentos, a imagem digital é transferida do smartphone para um computador e aberta no aplicativo ImageJ ® e os valores em intensidade de cor são convertidos em absorbância com o auxílio de uma série de comandos ou instruções. O script utilizado para essa conversão pode ser encontrado no Anexo 1, que detalha o procedimento aplicado ao sistema de cores aditivas RGB e G.

As equações utilizadas no aplicativo são representadas pelas equações 3, 4 e 5. O sinal analítico é obtido por uma comparação com o valor obtido da diferença entre o branco e o analito. O sinal do branco é medido em quatro círculos auxiliares ao redor do analito, enquanto a absorbância convertida final é resultado da subtração do sinal analítico com o branco. O círculo para a medida do sinal analítico possui diâmetro de 70 pixels no aplicativo ImageJ, assim como os círculos auxiliares.

$$RPA = -\log\left(\frac{I}{255}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

$$Branco = -\log\left(\frac{I_{branco}}{255}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

$$Absorbância = (RPA - Branco) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, I é a intensidade do sinal analítico; e

RPA é a resposta analítica.

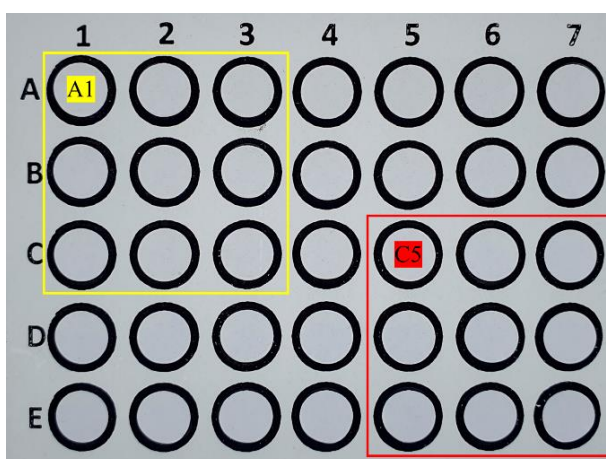
3.5 OTIMIZAÇÃO DA CÂMARA DE CAPTURA DE IMAGEM DIGITAL

A otimização dos parâmetros de funcionamento da câmara adaptada para a captura das imagens foi realizada a fim de melhorar a sensibilidade do sinal obtido (intensidade de cor) e diminuir a intensidade do desvio padrão. Com uma solução de 10 mg L⁻¹ de CBB preenchendo as 35 zonas de detecção disponíveis, avaliou-se a intensidade de cor pelo aplicativo ImageJ para Windows. Utilizou-se o smartphone Samsung Galaxy S10 para a otimização. Foram avaliados:

- **Volume da gota nas zonas de detecção:** para determinar o melhor volume em cada zona de detecção, foram avaliados os volumes de 30, 40, 50 e 60 µL. Fixou-se inicialmente o canal Green do ImageJ;
- **Distância da placa em relação à câmera:** as distâncias de 6,5; 8,9; 11,3; 13,7 e 16,1 cm foram avaliadas no canal Green;
- **Canal RGB e G:** avaliou-se os canais *Red*, *Green*, *Blue* e *Grey*;

- **Intensidade do LED:** foram avaliadas as intensidades 1, 2, 3, 4 e 5 do LED, de intensidade crescente que vai do mínimo de luminosidade para o máximo de luminosidade.
- **Melhor região para leitura:** realizou-se análises em matrizes de 3x3 em toda a placa. Uma análise de variância foi conduzida. As matrizes foram designadas de acordo com sua posição na placa, iniciando na poça A1 e indo até a poça C5. Cada matriz foi denominada pelo ponto de partida, começando por A1 e seguindo um padrão sequencial. As matrizes superiores foram designadas de A1 a A5, as do meio de B1 a B5, e as inferiores de C1 a C5, totalizando quinze matrizes, a Figura 11 demonstra a primeira e a última matriz;

Figura 11. Primeira e última matriz estudada para melhor região para a leitura.



Fonte: Autor.

- **Smartphones diferentes para a captura da imagem:** dois *smartphones* diferentes foram avaliados de acordo com o modelo utilizado da mesma marca (Samsung). Foram utilizados os modelos Galaxy s10 (A) e Galaxy A50 (B). A resolução das câmeras dos *smartphones* são iguais, 4032 x 3024 pixels, com um tamanho de pixel de aproximadamente 1,4 μm (A) e 1,12 μm (B), o que pode influenciar na qualidade e detalhes das imagens capturadas.

3.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL BRILHANTE DE COOMASSIE G-250

Uma curva de calibração foi construída em triplicata a partir da diluição da solução estoque do CBB, nas concentrações de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ no pH otimizado de maior absorção no UV-Vis. Também foi realizada uma curva de calibração nas mesmas condições para o método de análise de imagem digital com a caixa adaptada e otimizada para a obtenção das imagens. Para as duas curvas de calibração, os gráficos foram plotados com os dados de absorbância em função da concentração, e calculada as regressões lineares com base nos pontos obtidos.

3.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO

3.7.1 Efeito do pH do meio

No estudo de pH em batelada foram adicionados à um erlenmeyer de 250 mL, 25 mL de uma solução de Azul Brilhante de Coomassie 10 mg L⁻¹, com o pH corrigido com HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹ nos valores de pH 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, e 9,0 e 100 mg de CAT granulometria de 200-100 mesh. Agitou-se a mistura durante 15 minutos em uma mesa agitadora orbital a 150 rpm da marca Nova Ética, modelo 109, localizada no Laboratório de Estudos Ambientais (LEAMB) do IQ-UFCAT. O sobrenadante foi centrifugado, resultante da formação de material suspenso após a centrifugação, foi processado em uma centrífuga Solab SL-702 durante 5 minutos a 5500 rpm até que não houvesse mais material suspenso. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado para a determinação de sua concentração por espectrofotometria na região UV-Vis. O estudo foi realizado em três réplicas e utilizou-se soluções controle de cada pH avaliado na mesma concentração. Obteve-se os valores de concentração para obter a porcentagem de remoção (ou porcentagem de adsorção) de cada variável, obtida pela Equação 6.

$$\% \text{ de remoção} = \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: C₀ é a concentração inicial de soluto na solução (concentração controle); e C_f é a concentração final de soluto na solução.

3.7.2 Efeito da massa do adsorvente

Para a investigação do efeito da massa do adsorvente no processo de adsorção, adicionou-se ao erlenmeyer: 25 mL da solução do corante no pH já otimizado e variou-se a massa do CAT na seguinte sequência: 25, 50, 100, 200, 400 e 600 mg. Agitou-se mistura em mesa agitadora durante 15 minutos a 150 rpm. O sobrenadante foi retirado e centrifugado a 5500 rpm durante 5 min. A solução obtida foi lida em um espectrofotômetro UV-Vis, utilizado para a determinação da concentração. Obteve-se os valores de concentração para obter a porcentagem de remoção de cada massa utilizada. O teste foi realizado em triplicata para cada variação de massa e comparados com uma solução controle de CBB de concentração de 10 mg L⁻¹.

3.7.3 Efeito da granulometria do adsorvente

O estudo da granulometria do CAT foi realizado utilizando-se um erlenmeyer, adicionando 25 mL da solução do corante de concentração 10 mg L⁻¹ e 200 mg de cada variação granulométrica, 200-100, 32-100 e 12-32 mesh, onde foi realizado ensaios em três réplicas. Agitou-se a mistura durante 15 minutos e centrifugou-se o sobrenadante por 5 minutos a 5500 rpm. A solução resultante e uma solução controle de mesma concentração foi adicionada à caixa adaptada para o método de análise de imagem digital, que foi otimizada a partir dessa etapa.

3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi realizado nas condições otimizadas nos estudos anteriores, a fim de verificar a influência do tempo de contato do corante com o CAT. Adicionou-se à um erlenmeyer, 25 mL de CBB de concentração 10 mg.L⁻¹, com o pH, massa e granulometria otimizados. A mistura foi agitada em uma mesa agitadora orbital durante os intervalos de tempo de 5, 10, 20, 40 e 60 minutos de duração. Uma amostra foi retirada após o tempo de agitação e levado à centrífuga com velocidade de rotação de 5500 rpm durante 5 minutos. A solução foi levada à caixa de análise de imagem para a verificação da concentração resultante e comparada com uma solução controle de CBB 10 mg L⁻¹. Aplicou-se os dados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami, Weber e Morris e Freundlich.

3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As análises de isotermas de adsorção foram realizadas com as variáveis de adsorção otimizadas no estudo da cinética de adsorção, 200 mg de CAT e tempo de adsorção de 20 minutos. Para os ensaios, preparou-se três réplicas de 25 mL de solução de CBB a partir da solução estoque em concentrações de 1, 5, 10, 15, 30, 50, 80, 100 e 180 mg L⁻¹, com a adsorção realizada à temperatura ambiente (25 °C ± 2 °C). A determinação da concentração final foi realizada com a caixa de análise de imagem digital. Os modelos de isotermas de adsorção aplicados foram o de SIPS, Freundlich e Langmuir.

3.10 FIGURA DE MÉRITO

3.10.1 Limite de detecção e limite de quantificação

A partir das curvas de calibração obtidas para os métodos de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o limite de quantificação (LD) e o limite de detecção (LQ) podem ser calculados pela fórmula utilizando o desvio padrão quantificado do branco e a inclinação da curva de calibração para o UV-Vis e para a análise de imagem, conforme equações 7 e 8, respectivamente (CURRIE, 1995).

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad (\text{Equação 7})$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: LD é o limite de detecção;

LQ é o limite de quantificação;

S é a sensibilidade da curva de calibração; e

s é o desvio padrão do branco.

3.11 ESTUDO DE INTERFERENTES

A seletividade da adsorção foi investigada por meio do estudo de interferentes com os íons dos sais de NaCl, K₂SO₄, NaHCO₃ e Ca(NO₃)₂, com os íons de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻ e HCO₃⁻ e seus respectivos cátions. Os interferentes escolhidos foram adicionados à uma solução de CBB nas seguintes proporções CBB/íon interferente (m/m): 1:0,5, 1:1, 1:5 e 1:10. A adsorção ocorreu com as condições de adsorção otimizadas, juntamente com as soluções CBB e interferentes. A análise foi realizada com a caixa de análise de imagem digital.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAT E DO CBB

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com dispersão em energia de raios X

As análises de MEV e EDS fornecem informações importantes sobre a estrutura morfológica (forma, tamanho e organização) que fornece uma compreensão das partículas, bem como sobre a análise de composição elementar. A morfologia descreve a aparência e a estrutura dos objetos na imagem, enquanto a topografia se concentra nas variações tridimensionais da superfície da amostra. Além disso, é possível realizar um mapeamento dos elementos químicos por meio da técnica de EDS nas microimagens (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

As microimagens obtidas estão com ampliações de 100x, 500x, 1.000x, 5.000x, 10.000x e 20.000x, permitindo uma análise detalhada das características físicas do adsorvente com o equipamento utilizado. Evidenciadas na Figura 12, as microimagens revelam detalhadamente a estrutura morfológica do CAT. Observa-se que o CAT se apresenta sem uma forma definida, com superfície irregular e desigual. Essa característica resulta da complexa mistura de compostos presentes no material precursor e do processo de produção da cerâmica, os quais resultam em uma mistura ampla de tamanhos e formas variadas no produto final que é a cerâmica.

É possível identificar a topografia com base na diferença de tonalidade na microimagem: as áreas mais elevadas da superfície são distintas devido ao seu valor tonal mais alto. Em um esquema de escala de cinza, as partes mais altas da microimagem aparecem mais claras, enquanto as partes mais baixas são representadas por tons mais escuros. Nas imagens mais aproximadas, Figura 12 (g) e (h), com escala de 2 μm , é possível observar a matriz sólida do material cerâmico, denominado de material vítreo silicoso, que pode ser evidências de quartzo (VIEIRA; PINHEIRO; MONTEIRO, 2010). Em aproximações de 1.000 e 5.000x, Figura 12 (c) e (d), nota-se algumas áreas com fissuras e poros. Em algumas partes do CAT nota-se uma formação rugosa que assume formatos granulares sem forma definida e algumas formações tipo flocos ou lâminas, que podem ser característicos de caulinita cristalizadas e mal cristalizadas durante a queima (CARTY; SENAPATI, 1998). A análise por EDS pode sugerir a composição do CAT,

mas não pode confirmar a presença de estruturas químicas, deste modo, se faz necessário a utilização de técnicas complementares como o DRX.

Figura 12. Microfotografias de MEV com aproximações de: (A) 100x; (B) 500x; (C) 1.000x; (D) e (E) 5.000x; (F) 10.000x; (G) e (H) 20.000x. (continua)

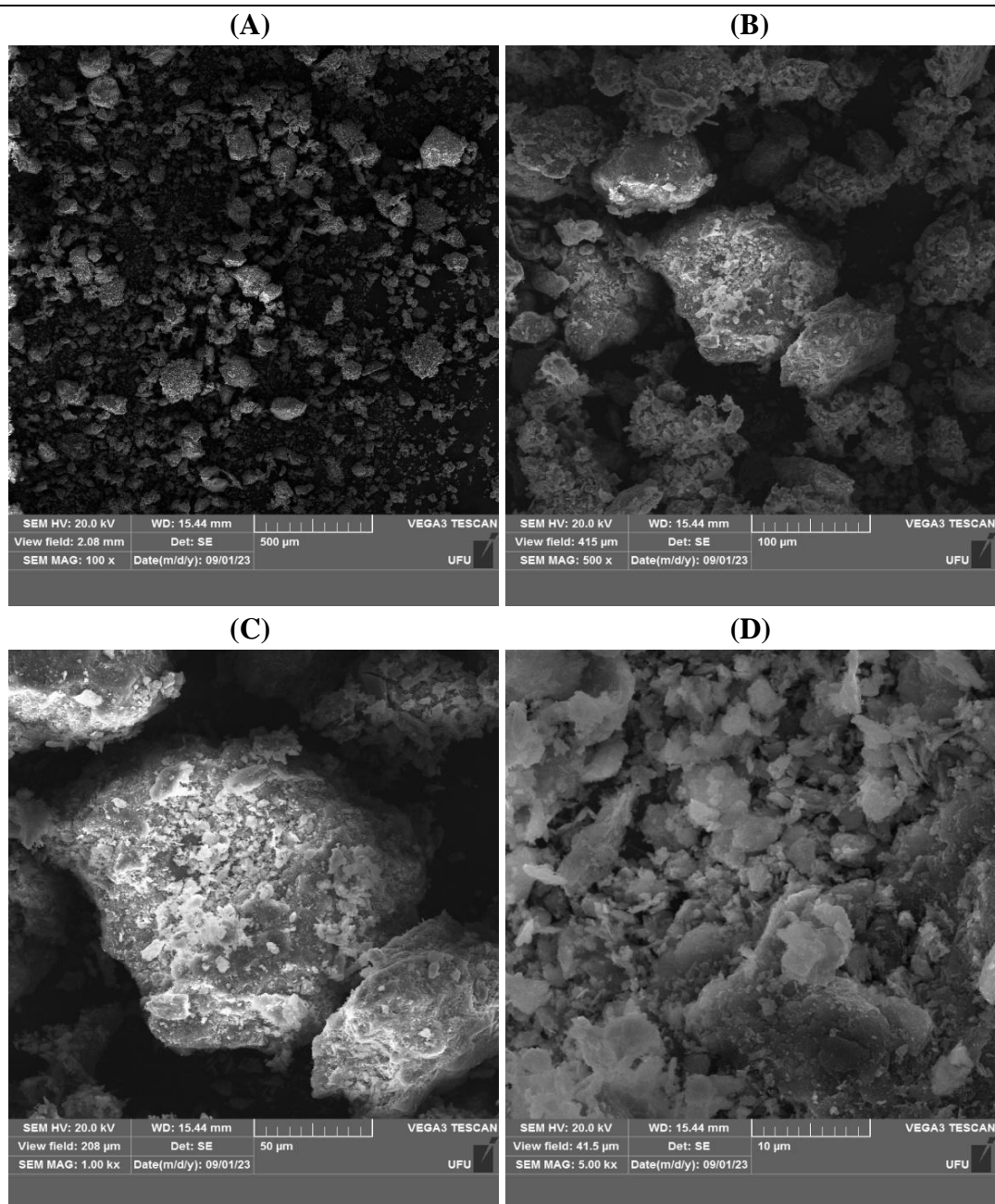
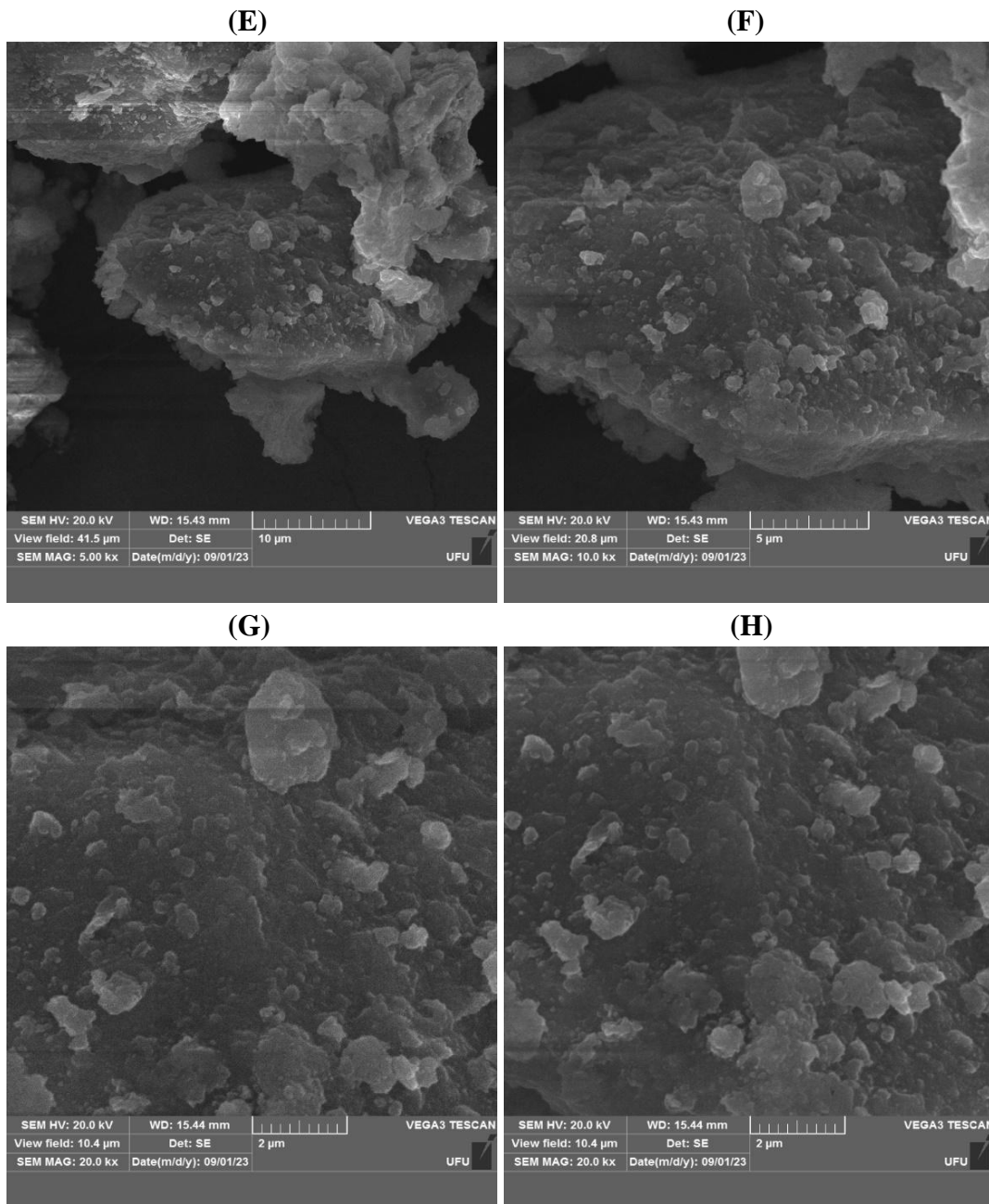


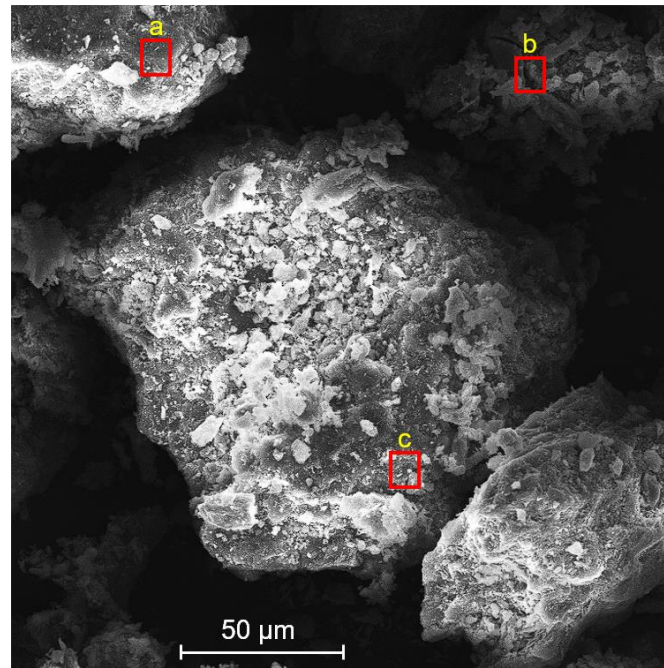
Figura 12. Microfotografias de MEV com aproximações de: (A) 100x; (B) 500x; (C) 1.000x; (D) e (E) 5.000x; (F) 10.000x; (G) e (H) 20.000x. (conclusão)



Fonte: Autor.

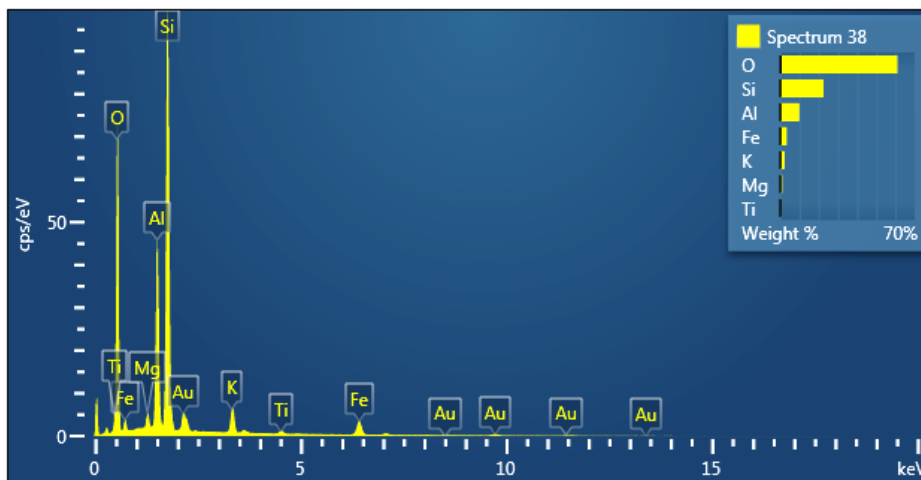
A aplicação do EDS consegue selecionar regiões específicas para realizar uma análise elementar de raios X. A micrografia da Figura 13 demonstra em quais regiões a análise do EDS retirou as informações sobre a composição química do CAT, nos pontos A, B e C. Os pontos geram espectros unitários que mostram a relação entre a contagem por segundo por unidade de energia em elétron-volt (cps/eV) em função da energia dos raios X em quilo elétrons-volt (keV), representado pela Figura 14.

Figura 13. Micrografia de MEV e EDS para a determinação da composição química do CAT nos pontos a, b e c.



Fonte: Autor.

Figura 14. Espectro dos elementos no ponto a do CAT obtido por EDS.



Fonte: Autor.

As linhas de emissão de cada elemento, demonstrados na Figura 14, pertencente ao ponto “a” da Figura 13, permite a caracterização da composição química localizada. A Tabela 3 demonstra a composição química em unidade de porcentagem de massa (%massa), oferecendo informações quantitativas mais detalhadas de cada região do EDS.

Tabela 3. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes em cada ponto obtido por EDS.

Elemento químico	Pontos do EDS e média (% massa)			
	a	b	c	Média
O	60,91	58,39	62,12	60,25
Si	22,57	23,99	31,22	25,92
Al	9,76	6,49	3,47	6,57
K	2,14	3,21	1,05	2,13
Mg	0,03	1,97	0,45	0,82
Fe	3,33	5,21	1,50	0,63
Ti	0,36	0,75	0,18	0,43

Fonte: Autor.

Em média, a composição química majoritária do CAT foi de 60,25% de oxigênio, 25,92% de silício e 6,57% de alumínio. A composição química por EDS demonstra uma porcentagem maior de oxigênio, decorrente da formação de óxidos presentes em materiais cerâmicos, que possui a composição de óxido de silício acima de 50% (GARCIA *et al.*, 2014).

A análise de EDS e MEV oferece informações cruciais sobre a morfologia e composição do caco de telha (CAT). A MEV revela detalhes sobre a estrutura superficial, como fissuras e poros, que são fundamentais para entender a área disponível para adsorção. Além disso, a identificação dos grupos funcionais e óxidos presentes, complementadas por EDS fornecem insights sobre os possíveis locais ativos para a interação com substâncias a serem adsorvidas. Esses aspectos são essenciais para avaliar e otimizar a eficiência do processo de adsorção. No entanto, outras técnicas permitem corroborar os estudos, como a técnica de DRX para a determinação de estruturas cristalinas e a análise espectrofotométrica por infravermelho.

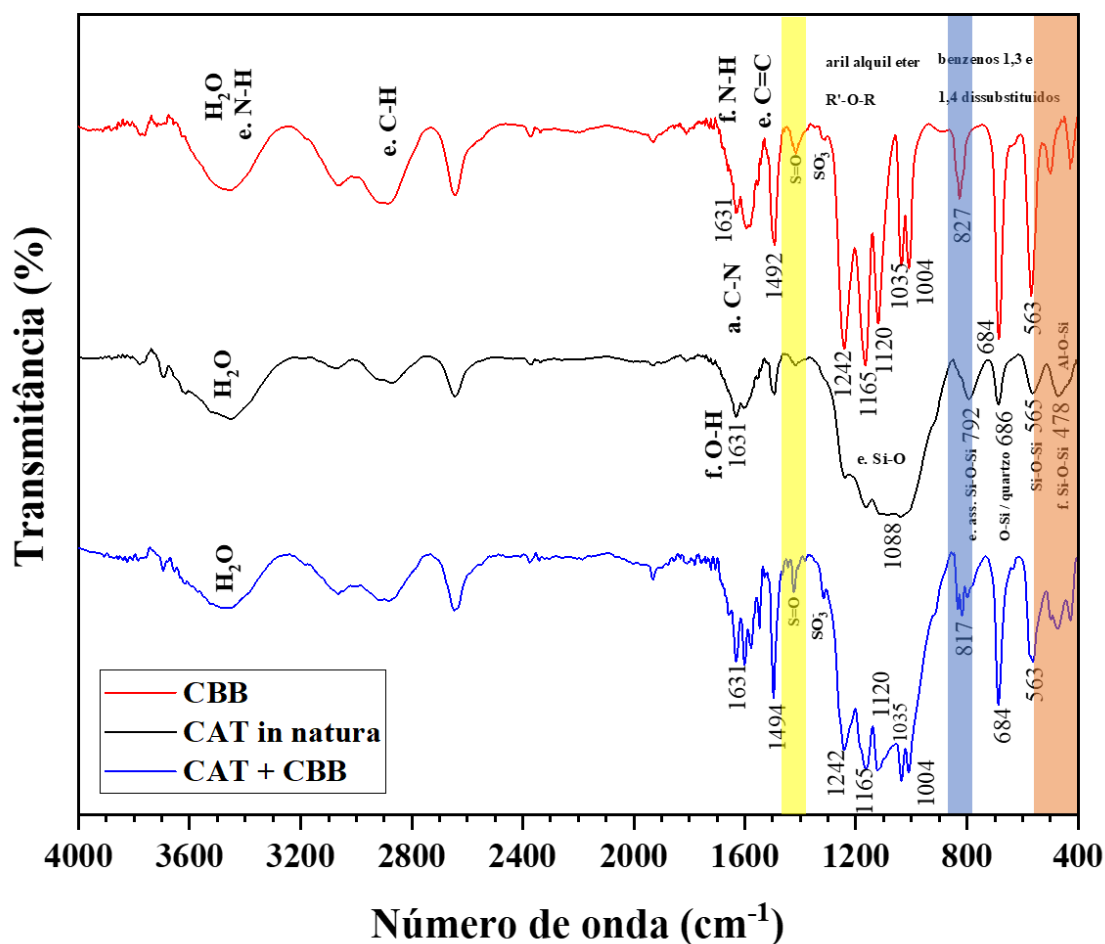
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é capaz de analisar a amplitude dos movimentos vibracionais moleculares ao incidir radiação nessa região do espectro, baseada em excitação de moléculas para atingir um estado de energia mais alto ao receber a radiação em comparação ao estado fundamental da molécula (SKOOG *et al.*, 2014).

A Figura 15 mostra o espectro na região do IV do CAT, do CBB e do CAT com o CBB adsorvido, com a porcentagem de transmitância em função do número de onda

(de 4000 a 400 cm^{-1}), que está relacionado com a frequência das vibrações moleculares. A comparação dos espectros dos três podem fornecer informações sobre a similaridade das frequências das ligações presentes em ambas as estruturas químicas.

Figura 15. Espectro FTIR do CBB, do CAT e do CAT + CBB adsorvido em concentração 100 mg L^{-1} .



Fonte: Autor.

No espectro IV obtido, os picos amplos acima de 3.300 e 817 cm^{-1} são derivados da hidratação/umidade (H_2O) que pode ser transferida do meio ambiente à amostra, referente a vibrações de alongamento (O-H), que podem incluir os picos do estiramento dos grupamentos amino do corante, em torno de 3.600 e 3.200 cm^{-1} . Picos de alongamento C-H dos grupos CH_2 e CH_3 são observáveis em 2.895 cm^{-1} . Picos em 1630 correspondem à flexão N-H e ao alongamento C-N, presentes principalmente na molécula de CBB, quanto a vibração de deformação da água O-H (ABBAS *et al.*, 2016).

Para a molécula de CBB, as bandas de absorção em torno de 1.494 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento dos hidrocarbonetos aromáticos hibridizados C=C,

juntamente com as bandas em 1.546, 1.600 e 1.583 cm^{-1} . O pico próximo a região de 800 refere-se à benzenos 1,3 e 1,4 dissustituídos, devido a deformações fora do plano (LOPES; FASCIO, 2004). Os grupamentos sulfônicos da molécula são absorvidos em torno de 1.350 cm^{-1} (PEÑA *et al.*, 2014). A banda larga com picos entre 1.004 até 1.242 cm^{-1} , a absorção é referente a vibração de estiramento do grupamento aril alquil éter R'-O-R, um grupo com um oxigênio ligado à um anel aromático e a um etil (COLLIER; SCHULTZ; KALASINSKY, 1992). As bandas absorvidas justificam a estrutura química do CBB. Conhecer o comportamento da molécula através da técnica de FTIR torna possível a investigação mais aprofundada do processo de adsorção por CAT, entretanto também é necessário conhecer o FTIR do CAT.

Para o CAT, em torno de 478 cm^{-1} , vibração de deformação Si-O-Si (VUONG BÙI, 2017). A vibração de estiramento Si-O por volta de 1.139 cm^{-1} e o alongamento assimétrico Si-O-Si em 639 e 478 cm^{-1} e a banda presente em vibrações próximas de 465 cm^{-1} foi associada ao Al-O-Si presentes em aluminossilicatos (RAKHILA *et al.*, 2018). A banda larga entre aproximadamente 900 e 1.300 cm^{-1} correspondem a banda de silicatos. A absorção em 792 e em 686 cm^{-1} podem indicar a presença de quartzo e de óxido de silício. Óxidos de alumínio podem se confundir com a banda da água em aproximadamente 3.500 cm^{-1} (DE AZEVEDO; STRECKER; LOMBARDI, 2018; LEGNAIOLI *et al.*, 2013). Em 3.620 cm^{-1} , são atribuídos à deformação axial de hidroxila estrutural Al₂-OH, enquanto a absorção em torno de 3.696 cm^{-1} pode estar relacionada à caulinita, caso a queima da cerâmica não seja completa (SILVA; PEREIRA, 2021). A vibração de alongamento em 567 cm^{-1} Al-O podem estar relacionadas a presença dos grupos AlO₆ da mulita (GÖREN *et al.*, 2012). Grupos provenientes de argilominerais cerâmicos são identificáveis pela técnica de absorção na região do IV que pode ser útil para identificar se o CAT adsorveu o CBB, que também deve ser identificado para a comprovação da adsorção.

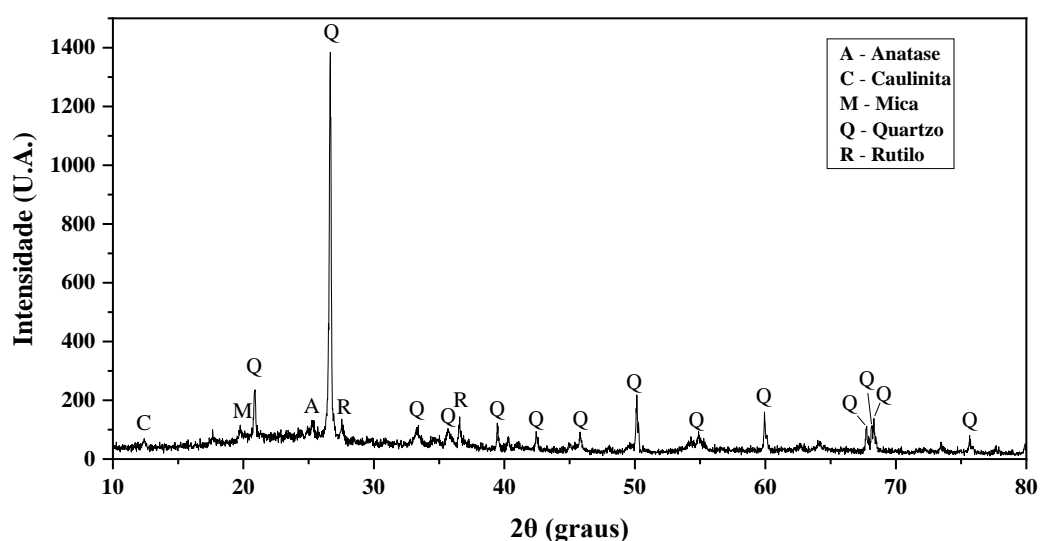
Devido à combinação das absorções do caco de telha (CAT) e do corante azul brilhante de Coomassie (CBB), alguns grupos funcionais podem ser mascarados ou sobrepostos com outras bandas de absorção na região do infravermelho (IV). No entanto, picos específicos do corante, como aqueles em torno de 500, 800 e 1.400 cm^{-1} , podem ainda ser identificados, indicando que o processo de adsorção é detectável pelo equipamento FTIR. Para uma avaliação mais completa do processo de adsorção, é necessário considerar outras informações sobre o CAT, como a análise por difratometria de raios X (DRX), bem como estudar as características do sistema de adsorção com CBB.

A avaliação do pH do ponto de carga zero e a análise do pH no espectro UV-Vis do corante também são essenciais para entender o comportamento do processo de adsorção e garantir a eficácia do sistema.

4.1.3 Difratomia de raios X

A análise por DRX para o CAT é demonstrada na Figura 16. Com o difratograma é possível verificar os principais materiais cristalinos presentes no CAT, indicando diferentes proporções das fases cristalinas no material.

Figura 16. Difrátograma de raios X de uma amostra de CAT.



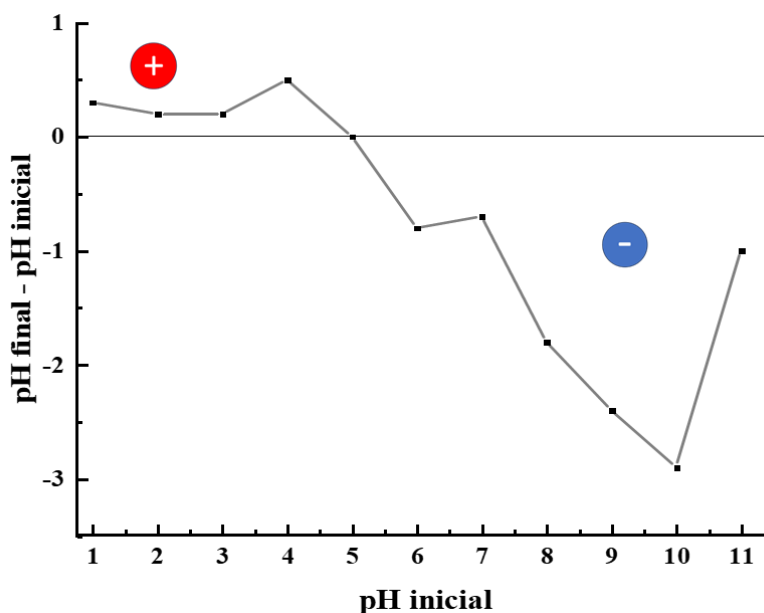
Fonte: Autor.

O difratograma obtido demonstra melhor compatibilidade com a literatura ICDD-PDF de número 86-1629, que refere-se ao número de identificação do difratograma padrão na base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), que é utilizado para comparar os padrões de difração de raios X e identificar os compostos presentes na amostra, indicando presença majoritária de quartzo, complementadas com as etapas de caracterização, indicado como SiO₂ como o material cristalino de maior proporção. Pode-se observar também a presença de resquícios de anatase, mica e caulinita, e dois picos referentes ao rutilo, representando a fração de titânio em sua forma de óxido (TiO₂) na composição química do CAT. Essas características cristalinas e a presença de diferentes fases minerais têm implicações significativas para o processo de adsorção (GU *et al.*, 2019). A diversidade de grupos funcionais e a estrutura dos minerais podem afetar a eficiência de adsorção do CAT, influenciando a interação com o corante.

4.1.4 pH do ponto de carga zero

É importante determinar o pH do ponto de carga zero para determinar as tendências da carga superficial do adsorvente que permitirá adsorver espécies positivas, negativas ou neutras. O estudo do pH_{PCZ} para o CAT é mostrado na Figura 17.

Figura 17. Ponto de carga zero do CAT.



Fonte: Autor.

O comportamento do pH_{PCZ} é observável na Figura 17, que ocorre onde o ponto investigado intercepta o eixo y em 0,00, em pH igual a 5,00, importante pois é a partir dele que é possível prever as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. Acima deste valor, quando o $pH > pH_{PCZ}$ a carga líquida superficial do adsorvente torna-se predominantemente negativa e abaixo desse valor, $pH < pH_{PCZ}$, a carga líquida apresentada é predominantemente positiva. Em cargas negativas, a adsorção com cátions é favorecida, e em cargas positivas a adsorção de ânions prevalece (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Essas informações implicam em saber a relação predominantes das cargas superficial do material cerâmico e a interação que o corante pode fazer no processo de adsorção, pois interações eletrostáticas de atração e repulsão podem estar envolvidas no processo (PARL; REGALBUTO, 1995).

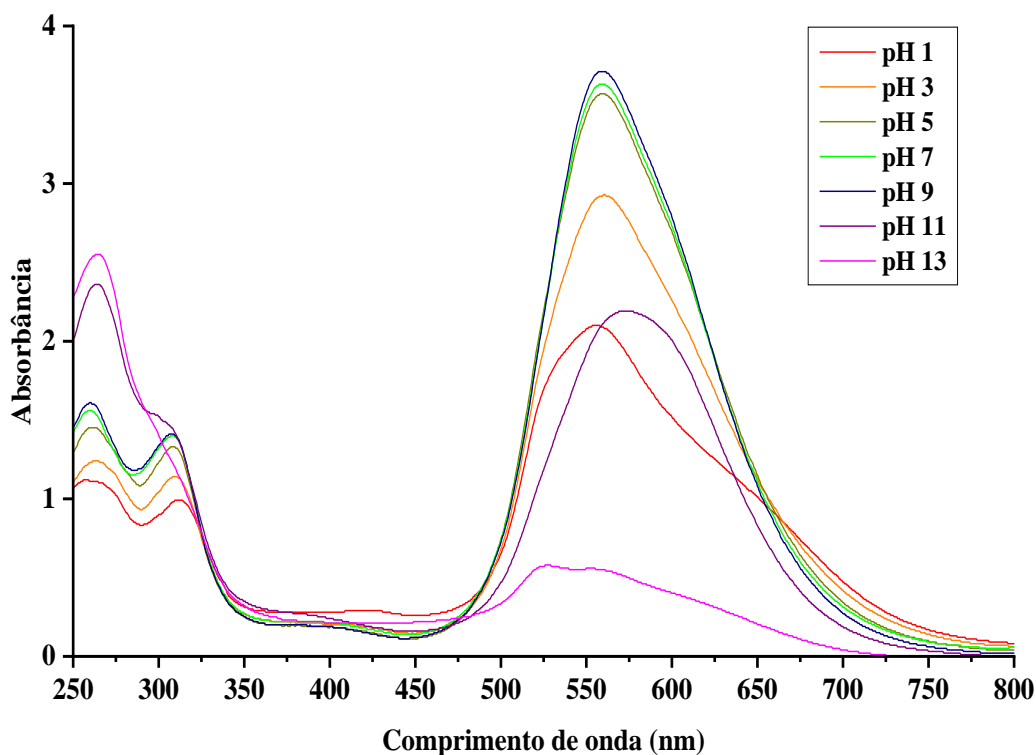
O pH do corante pode influenciar a distribuição das espécies químicas e, conseqüentemente, o processo de adsorção. A composição química do corante interage com a superfície do CAT, e o pH pode afetar tanto a carga da superfície do adsorvente

quanto a forma iônica do corante. Além disso, a presença de íons H^+ e OH^- no meio pode alterar a carga superficial do CAT e, portanto, a eficiência da adsorção. Alterações no pH podem levar a uma variação na carga superficial do adsorvente e nas formas ionizadas do corante, o que influencia a interação entre o corante e o adsorvente. A adsorção é afetada pela interação entre as cargas das espécies no meio e a superfície do adsorvente, tornando o pH um fator essencial na otimização deste processo.

4.1.5 Influência do pH no espectro do corante

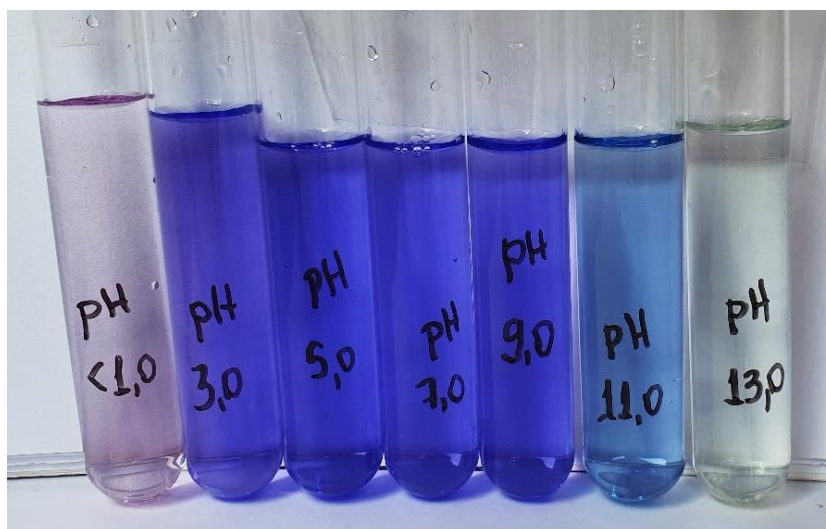
O espectro na região do UV-Vis do Azul Brillante de Coomassie foi obtido a fim de verificar o comportamento com a alteração do pH. A Figura 18 mostra os espectros para cada pH alterado, separado por cores e a Figura 19 mostra as cores refletidas em função do pH do CBB a 10 mg L^{-1} .

Figura 18. Espectro UV-Vis do Azul Brillante de Coomassie G-250 em diferentes pH.



Fonte: Autor.

Figura 19. Soluções aquosas de CBB 10 mg L⁻¹ em pH: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0 e 13,0 (da esquerda para a direita).



Fonte: Autor.

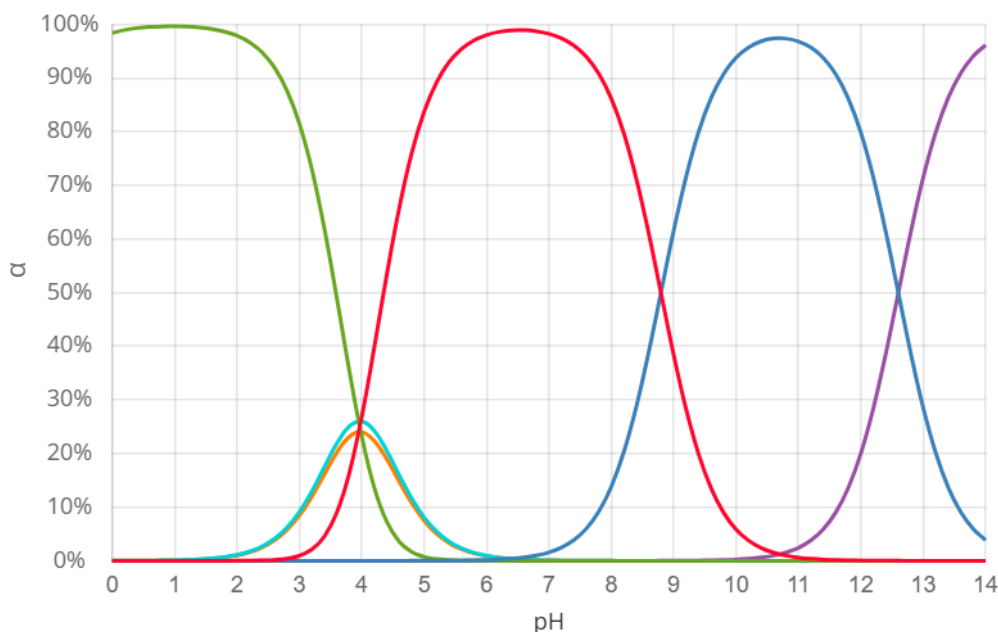
Verifica-se pelas Figuras 18 e 19 que a absorção molecular do composto se comporta de formas diferente com a variação do pH, pois ele determina o grau de distribuição das espécies químicas do corante. Observou-se uma similaridade nos picos máximos de absorção de energia da molécula nos valores de pH 5,0, 7,0 e 9,0 no comprimento de onda de aproximadamente 558,5 nm, obtendo absorbância similares, onde a molécula do corante permanece na forma neutra da molécula. Essa absorbância máxima indica a presença da molécula com uma carga positiva no nitrogênio, indicando a espécie do corante azul.

A coloração azul acontece pela transição n-p que refere à mudança de um elétron de um orbital molecular não ligante (n) para um orbital ligante (p). Os outros picos próximos a 250 nm indicam transição p-p, referente a ligações aromáticas deslocalizadas do corante, causadas por ressonância (BUKALLAH; RAUF; ASHRAF, 2007; SHARD; SCHOFIELD; MINELLI, 2020).

Em condições alcalinas, quando o último próton é perdido, a espécie majoritária apresenta coloração rosa. Essa mudança para a cor rosa sugere alterações na estrutura do carbono sp³ central da molécula, possivelmente a formação de um carbinol quando o pH está acima de 12, com a ligação de OH⁻. Essa alteração na estrutura pode influenciar a absorção, tornando a molécula não plana e alterando a forma como a luz é absorvida. No pH próximo a 13, a absorção máxima ocorre na região ultravioleta, o que resulta na transparência observada da solução. (CHIAL; THOMPSON; SPLITTGERBER, 1993).

Em pH abaixo de 3,0 a espécie que começa a predominar é a do CBB de dois a três prótons no nitrogênio, indicado pela mudança da coloração. A distribuição de espécies foi calculada através do site Chemaxon, que consegue prever computacionalmente as espécies em função do pH (TOURE; DUSSAP; LEBERT, 2013). A distribuição de espécies para o CBB é demonstrada na Figura 20.

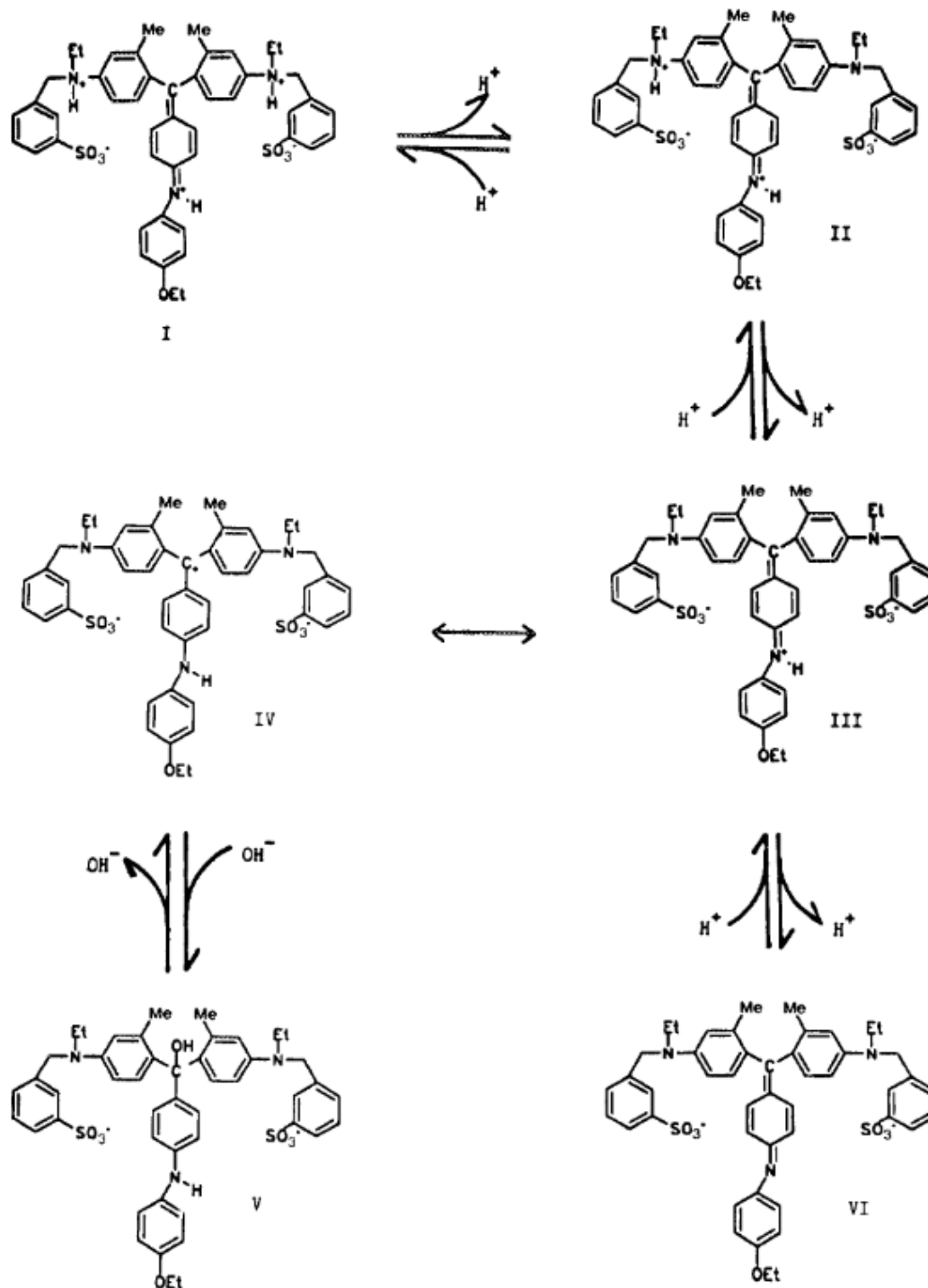
Figura 20. Distribuição de espécies para o CBB via Chemaxon. As cores significam: verde é a forma protonada dos três nitrogênios; ciano e a laranja são a forma protonada de dois nitrogênios; vermelho a forma protonada de um nitrogênio; azul os nitrogênios em sua forma neutra; roxo a formação de uma ligação com OH^- .



Fonte: Chemaxon, 2024.

A mudança na absorção no espectro em pH 1 pode ser relacionada à protonação de um dos grupos dimetilamina. A desprotonação dos dois grupos geraria uma nova coloração, a forma vermelha do CBB, em pH abaixo de 1 (CHIAL; THOMPSON; SPLITTGERBER, 1993). A Figura 21 demonstra as variadas formas das espécies do CBB.

Figura 21. Espécies iônicas do CBB e ressonâncias. Os números gregos indicam: I a forma vermelha; II a forma verde; III e IV a forma azul; e V e VI a forma rosa.



Fonte: Chial, Thompson, Splittgerber, 1993.

Com os valores de absorção máxima do CBB no UV-Vis bem definidos, é possível escolher um valor ótimo, que pode aumentar detectabilidade do corante mesmo em concentrações mais baixas. Nota-se que a o pH é um parâmetro de valiosa importância

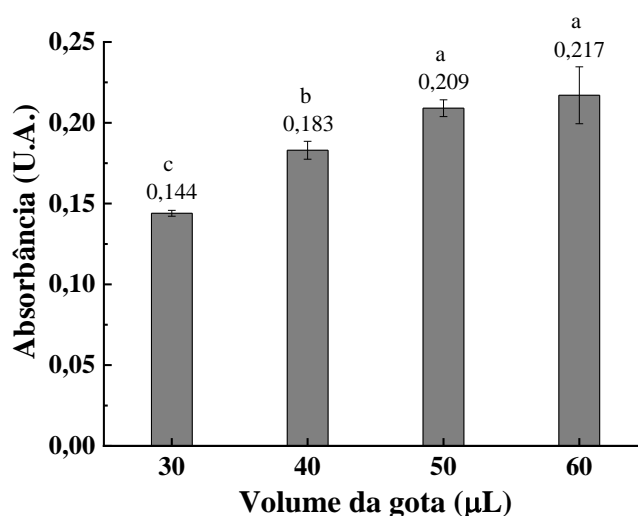
para a absorção máxima na região do UV-Vis, que está diretamente relacionada com os equilíbrios químicos envolvidos das espécies de CBB. Para a execução dos experimentos de adsorção com o CAT, escolheu-se os valores de maiores absorbâncias no espectro, pH de 5,0 a 9,0, por possuíres absorbâncias relativamente parecidas pela presença majoritária das mesmas espécies.

4.2 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE CAPTURA DE IMAGEM DIGITAL

4.2.1 Volume da gota nas zonas de detecção

Inicialmente, foi realizado a investigação do melhor volume de preenchimento das zonas de detecção impressas a toner e os resultados obtidos da absorbância em função do volume da gota estão dispostos na Figura 22.

Figura 22. Absorbância em função do volume das gotas de CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0 no canal *Green*.

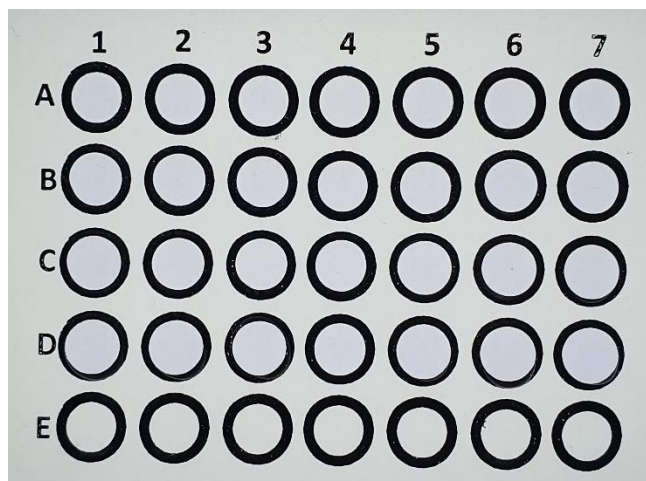


Fonte: Autor.

Um teste estatístico de comparação de médias *Scott-Knott* definiu as duas variáveis finais, de 50 e 60 µL como indiferentes à um nível de confiança de 95%. As letras minúsculas iguais no topo de cada barra no gráfico indicam que as variáveis não são diferentes entre si. As letras seguem uma ordem de significância decrescente, o mesmo raciocínio é aplicado durante o trabalho. Os outros resultados demonstraram uma discrepância significativa em relação da absorbância obtidas na imagem digital. Volumes

maiores que 60 μL atingem um limite da microplaca impressa. Uma imagem exemplo do procedimento realizado está disposta na Figura 23.

Figura 23. Microplaca com aumentos do volume da gota de CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0. Cada linha significa um volume: A = 30 μL ; B = 40 μL ; C = 50 μL ; D = 60 μL e E = vazia.



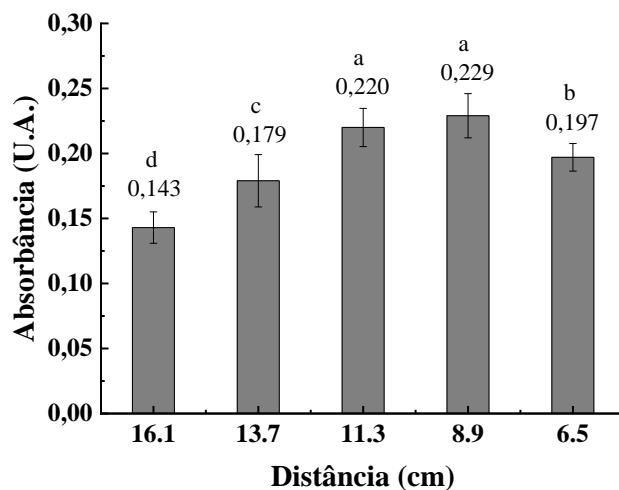
Fonte: Autor.

O volume da gota escolhido foi de 50 μL para dar continuidade ao processo de otimização da câmara de captura de imagem digital.

4.2.2 Distância da placa em relação à câmera

Os resultados para os estudos das distâncias entre a câmera e a microplaca estão dispostas na Figura 24.

Figura 24. Absorbância em função da distância da microplaca e a câmera do *smartphone*. CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0 no canal *Green*.



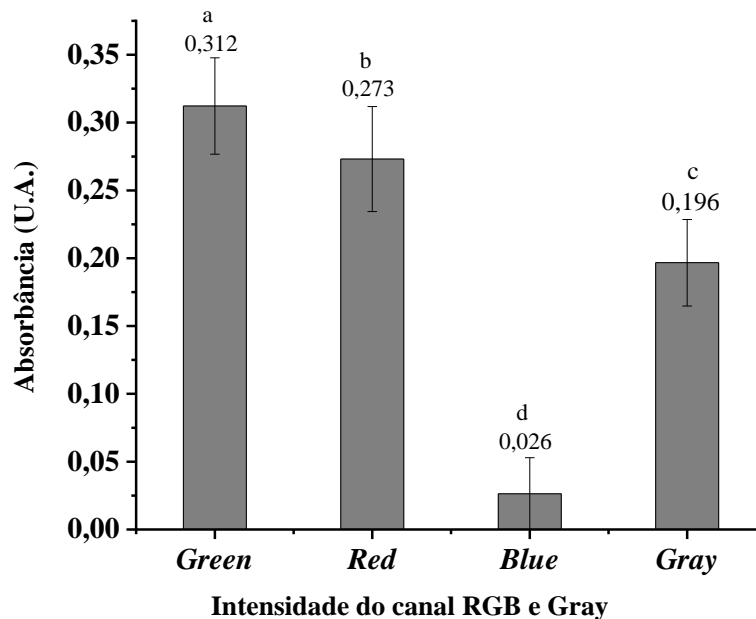
Fonte: Autor.

A relação entre a distância do orifício superior da câmara e a microplaca demonstraram resultados significativos e indiferentes em 11,3 e 8,9 cm. Quanto mais distante do orifício superior, mais próximo do LED se encontrava a microplaca. As outras medidas realizadas demonstraram um decréscimo de acordo com a luz recebida na parte difusora da placa. Foi selecionada a distância de 11,3 cm para a continuidade da otimização.

4.2.3 Canal RGB e Grayscale

O canal RGB e *Gray* foram avaliados e os resultados da absorbância em função de cada canal estão na Figura 25.

Figura 25. Absorbância em função dos canais do sistema RGB e *Grayscale*. CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0.



Fonte: Autor.

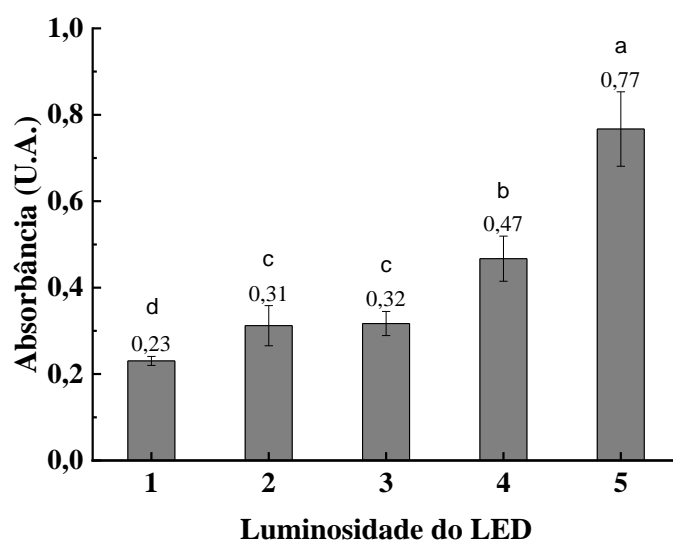
Demonstrando-se um estudo mais significativo, o canal *Green* do sistema de matriz RGB resultou em valores de absorbância superiores aos outros. Isso se deve ao fato da absorbância máxima do CBB estar em 585,5 nm, referente a cor absorvida na região do amarelo, corroborando com a cor observada a olho nu, que é um azul com um tom violeta. As cores do corante no sistema de análise de imagem digital absorveu na cor complementar aproximada, que é o verde, um fenômeno comum, mas não constante devido a diferentes condições de analitos. Foi feito o teste estatístico *Scott-Knott* para

verificar a variação significativa para o teste. Para continuar a otimização da câmara, manteve-se o canal *Green*.

4.2.4 Intensidade do LED

A intensidade do LED foi avaliada em função da absorbância obtida nas microplacas. A Figura 26 mostra o resultado da otimização.

Figura 26. Absorbância em função da luminosidade do LED. Quanto maior o número, mais intensidade o LED possui. CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0 no canal *Green*.



Fonte: Autor.

As intensidades avaliadas do LED mostraram que a absorbância foi maior na luminosidade mais alta, identificada como nível 5, que foi selecionada para a próxima etapa de otimização. A luz de maior intensidade pode influenciar diretamente o processo, pois melhora a visibilidade da passagem da luz através da amostra, resultando em um sinal significativamente mais forte. A diferença entre os diferentes níveis de luminosidade foi estatisticamente significativa, conforme indicado pelo teste de Scott-Knott, que revelou variações notáveis entre os níveis.

4.2.5 Melhor região para leitura

Para determinar se havia diferenças significativas entre as matrizes selecionadas, foi realizado um teste de análise de variância (ANOVA). Para garantir que os dados seguissem uma distribuição normal, aplicou-se o Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk.

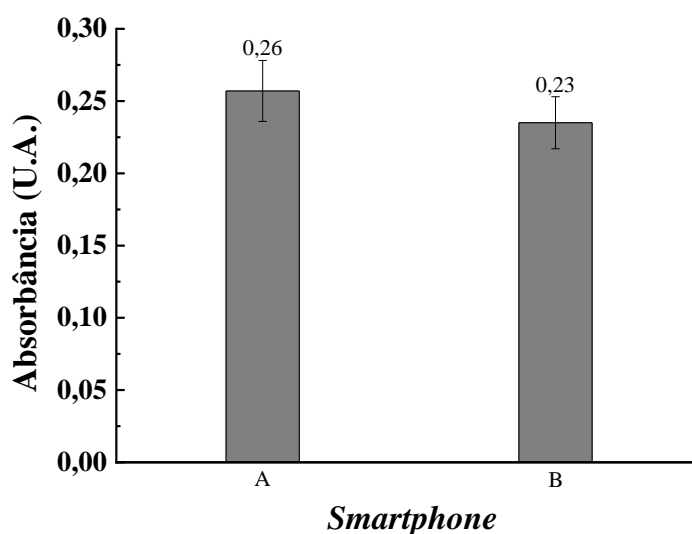
Este teste indicou que os resíduos dos dados são distribuídos normalmente, com um valor p de 0,6339, que é maior que o nível de significância de 0,05. Isso sugere que os dados seguem uma distribuição normal. Além disso, o teste F, que compara as médias das diferentes matrizes, não mostrou evidências suficientes para concluir que existem diferenças significativas entre elas.

Destaca-se assim, a boa homogeneidade da iluminação do sistema construído com a microplaca de vidro e o LED na câmara de imagem.

4.2.6 Smartphones diferentes para a captura da imagem

Os dois *Smartphones* diferentes testados foram avaliados, a Figura 27 mostra os resultados de absorvância obtidos.

Figura 27. Absorvância obtida para diferentes *smartphones*. A = Samsung Galaxy S10 e B = Samsung Galaxy A50. CBB na concentração de 10 mg L^{-1} em pH 5,0 no canal *Green*.



Fonte: Autor.

A resolução da câmera e a qualidade do sensor podem influenciar na qualidade das imagens. O smartphone A foi selecionado pois demonstrou uma ligeira melhora na absorvância.

A otimização da câmara permitiu uma melhora significativa do sinal referente à análise de imagem digital do CBB. As condições otimizadas estão reunidas na Tabela 4.

Tabela 4. Otimização do método de análise de imagem digital.

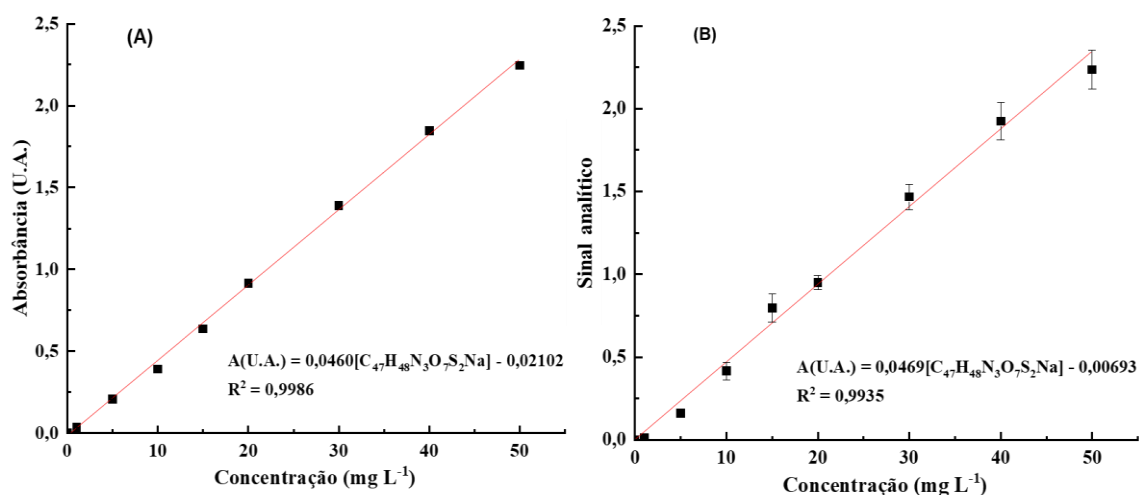
Otimização	Valores otimizados
Volume da gota (μL)	50
Distância entre placa e LED (cm)	13,7
Canal RGB e <i>Gray</i>	<i>Green</i>
Intensidade do LED	5 (máximo)
Melhor região para leitura	Qualquer região*
Diferentes smartphones	Indiferente (smartphone selecionado: A)

*Com base do teste *Scott-Knott*, com nível de significância de 5%, não há diferença significativa para o sinal analítico entre as regiões avaliadas. Fonte: Autor.

4.3 CURVAS ANALÍTICAS

A curva analítica foi obtida por uma série de amostras da solução de CBB com diferentes concentrações conhecidas com pH corrigido para 5,00. Foram obtidos dois gráficos, um para o espectrofotômetro UV-Vis e outro com o método de análise de imagem, no canal G, Figura 28, com o sinal obtido para cada concentração da solução de CBB.

Figura 28. Curva de calibração do CBB para o UV-Vis (A) e para o método de análise de imagem digital (B).



Fonte: Autor.

Os coeficientes de determinação das curvas de calibração, obtidos respectivamente para o método do UV-Vis e o método de análise de imagem digital, foram de 0,9986 e 0,9935, indicando o bom ajuste linear dos dados experimentais.

Os valores indicam que o modelo de UV-Vis apresenta um ajuste ligeiramente melhor em comparação ao modelo da análise de imagem digital. Embora o uso do UV-Vis como uma técnica analítica bem definida, o método de análise de imagem digital é promissor. O método de análise de imagem digital torna-se vantajoso em termos de complementaridade ao uso do UV-Vis, pois as sensibilidades obtidas foram próximas, de 0,0469 e 0,0460, respectivamente.

OLD e o LQ calculados pela fórmula conforme a IUPAC para o método de análise digital foram de 0,59 e 1,79 mg L⁻¹, respectivamente. Já para o UV-Vis, o LD foi de 0,14 mg L⁻¹ e o LQ de 0,42 mg L⁻¹. O caminho óptico do sistema construído é menor em comparação ao UV-Vis, o que torna o sistema mais sensível a pequenas quantidades de corante. Com base nos valores obtidos, o UV-Vis mostrou maior capacidade para a detecção de corantes remanescentes, mas o método de análise de imagem digital pode ser um método que pode substituir a metodologia convencional do UV-Vis.

O método de análise de imagem digital é um método alternativo que oferece a vantagem de realizar leituras simultâneas, e que não depende de um local específico, como o laboratório para ser operado devido a sua praticidade de uso e seu tamanho reduzido. Essas características tornam a análise de imagem digital uma opção atraente e prática, especialmente em situações onde há a necessidade de medidas em diferentes locais.

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO

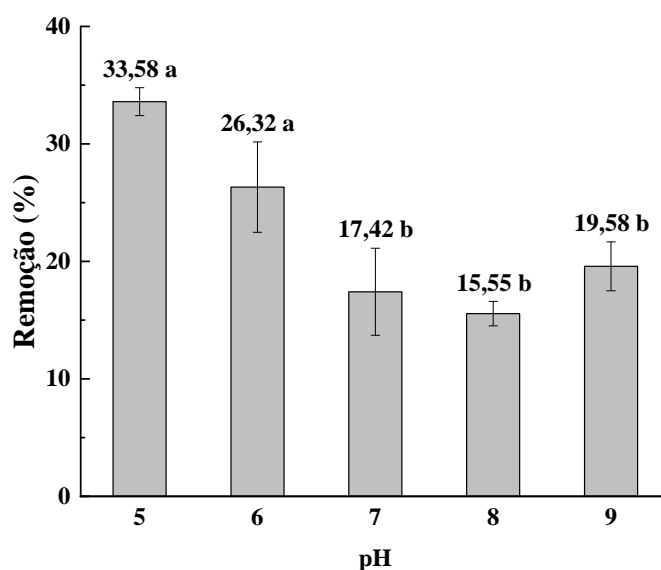
4.4.1 Efeito do pH do meio

No estudo do efeito do pH proposto, leva em consideração as modificações que a molécula do corante e a carga superficial do material adsorvente podem sofrer com a alteração do pH do corante. A Figura 29 demonstra os resultados da eficiência de adsorção (em porcentagem) em cada variação de pH realizada. Os pontos escolhidos para a avaliação do pH no processo de adsorção levou em consideração os testes realizados de influência do pH no espectro do corante, que obteve absorvância máxima em 585,5 nm, aparecendo pouca diferença em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

Observou-se melhora significativa de adsorção em pH 5,00 e 6,00, com eficiência de adsorção de 33,58% e 26,32%, respectivamente, sem diferenças estatísticas entre eles com a aplicação do teste estatístico de *Scott-Knott* com 95% de confiabilidade, o pH 5,0

foi escolhido, mais significativas em relação aos outros valores de pH (SCOTT; KNOTT, 1974). É observável também o fato de que a carga superficial do CAT, no pH_{PCZ} de pH 5,00, é neutra e apresenta melhora na adsorção, indicando que o mecanismo de adsorção majoritário não é influenciado por forças eletrostáticas. Acima dos valores de pH_{PCZ} , como foi mencionado, a carga superficial do CAT torna-se majoritariamente negativa, causando repulsão eletrostática entre o CAT e a molécula de CBB, que possui caráter aniônico devido a seus grupamentos sulfônicos (carga líquida da molécula = -1).

Figura 29. Porcentagem de remoção de CBB por CAT em função do pH da solução. Condições experimentais: massa de CAT= 100 mg (100-200 mesh); concentração inicial de CBB (C_0)=10 mg L⁻¹ e tempo de agitação (t)= 15 min a 150 rpm.



Fonte: Autor.

As porcentagens de remoção do pH 5,0 e 6,0 foram indiferentes de acordo com o teste estatístico de comparação de médias *Scott-Knott*. Por esse motivo, o pH 5,0 foi fixado para o prosseguimento das etapas de otimização.

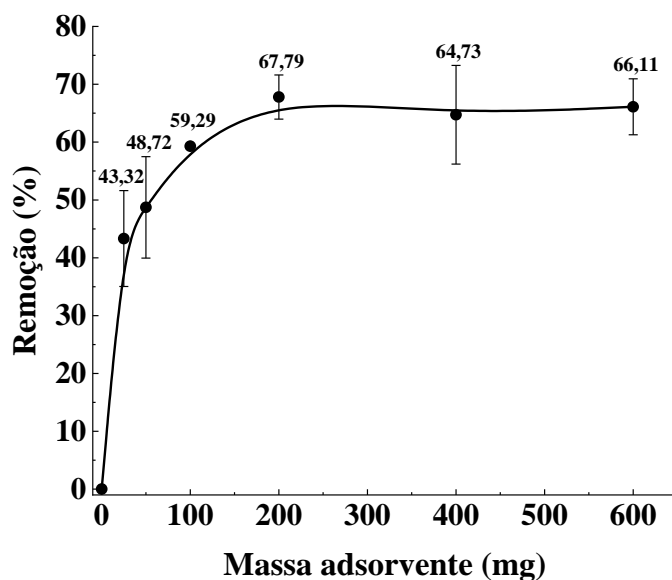
4.4.2 Efeito da massa do adsorvente

Ao realizar a alteração na variável de massa de adsorvente e fixar os outros valores de variáveis obteve-se os valores eficiência de adsorção em porcentagem demonstrados na Figura 31.

Observa-se a tendência em direção ao equilíbrio de adsorção à medida em que a massa do CAT aumenta, atingindo uma eficiência de adsorção máxima de 68,48% com 200 mg, permanecendo constante com o aumento da massa superiores a este valor. A

variável fixada para o estudo de massa foi de 200 mg de CAT, equivalente a uma proporção de 8 g L⁻¹.

Figura 30. Porcentagem de adsorção em função da massa do adsorvente. Condições experimentais: granulometria entre 100-200 mesh; C₀ = 10 mg L⁻¹ e t = 15 min a 150 rpm.



Fonte: Autor.

4.4.3 Granulometria do adsorvente CAT

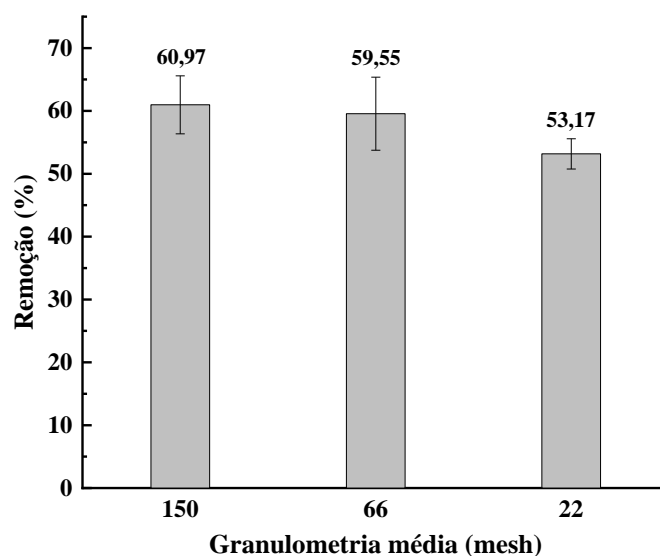
A influência da granulometria de CAT foi estudada e os resultados são demonstrados na Figura 30, realizados por análise de imagem, mostrando a porcentagem de remoção de CBB por CAT em relação a granulometria média medida em mesh.

Observa-se que os resultados de capacidade de adsorção variando-se a granulometria, estatisticamente, com a aplicação do método de *Scott-Knott* com 95% de confiabilidade, afirma-se que não há diferença dessa variável na adsorção do CBB, com porcentagem de remoção de 60%. Escolheu-se a menor granulometria média, de 150 mesh, pois teoricamente possui mais sítios adsorptivos, e uma área superficial maior para que ocorra o processo de adsorção (KELM *et al.*, 2019).

O caráter quebradiço da cerâmica pode ser responsável pela indiferença nos diferentes diâmetros, pois ao fazer o processo de adsorção em uma mesa orbital, algumas partes de cerâmica pode desprender-se dos grânulos maiores e aumentar a eficiência de adsorção, corroborada pelas microimagens obtidas por MEV. Além desse fato, uma filtração simples por filtro de papel não poderia ser utilizada, visto que as partículas

liberadas atravessam o filtro e pode causar dispersão de luz nas análises de UV-Vis e do método de análise de imagem. Desse modo, para a sedimentação das partículas finas de cerâmica em suspensão, a centrífuga foi utilizada como alternativa em todos os testes deste capítulo.

Figura 31. Porcentagem de remoção de CBB em função do diâmetro em mesh de CAT. Condições experimentais: $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$ a 150 rpm e massa de CAT = 200 mg.



Fonte: Autor.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é um estudo da relação da taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo, onde ocorre uma transferência de massa do corante para o interior da partícula do adsorvente fornecendo indicações sobre o tempo necessário para atingir o equilíbrio no processo de adsorção, expressando o limite do processo entre as duas fases (BENJELLOUN et al., 2021).

O estudo é dependente das propriedades do adsorvato e do adsorvente, além de necessitar das condições experimentais otimizadas. Alguns processos influenciam a cinética de adsorção, os quais podem ser afetados pela transferência de massa externa, difusão no poro, difusão na superfície e adsorções químicas e físicas. Além do mais, modelos cinéticos são utilizados para avaliar os mecanismos que podem controlar o processo de adsorção, como o mecanismo de reação química, controle da difusão e transferência de massa (NASCIMENTO et al., 2014)

Os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) ou capacidade de adsorção em um determinado tempo (q_t), que é a quantidade adsorvida na fase sólida em mg g^{-1} , obtidos pela Equação 9, onde a diferença da concentração inicial e a concentração final em relação à massa utilizada e o volume da fase líquida no processo de adsorção é utilizado para a aplicação dos modelos cinéticos.

$$q_e \text{ ou } q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{Equação 9})$$

Onde: q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em determinado tempo t (min);

C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial de soluto na solução;

C_e (mg L^{-1}) é a concentração final de soluto na solução;

m (g) é a massa do adsorvente; e

V (L) é o volume da solução.

Os modelos mais comuns de serem aplicados aos estudos cinéticos incluem o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo linear é usado com frequência, mas o modelo mais adequado para se aplicar em modelos cinéticos são os não lineares, que possuem menor erro significativo nos parâmetros físicos (LIMA, E. C. *et al.*, 2021).

É importante notar que em alguns casos esses modelos cinéticos podem não capturar completamente o mecanismo relacionado ao processo de adsorção (WANG; GUO, 2020). Portanto, em situações desafiadoras, outros modelos podem ser explorados, como o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris e o modelo fracionário de Avrami.

Para modelos não lineares, embora o coeficiente de determinação (R^2) seja utilizado na avaliação do ajuste do modelo, é importante considerar o erro qui-quadrado (χ^2), demonstrado pela Equação 10. O χ^2 compara os valores experimentais com os valores previstos do modelo, visando a minimização do erro na aplicação do modelo. Quanto mais próximo de 1 for o R^2 e quanto mais próximo de zero for o χ^2 , melhor será a adequação dos dados experimentais ao modelo (HO; MCKAY, 1999).

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: χ^2 é o qui-quadrado;

q_{exp} é a capacidade de adsorção experimental; e

q_{cal} é a capacidade de adsorção calculada do modelo.

O modelo conhecido como o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren e amplamente utilizado, é baseado na hipótese de que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre a concentração inicial e a concentração em um dado momento (LAGERGREN, 1907). A aplicação desse modelo é descrita pela Equação 11.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{Equação 11})$$

Onde: K_1 (min^{-1}) é a constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem;

q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (min); e

q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio.

O modelo proposto por Ho e Mckay, mais conhecido como modelo cinético de pseudo-segunda ordem é um modelo de adsorção que assume que a taxa de adsorção é proporcional ao produto da concentração de adsorvato restante e ao quadrado da capacidade de adsorção (HO; MCKAY, 1999). Matematicamente é expresso pela Equação 12. A Equação 13 demonstra o cálculo da taxa de adsorção inicial (h_0) para o modelo de pseudo-segunda ordem.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{(1 + q_e K_2 t)} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde: K_2 (min^{-1}) é a constante de taxa do modelo de pseudo-segunda ordem;

q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (min); e

q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio.

$$h_0 = K_2 q_e^2 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde: h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial;

q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; e

K_2 (min^{-1}) é a constante de taxa do modelo de pseudo-segunda ordem.

O modelo de Weber e Morris é baseado no modelo de difusão intrapartícula, que geralmente é considerado a principal resistência à transferência de massa na camada limite líquida. O modelo pressupõe que a taxa de transporte de massa seja o fator limitante no processo de adsorção e considera que este processo ocorre em etapas sucessivas, com a adsorção inicial ocorrendo na superfície do adsorvente e a difusão subsequente das moléculas adsorvidas no interior dos poros (WEBER; MORRIS, 1963). O modelo de

Weber e Morris é o demonstrado na Equação 14. O gráfico de Weber e Morris pode apresentar multilinearidade, que pode indicar diferentes estágios na adsorção, iniciando com uma transferência de massa externa seguida por difusão em diferentes estágios, no macro, meso e microporo (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989).

$$q_t = K_{WM} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I \quad (\text{Equação 14})$$

Onde: q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t (min);

I (mg g^{-1}) é uma constante de resistência à difusão, relacionada com a espessura da camada limite, quanto maior, maior é o efeito da camada limite; e

k_{WM} ($\text{mg g}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$) é a constante do modelo de Weber e Morris.

O modelo cinético de Avrami, também conhecido como KJMA (abreviação dos nomes Kolmogorov, Johnson, Mehl e Avrami) ou modelo cinético de ordem fracionada de Avrami, consiste em suposições que diz que há a transferência da fase líquida para a fase sólida por meio de nucleação e crescimento, uma analogia com formação de precipitados em análise gravimétrica, e a nucleação é distribuída aleatoriamente que pode ser nucleação heterogênea ou homogênea (OLADOJA, 2016).

Esse processo ocorre em uma superfície homogênea e que a taxa de adsorção é proporcional a potência fracionária do tempo (AVRAMI, 1939). O modelo é representado pela Equação 15.

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-(K_A t)^{n_{AV}}}) \quad (\text{Equação 15})$$

Onde: q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (min);

q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

K_A (min^{-1}) é a constante de taxa do modelo de Avrami; e

n_{AV} é a ordem fracionária relacionada ao mecanismo de adsorção, o expoente de Avrami. O parâmetro n_{AV} do modelo de Avrami é um valor que indica diferentes mecanismos de transformação de fase e a morfologia dos cristais em desenvolvimento.

O modelo de Elovich é um modelo cinético amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção em superfícies sólidas, conforme Equação 16. Este modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à quantidade de sítios ainda não ocupados na superfície e é caracterizado por uma equação que considera a mudança na taxa de adsorção ao longo do tempo. A formulação do modelo formula que a adsorção é um processo complexo que envolve tanto a formação de complexos intermediários quanto a

saturação dos sítios ativos na superfície do adsorvente (ELOVICH, 1962; WU; TSENG; JUANG, 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{\alpha\beta}{\alpha\beta - qt}\right) \quad \text{(Equação 16)}$$

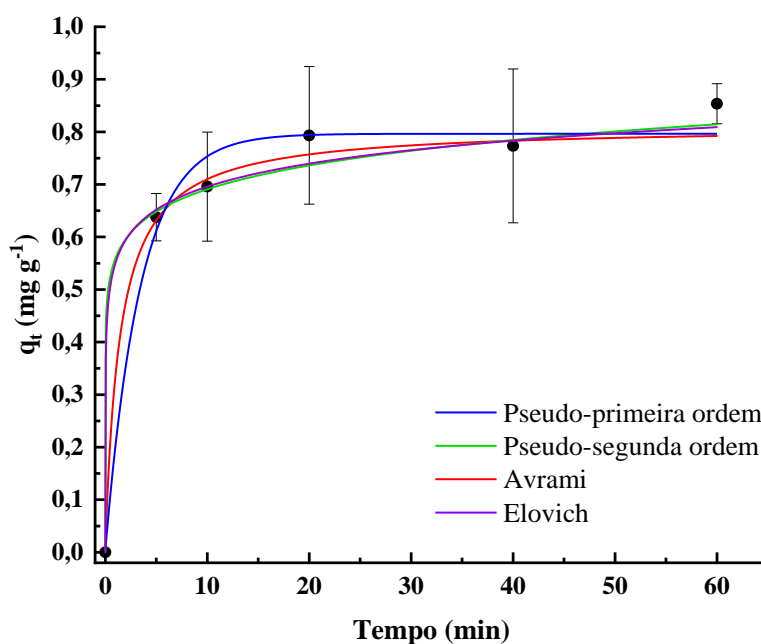
Onde: q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (min);

α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de taxa inicial de adsorção; e

β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) é a constante de taxa de adsorção, relacionada à quantidade de adsorção no equilíbrio.

O estudo cinético foi realizado investigando-se o tempo de agitação/contato do CAT com a solução aquosa de CBB 10 mg L^{-1} . Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich, representados pela Figura 32.

Figura 32. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich.

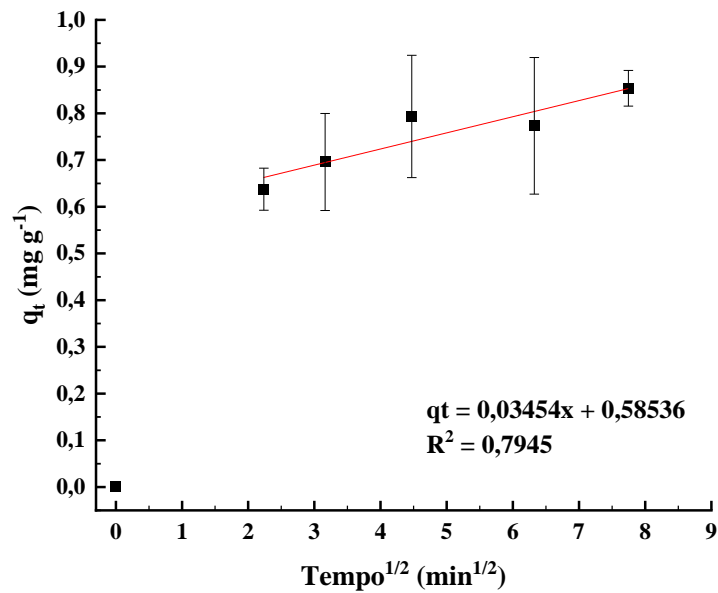


Fonte: Autor.

De acordo com o gráfico obtido da Figura 32, observa-se um equilíbrio de adsorção, estabilizando em tempos maiores que 20 minutos de adsorção.

O modelo cinético de Weber e Morris é representado na Figura 33. O modelo de tendência linear é diferente dos modelos anteriores.

Figura 33. Modelo cinético de Weber e Morris.



Fonte: Autor.

Os parâmetros cinéticos obtidos para os cinco modelos ajustados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.

Pseudo-primeira ordem				
K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2	
0,2914	0,7963	0,9844	0,00195	
Pseudo-segunda ordem				
K_2 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
0,8662	0,8109	0,9568	0,00527	0,5696
Avrami				
K_A (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2	n_{AV}
1,2495	1,5779	0,9589	0,00668	0,09193
Elovich				
β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	χ^2	
15,817	379,505	0,9951	0,00002	
Weber e Morris				
K_w (min ⁻¹)	I (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2	
0,0345	0,5853	0,7945	0,00443	

Fonte: Autor.

Os dados experimentais não se aplicaram bem ao modelo cinético de Weber e Morris, pois não foi possível observar uma tendência múltipla linear aos experimentos realizados, se fosse o caso, o equilíbrio seria alcançado quando q_t não sofresse mudanças com o passar do tempo e observasse uma linha horizontal, significando que a difusão

intrapartícula controlaria o processo de adsorção. Além disso, o R^2 do modelo foi o menor entre os resultados do estudo, 0,79, com um erro χ^2 de 0,00443, que diz que os dados não se adequam bem ao modelo.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, realizado a partir da equação de Lagergren é usado para descrever a remoção do soluto a partir da capacidade de um adsorvente sólido. Assume que a taxa de adsorção é proporcional à concentração do soluto na solução e foi o que melhor adequou-se aos dados experimentais, pois observa-se uma tendência linear horizontal da equação a medida em que o tempo aumenta, com um R^2 igual a 0,9844 e um menor erro de aplicação do modelo χ^2 de 0,00195, que sugerem uma melhor correlação entre os dados experimentais com o modelo aplicado. O parâmetro h_0 para esse modelo demonstrou a adsorção inicial de $0,5696 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, consideraria que a taxa de adsorção seria proporcional ao produto da concentração do CBB e da quantidade de sítios de adsorção do CAT, indicando um R^2 de 0,9568 e um χ^2 de 0,00527, menor do que os parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem. Já o modelo de Avrami, assume que a taxa de adsorção é proporcional a quantidade de sítios na superfície do adsorvente que não foram ocupados pelo soluto, com um R^2 de 0,9589 e um erro χ^2 de 0,00668, com um n_{AV} menor que 1, comprovando que o mecanismo de transição de fase ser explicado pelo modelo aplicado.

O modelo de Elovich obteve o melhor coeficiente de determinação, $R^2 = 0,9951$, e o menor erro, $\chi^2 = 0,00002$, que sugere a formação de múltiplos sítios ativos na superfície do adsorvente, onde a taxa de adsorção decresce com o tempo devido à combinação de difusão e formação de uma camada de adsorvato.

A análise da cinética de adsorção por modelos como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich fornece insights sobre o mecanismo de adsorção e os fatores que influenciam o processo, sendo crucial para otimizar aplicações como tratamento de água.

Enquanto a cinética de adsorção dita o processo em termos de velocidade, a isoterma de adsorção são relações entre a quantidade de substância que foi adsorvida pelo adsorvente, em função da concentração da substância de equilíbrio do soluto à uma temperatura constante.

4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção descreve a adsorção em termos quantitativos a temperaturas constantes para determinar a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) em relação ao adsorvato e avaliar a eficiência do processo de adsorção, pois fornece informações sobre como o adsorvato se distribui entre a fase sólida e a fase líquida em equilíbrio. Alguns modelos de isotermas empregados são os de Langmuir, Freundlich e SIPS (KALAM *et al.*, 2021).

A isoterma de Langmuir, Equação 16, define que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea e que há a formação de uma monocamada, uma molécula por cada sítio de adsorção (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir consegue prever a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}).

$$q_e = \frac{q_{\max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde: q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio;

q_{\max} (mg.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção;

C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de soluto na solução após o equilíbrio; e

K_L (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir.

O modelo de isoterma de Freundlich, Equação 17, supõe que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, onde a formação de uma monocamada não é necessária para a adsorção. Ao contrário de Langmuir, o modelo de Freundlich considera a formação de multicamadas de adsorção. (FREUNDLICH, 1932).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde q (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,

C_e (mg.L^{-1}) é a concentração do soluto na solução após o equilíbrio;

K_F (mg.g^{-1}) é uma constante do modelo de Freundlich; e

n é um parâmetro que se for maior que 1 indica que a adsorção é favorável, que é relacionada com a intensidade de adsorção.

A isoterma de SIPS, Equação 18, é a combinação dos dois modelos Freundlich e Langmuir, que prevê a adsorção em sistemas heterogêneos e contornar uma limitação que é a concentração crescente no modelo de Freundlich (SIPS, 1948). Em baixas

concentrações, a adsorção pode se comportar como o modelo de Freundlich, na forma de uma adsorção em superfície homogênea. Ao aumentar a concentração, o modelo torna-se similar ao de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_S C_e^{1/ns}}{1 + K_S C_e^{1/ns}} q_{max} \quad (\text{Equação 19})$$

Onde: q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração do soluto na solução após o equilíbrio;

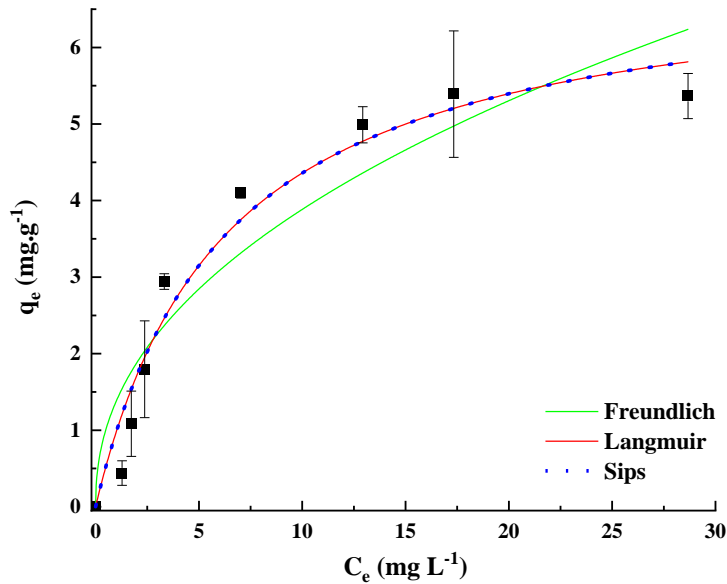
q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção;

K_S é a constante de afinidade do modelo de SIPS; e

$1/ns$ é o expoente adimensional.

As curvas obtidas pelos valores de capacidade de adsorção experimentais adequado aos modelos de isoterma de adsorção, dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente, estão representadas pela Figura 34, e os parâmetros dos modelos aplicados estão representados na Tabela 6.

Figura 34. Modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips.



Fonte: Autor.

Tabela 6. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Langmuir				
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) 7,0758	K_L (mg g ⁻¹) 0,1604	R_L 0,55	R^2 0,9609	χ^2 0,2068
Freundlich				
K_F (L g ⁻¹) 1,3788	n 2,2237	1/n 0,4497	R^2 0,8919	χ^2 0,8918
Sips				
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) 7,0755	K_S (L mg ⁻¹) 0,1485	1/ns 1,0797	R^2 0,9479	χ^2 0,2413

Fonte: Autor.

De acordo com os parâmetros obtidos pela Tabela 6, os resultados da aplicação dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips podem descrever o comportamento da adsorção de CBB por CAT. O modelo de Langmuir possuiu o valor de R_L adequando-se aos valores esperados entre 0 e 1, indicando uma afinidade favorável entre o CAT e o CBB e modelo de Freundlich apresentou o valor n entre 1 e 10, que também indicam uma adsorção favorável (FERREIRA, Aline S. *et al.*, 2019).

O menor erro χ^2 dos modelos é referente ao modelo de Sips. O R^2 dos modelos de Langmuir e de Sips possuem pouca diferença que justifique a escolha de um dos modelos que seja mais apropriado para o processo de adsorção.

O modelo de Freundlich, apesar de possuir o menor coeficiente de determinação, ainda é adequado, indicando um ajuste bom. A capacidade de adsorção máxima do modelo de Sips apresentou uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 7,0755 mg g⁻¹, próximo ao valor de q_{max} do modelo de Langmuir, 7,0758 mg g⁻¹.

A adequação ao modelo de Sips combina os modelos de Langmuir e de Freundlich, levando em consideração a adsorção em monocamada, com apenas um sítio com energia suficiente para adsorver uma molécula de corante, referente a característica de quimissorção, e a adsorção em multicamada (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020).

Possivelmente há a construção de mais camadas com o aumento da concentração de CBB, podendo sugerir também um processo de fisissorção. Os dados experimentais obtidos se adequaram bem a todos os modelos empregados na isoterma de adsorção, indicando uma provável combinação entre os mecanismos predominantes durante o processo (LIMA, Éder Cláudio; ADEBAYO; MACHADO, 2015).

Na literatura são abordados diferentes adsorventes para a remoção do CBB de águas residuais como demonstra a Tabela 7.

Tabela 7. Comparação da capacidade máxima de adsorção com a literatura.

Referência	Analito	Adsorvente	q_{\max} (mg g ⁻¹)
SALES <i>et al.</i> , 2013	Azul brilhante de coomassie G-250	Agalmatolito	11,29
		Agalmatolito trat. ácido	22,89
		Caulinita	9,84
		Caulinita trat. ácido	30,08
ABBAS <i>et al.</i> , 2016	Azul brilhante de coomassie G-250	Carvão ativado da semente do damasco	10,09 (a 22,5 °C) 98,02 (a 50 °C)
		ATA <i>et al.</i> , 2012	Azul brilhante de coomassie G-250
MAGSINO <i>et al.</i> , 2020	Azul brilhante de coomassie R-250	Óxido de grafeno	14,31
SHARMA <i>et al.</i> , 2017	Azul brilhante de coomassie R-250	Nanohidrogel	31,24
Este trabalho	Azul brilhante de coomassie G-250	Caco de telha	7,07

Fonte: Autor.

Considerando os resultados de capacidade máxima de adsorção, este trabalho obteve resultados comparáveis com a adsorção com farelo de trigo, caulinita, e o carvão ativado da semente do damasco. Considerando fatores como produção e complexidade de produção, o CAT possui resultados consideráveis para a remoção do CBB. Por ser uma opção diretamente reciclada e sem tratamento, o uso do CAT torna-se um material com potencial para a adsorção do CBB.

Os modelos de isoterma de adsorção ajudam a compreender e caracterizar o processo de adsorção com o objetivo de desenvolver sistemas de adsorção eficientes. O desenvolvimento de sistemas de adsorção é importante para a descontaminação de águas e efluentes, enfrentando problemas ambientais sérios e preocupantes, além de desenvolver materiais e métodos mais econômicos, como, por exemplo, reaproveitando resíduos de CAT para a adsorção CBB.

4.7 SELETIVIDADE DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A seletividade verifica a interferência no processo de adsorção, verificando o efeito dos íons. As análises foram feitas nas condições otimizadas, demonstradas na Tabela 8, e o fator de interferência foi calculado pela Equação 19.

$$FI = \frac{A'}{A} \quad (\text{Equação 20})$$

Onde FI é o fator de interferência;

A' é referente a porcentagem de adsorção na presença do íon de interesse; e

A é referente a porcentagem de adsorção com a ausência do interferente.

Tabela 8. Fator de interferência do estudo de seletividade.

Íons avaliados	Proporção (CBB/Íon interferente)			
	1:0,5	1:1	1:5	1:10
Na ⁺ e Cl ⁻	1,07	1,06	1,06	1,07
Ca ²⁺ e NO ₃ ⁻	1,07	1,11	1,06	1,10
K ⁺ e SO ₄ ²⁻	1,16	1,11	1,17	1,16
Na ⁺ e HCO ₃ ⁻	1,18	1,23	1,19	1,21

Fonte: Autor.

As interferências podem ser classificadas quanto a seu tipo: sinérgica, sem interação e antagonista. Na sinérgica, o FI é > 1, indicando uma interferência positiva, elevando o sinal analítico, enquanto a antagonista, FI < 1, indica uma interferência negativa em relação a adsorção e FI=1 define uma adsorção sem interação. Alguns fatores de interferências para os íons estudados demonstraram-se sem interferência significativa, visto que estão próximos à 1, enquanto para os íons de K⁺, SO₄²⁻, Na⁺ e HCO₃⁻ a interferência foi sinérgica, aumentando significativamente a adsorção de CBB por CAT.

5 CONCLUSÃO

O resíduo do caco de telha (CAT) em três granulometrias diferentes foi obtido de indústrias de cerâmica vermelha em Monte Carmelo em Minas Gerais, Brasil. O azul brilhante de coomassie G-250 (CBB) foi obtido para a realização dos experimentos. A caracterização química e física do CAT e do CBB foram importantes para avaliar as melhores condições experimentais e ter clareza em relação à estrutura dos materiais. Também foi possível construir e otimizar um método de análise de imagem digital.

A composição química e a morfologia do CAT foram analisadas por EDS e MEV, respectivamente, indicando uma maior composição de oxigênio, de silício e de alumínio, respectivamente 60,25, 25,92 e 6,57%, condizente com o material cerâmico que é composto de óxidos e a morfologia é composta de uma superfície irregular, com fissuras e lâminas em algumas regiões do CAT. A análise por DRX, determinou que a composição majoritária do CAT é de quartzo, o SiO_2 . A análise de IV foi realizada com o CAT, CBB e CAT+CBB. Picos de absorção específicos para cada material foram investigados, indicando uma sobreposição de picos no espectro do CAT+CBB, que pode elucidar uma adsorção. O pH ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do CAT foi avaliado, indicando cargas nula da superfície em pH 5,0.

O espectro do CBB avaliado, obtido por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), demonstrando-se um importante estudo para o método estudado, visto que com a alteração do pH a absorção máxima do espectro. A absorção máxima obtida foi em 558,5 nm para os valores de pH de 5,0 a 9,0. Utilizando um espectrofotômetro UV-Vis e o método de análise de imagem digital, foram construídas duas curvas de calibração, obtendo o coeficiente de determinação e sensibilidade valores comparáveis. Para o método de análise digital o LD e LQ foram de 0,59 e 1,79 mg L^{-1} , respectivamente, e para o UV-Vis, o LD e LQ foram de 0,14 e 0,42 mg L^{-1} , respectivamente.

A avaliação dos parâmetros de adsorção foi determinada para os parâmetros de pH, granulometria e massa. O estudo do pH indicou o pH 5,00 como o pH de melhor adsorção, com porcentagem de remoção de 33,58%. Nesse pH, a forma majoritária da molécula é neutra e a adsorção é favorecida pois em pH maiores que 5,00, onde a superfície com cargas negativas do CAT torna-se predominante. O parâmetro de massa indicou uma constante adsorção em massas maiores que 200 mg, massa selecionada para os outros estudos do trabalho, com porcentagem de remoção de 68,48%. A granulometria

se mostrou estatisticamente indiferentes, e por esse motivo escolheu-se a granulometria de 100-200 mesh.

O estudo da cinética demonstrou um tempo de equilíbrio de adsorção em 20 minutos. Modelou-se os dados experimentais do estudo de cinética em quatro modelos cinéticos, sendo eles: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami, Freundlich e Weber e Morris, sendo os modelos cinéticos que mais se adequaram ao estudo, com exceção ao modelo de Weber e Morris. (R^2) de 0,9844 e menor erro da aplicação do modelo qui-quadrado (χ^2), 0,00195. Esse modelo indica que a adsorção ocorre rapidamente no início, mas diminui à medida que a concentração remanescente de CBB diminui.

Para o estudo das isotermas de adsorção, os modelos aplicados possuíram coeficiente de determinação aceitáveis, indicando boa adequação dos dados ao modelo. O coeficiente de determinação de Langmuir, Freundlich e Sips foram de 0,96, 0,89 e 0,94, respectivamente. O menor erro dos modelos foram de Freundlich e de Sips, que apresentaram capacidade máxima de adsorção de 7,07 mg L⁻¹. A adequação aos modelos sugerem que a adsorção pode ser entendida em um primeiro momento em monocamadas, evoluindo para multicamadas com o aumento da concentração do CBB.

Os resultados de seletividade demonstraram através do fator de interferência que a adsorção ocorre sem interferência significativa com o aumento da concentração dos íons estudados. O método proposto demonstrou-se promissor para a adsorção de CBB por CAT. O CAT pode ser aproveitados de rejeitos industriais de cerâmica vermelha e serem aplicados na remediação ambiental de contaminantes como o CBB. Além disso, o método de análise de imagem digital foi otimizado e utilizado em complemento a um equipamento UV-Vis adequou-se aos procedimentos realizados, contribuindo significativamente para um processo de quantificação do corante.

CAPÍTULO 2 : CACO DE TELHA COMO MODIFICADOR EM ELETRODO DE GRAFITE/ABS PARA A DETERMINAÇÃO DE Pb²⁺

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CHUMBO

A industrialização cresceu em um ritmo acelerado nos últimos cem anos. Com isso, a exploração de recursos de fontes naturais se tornaram necessárias para a evolução tecnológica, porém, preocupantes em níveis ambientais. A extração de potencialmente tóxicos podem causar danos ambientais que afetam diretamente a água e o solo (SANTOS-SACRAMENTO *et al.*, 2021). O chumbo (Pb) está entre os potencialmente tóxicos que se destaca por conta de sua elevada toxicidade (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020).

O chumbo foi um dos primeiros metais a serem utilizados pela população humana, datando de 4.000 anos a.C, e era bastante utilizado em encanamentos, utensílios domésticos e brinquedos, entre outras aplicações. O chumbo era utilizado devido a seu baixo ponto de fusão comparado a outros metais (LOARRIDGE, 2021).

Conhecido por sua densidade e coloração cinza opaca, o chumbo é obtido principalmente do mineral galena, que é composto majoritariamente de sulfeto de chumbo. No entanto, a obtenção do chumbo tem um impacto ambiental significativo. A contaminação do solo e dos lençóis freáticos por escoamento é uma preocupação, além da liberação de substâncias secundárias tóxicas durante o processo de purificação, o que pode afetar a saúde humana (LI *et al.*, 2020; SCHEFFER *et al.*, 2024; ZHANG *et al.*, 2012).

Na natureza, o chumbo é persistente e não pode ser decomposto e nem é biodegradável, o que leva à sua acumulação no ar, no solo e em fontes de alimento devido a sua ecotoxicidade. Ao longo da cadeia alimentícia, a biomagnificação acaba ocorrendo, aumentando a concentração significativamente, principalmente em alimentos de origem aquática. Nos organismos vivos, o chumbo não é um elemento essencial para a realização de funções biológicas. Além disso, a exposição ao chumbo tem efeitos de bioacumulação, onde o metal se acumula nos organismos vivos, causando efeitos tóxicos e prejudiciais para a saúde (ASSI *et al.*, 2016; COLLIN *et al.*, 2022b; TAGHAVI *et al.*, 2023).

A alta toxicidade do chumbo é preocupante pois pode provocar diversas doenças agudas ou crônicas para os seres humanos. Os principais sintomas de contaminação humana por chumbo (condição chamada de saturnismo) são de ordens neurológicas, como dor de cabeça e perda de memória, além de causar anemia, hipertensão e causar danos no sistema reprodutivo, diminuindo a taxa de nascimento de bebês (EIRÓ *et al.*, 2021).

A geração de espécies reativas de oxigênio no corpo humano causado pela intoxicação por chumbo resulta na destruição de células e tecidos, afetando com doenças cardiovasculares e câncer (COLLIN *et al.*, 2022a). Já em crianças, o chumbo pode causar danos irreversíveis atingindo o desenvolvimento cerebral, gerando déficits cognitivos e problemas comportamentais (PILON *et al.*, 2022).

A contaminação ocupacional por chumbo também é um problema em grandes cidades devido a condições precárias de trabalho, que mostra a importância do equipamento de proteção individual (LABANCA, 2023). As legislações que controlam a quantidade máxima permitida de chumbo em água e em sedimentos são rígidas devido a magnitude dos problemas ocasionados.

1.2 LEGISLAÇÃO

A Organização Mundial da Saúde (OMS) identifica o chumbo como um dos dez produtos químicos mais preocupantes para a saúde pública, junto com os elementos cádmio, arsênio e mercúrio. A preocupação tem como objetivo proteger a saúde de trabalhadores, crianças e pessoas em período reprodutor (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022).

Além disso, a Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA define a concentração total de chumbo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em efluentes (CONAMA, 2011). O CONAMA também define a concentração de 35 mg kg^{-1} em sedimentos com a Resolução nº 454 de 2012 (CONAMA, 2012). A legislação brasileira através da Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de outubro de 2017 do Ministério da Saúde define o valor de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo como o limite máximo permitido em água potável (BRASIL, 2017). Essa Consolidação tem como o objetivo de minimizar os riscos à saúde associados à exposição ao chumbo, em concordância com a OMS para o valor limite em água potável recomendado como seguro para a ingestão, também de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, equivalente a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

A determinação de chumbo em água é de extrema importância e pode ser realizada por várias técnicas analíticas, como a espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS – do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*), a espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS – do inglês, *graphite atomic absorption spectrometry*). A técnica de AAS é amplamente utilizada para a determinação de concentrações moderadas de chumbo, na ordem de mg L^{-1} . Já a técnica de GFAAS utiliza um forno de grafite para melhorar o processo de atomização, permitindo a determinação de chumbo em concentrações mais baixas na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, aumentando a sensibilidade e detectabilidade (SKOOG *et al.*, 2014).

Além dessas, outras técnicas também são utilizadas para a determinação de chumbo, como as técnicas eletroquímicas. Geralmente, as análises por essas técnicas estão atreladas a um processo de pré-concentração (SKOOG *et al.*, 2014; ZAKY M.; ELGENDY KH.; GOMAA A., 2017). As técnicas eletroquímicas para a determinação de chumbo vem sendo destacadas por suas vantagens em termos de sensibilidade, precisão, disponibilidade e custo (WU *et al.*, 2023).

1.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

As técnicas eletroanalíticas envolvem a medição de propriedades elétricas, como condutância, corrente (i) e potencial (E), para determinar a concentração de espécies químicas. Essas técnicas utilizam reações de oxidação-redução para gerar uma corrente elétrica que flui através do circuito, permitindo a sua quantificação e a análise das concentrações das substâncias envolvidas. Os métodos eletroanalíticos avaliam concentração de analitos de interesse e mecanismos de reação por meio de fatores como diferença de potencial, intensidade de corrente e acúmulo interfacial de carga (ALEIXO, 2003; LOVRIC', 2010).

Os processos envolvidos em uma análise eletroquímica podem ocorrer na superfície do eletrodo ou por meio da solução, divididos em, respectivamente, métodos interfaciais e não-interfaciais. A técnica de condutometria permite a medida da variação da condutividade com uma aplicação de potencial de corrente alternada, baseada na movimentação de ânions e cátions das espécies presentes no meio. Essa técnica faz parte dos métodos não-interfaciais e permite a previsão da composição iônica, podendo determinar a concentração de eletrólitos em soluções simples (KAYA *et al.*, 2023).

Os métodos interfaciais, que ocorrem entre a superfície do eletrodo e a solução, estudam os processos químicos e físicos envolvidos. Eles investigam a transferência de elétrons, a adsorção e outras interações que podem ocorrer na superfície do eletrodo. Os métodos interfaciais se dividem em métodos estáticos e dinâmicos. Nos métodos estáticos, como a potenciometria e a titulação potenciométrica, a corrente não é aplicada; em vez disso, mede-se o potencial do sistema para determinar concentrações. Já nos métodos dinâmicos, aplica-se um potencial controlado ou uma corrente constante para estudar o comportamento eletroquímico do sistema. A técnica de voltametria se destaca como um método dinâmico, onde um eletrodo de referência é utilizado para manter um potencial elétrico estável e conhecido, medido em volts (V), permitindo a medida do potencial no eletrodo de trabalho e o auxiliar, responsável por fechar o circuito (SKOOG *et al.*, 2014).

A voltametria é amplamente utilizada para estudar as propriedades redox de espécies químicas em solução. Envolve a aplicação de um potencial variável controlado em um eletrodo de trabalho e a medida da corrente resultante, que podem dar informações sobre os mecanismos e as velocidades das reações envolvidas no processo (SILVA *et al.*, 2021a).

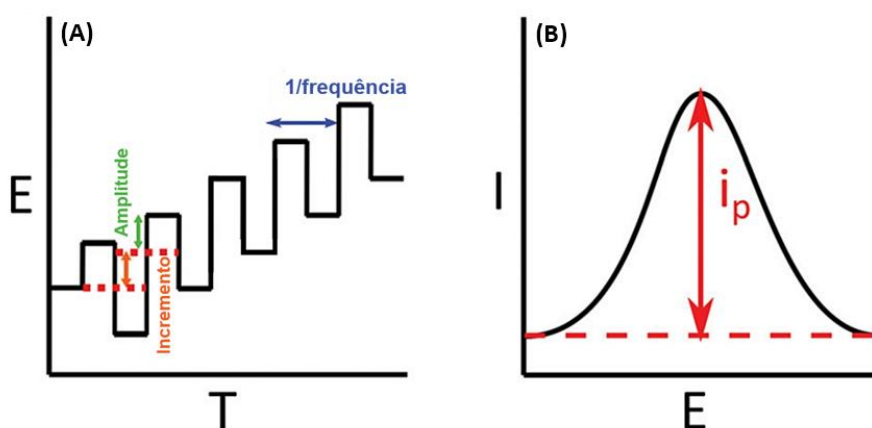
A técnica de voltametria possui diversas modalidades, como a voltametria de pulso (PV, do inglês, *pulse voltammetry*), voltametria por pulso diferencial (DPV, do inglês, *differential pulse voltammetry*), voltametria cíclica (CV, do inglês, *cyclic voltammetry*) e voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês, *square wave voltammetry*). Inicialmente, a técnica de PV era realizada com um eletrodo por gotejamento de mercúrio, encontrando problemas de correntes de fundo, que limitava a sensibilidade da técnica, resolvidos nas técnicas posteriores de DPV, SWV e CV. A medida de corrente em um voltamograma por DPV pode ser realizada mais rapidamente por SWV. (LOVRIC', 2010; SANDFORD *et al.*, 2019).

1.3.1 Voltametria de onda quadrada com redissolução anódica

Na voltametria de onda quadrada, o potencial controlado é aplicado em etapas (*step*, em inglês) na forma de ondas. O incremento de potencial pode ser avaliado nessa técnica, determinando o tempo total da técnica. Valores de incremento de potencial variam entre 0,5 a 20 mV. A frequência é um dos parâmetros importantes em serem avaliados por voltametria de onda quadrada, junto com a amplitude de pulso. A frequência

define a rapidez em que as mudanças ocorrem na reação redox, e é entendida como o valor de dois ciclos completos em Hertz (Hz). A amplitude de pulso é a diferença de potencial aplicado na análise. O voltamograma resultante da análise apresenta uma corrente de pico (i_p) que pode ser correlacionada com a concentração do analito. Esses parâmetros e a i_p são apresentados na Figura 35 (MIRCESKI; STOJANOV; OGOREVC, 2019).

Figura 35. Formato da variação dos pulsos da onda quadrada (A) e corrente de pico relacionado a espécie (B).



Fonte: BORRILL, *et. al.*, 2019 (adaptado pelo Autor).

A corrente de fundo é um dos problemas minimizados da PV, a corrente residual dos componentes faradaicos e capacitivos. A técnica de SWV envolve a polarização do eletrodo de trabalho, avaliando a medida analítica em função da concentração em uma área limitada do eletrodo, geralmente de alguns milímetros, para estimular a polarização.

Para complementar a voltametria, a voltametria de redissolução aumenta a sensibilidade da técnica e diminui a limitação por corrente faradaica de fundo. Esse processo de redissolução envolve a pré-concentração do analito com a aplicação de um potencial constante e controlado realizado no próprio eletrodo de trabalho. A voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês, *anodic stripping voltammetry*) é utilizada para a detecção de metais pesados como o chumbo, visto que os metais podem ser depositados no eletrodo através da eletrólise da solução com o seu respectivo íon. Após a eletrólise, há uma etapa de repouso do sistema, uma etapa de determinação e uma etapa de redissolução, em valores de potencial mais positivos, onde a espécie metálica volta a sua forma iônica na solução (BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019).

No meio da solução de análise podem ocorrer diversos efeitos de matriz relacionado a seus componentes na resposta eletroquímica. Efeitos como interferências

químicas e físicas podem ser resolvidas com a otimização das etapas experimentais, diminuindo interferências entre o eletrodo e a solução (ZOSKI, 2007).

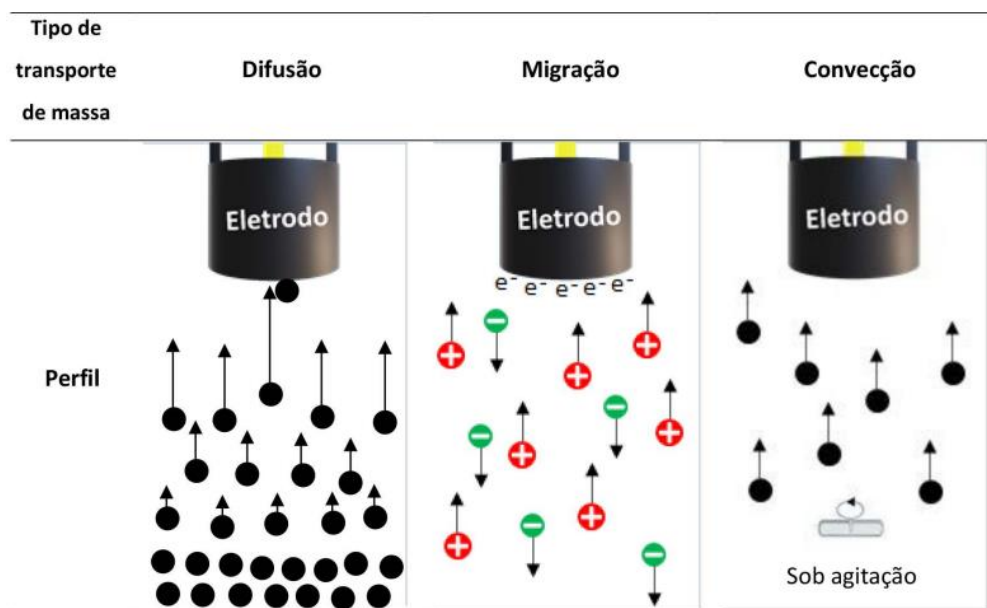
Deste modo, a técnica combinada de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (SWVASV, do inglês, *square wave anodic stripping voltammetry*) torna-se conveniente para diminuir os limites de detecção alcançados apenas com a aplicação da técnica voltamétrica direta.

1.3.2 Modificações com impressora 3D e filamentos termoplásticos

O desenvolvimento de metodologias analíticas com a utilização de impressão tridimensional (3D) para a instrumentação de química analítica permitem que uma ampla gama de dispositivos e objetos sejam criados e aplicados para diferentes áreas. As etapas envolvidas na impressão 3D são de fácil utilização e os filamentos utilizados (termoplásticos), o ácido polilático (PLA, do inglês, *poly-lactic acid*) e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS, do inglês, *acrylonitrile butadiene styrene*) podem ser utilizados para imprimir suportes para eletrodos, células eletroquímicas e dispositivos de baixo custo aplicados na construção de metodologias eletroanalíticas (PETRONI *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2020).

As metodologias eletroanalíticas estudam o transporte de carga do eletrólito para o eletrodo, o que permite a quantificação das espécies eletroativas. O transporte de massa para a superfície dos eletrodos podem ocorrer por processos do tipo de difusão, migração ou convecção (agitação), como mostra a Figura 36. Os eletrodos modificados têm sido amplamente utilizados em estudos durante os últimos anos para a determinação de íons metálicos em baixas concentrações (MONTEIRO; DOS SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020; ZOSKI, 2007).

Figura 36. Tipos de transporte de massa das espécies da solução para o eletrodo.



Fonte: Monteiro, *et. al.*, 2020.

Na interface do eletrodo, podem ocorrer uma variedade de processos como reações químicas, reorganização estrutural e adsorção de espécies químicas. Esses fenômenos têm um impacto significativo no tempo do processo de transferência de massa, afetando diretamente a cinética das reações eletroquímicas (BRETT; BRETT, 1993). Por exemplo, a adsorção de espécies na superfície do eletrodo pode alterar a taxa de transferência de massa e influenciar a sensibilidade da detecção melhorando a resolução dos picos dos voltamogramas obtidos (SCHOLZ, 2010). A compreensão desses processos na interface eletrodo-solução é crucial para o desenvolvimento e otimização de métodos eletroquímicos para análise de íons metálicos e outras espécies químicas em solução.

Na literatura são abordadas diversas modificações de eletrodos de trabalho para realizar a determinação de chumbo em diferentes matrizes, como os eletrodos de pasta de carbono (CPE, do inglês, *carbon pastes electrodes*), os eletrodos feitos de filamentos termoplásticos que podem ser misturados a grafite ou grafeno gerando compósitos condutores como o eletrodo de PLA/carbono ($LD = 2,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e o eletrodo de PLA/negro de carbono cilíndrico ($LD = 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$) (CHOINSKA *et al.*, 2021; WALTERS *et al.*, 2020).

Este capítulo utiliza o CAT para a modificação de um eletrodo a base de grafite/ABS para a quantificação do Pb^{2+} por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Aplicar o caco de telha como modificador no desenvolvimento de eletrodo para a determinação de Pb^{2+} por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

2.2 ESPECÍFICOS

- Modificar eletrodo de G/ABS com CAT que forneça melhor resposta para o chumbo por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica
- Otimizar os parâmetros para a determinação de chumbo por voltametria com onda quadrada: influência do eletrólito suporte, do pH do eletrólito suporte, e porcentagem de CAT no eletrodo.
- Otimizar os parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada: amplitude de pulso, frequência de pulso e incremento de potencial.
- Otimizar o melhor tempo de eletrodeposição para a redissolução anódica.
- Desenvolver curvas de calibração para o chumbo por adição de padrão e por padrão externo. Determinar o efeito matriz para a detecção de chumbo.
- Avaliar figuras de mérito como determinar os limites de detecção e quantificação e realizar ensaios de recuperação para o método de detecção por chumbo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES QUÍMICOS E SOLUÇÕES

Todos os produtos químicos utilizados neste capítulo são de grau analítico. Água ultrapura deionizada (resistividade não inferior a 18,2 MΩ cm a 298 K) de um sistema de purificação de água (Millipore) foi usada em todos os experimentos. As vidrarias e os frascos foram previamente limpos e descontaminados em banho de HCl 10% (v/v) durante 24 horas, lavados várias vezes com água deionizada e secos à temperatura ambiente. Hidróxido de sódio (NaOH) Sigma-Aldrich 98%, ácido clorídrico (HCl) Synth 36,46 p.m., acetonitrila Sigma-Aldrich e ácido acético glacial Vetec foram utilizados para o preparo de soluções durante os experimentos. O pó de grafite com tamanho de partícula menor que 20 μm da marca Sigma-Aldrich foi obtido para a fabricação do eletrodo.

O padrão de alta pureza de chumbo de 1000 mg L⁻¹ foi adquirido da marca Vetec para a realização dos experimentos. Soluções de ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹, Britton-Robinson (a partir de soluções de ácidos acético, fosfórico e bórico) 0,04 mol L⁻¹ e fosfato 0,2 mol L⁻¹ foram preparadas e utilizadas durante os testes. Uma solução de HCl e outra de NaOH, ambas a 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas para as correções de pH dos experimentos.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos de cerâmica vermelha (CAT) foram obtidos conforme mencionado no capítulo 1 (p. 20, seção 3.2). Filamentos de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) de 1,75 mm com coloração natural marfim e vermelho qualidade *Premium* da marca Slim 3D foram obtidos para a confecção dos materiais impressos em 3D. O pó de grafite com tamanho de partícula menor que 20 μm da marca Sigma-Aldrich foi obtido para a fabricação dos eletrodos modificados.

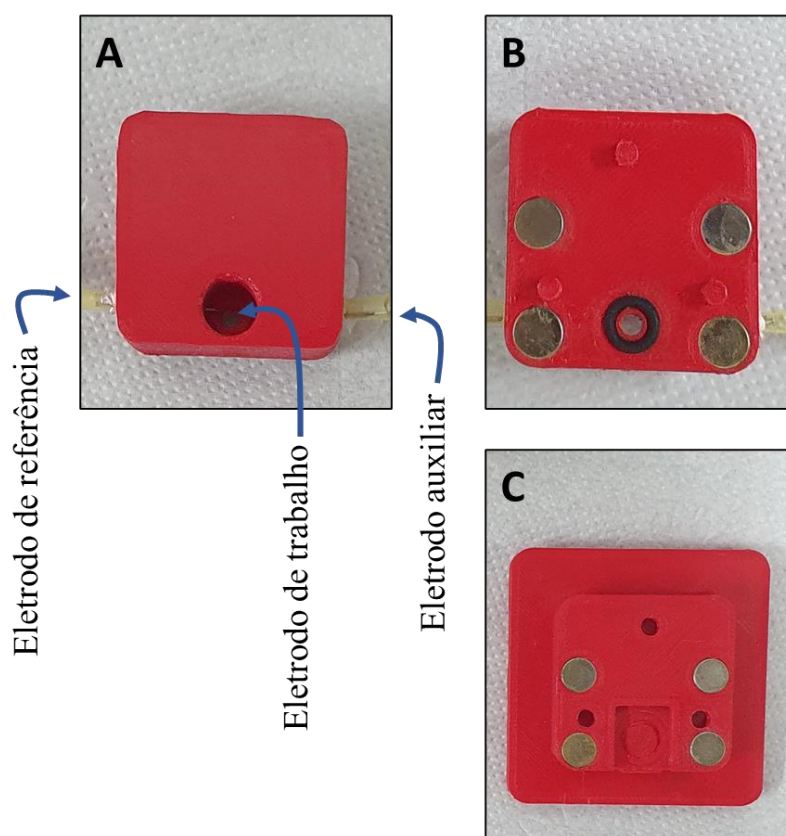
3.2.1 Célula eletroquímica e dispositivos utilizados

Utilizou-se o *software* gratuito FreeCad para a prototipagem dos componentes impressos em 3D. O arquivo STL, modelo de linguagem mosaico padrão, foi fatiado com o *software* Ultimaker Cura e convertido para G-Code, padrão para a impressora 3D FDM

(Creality Ender-3, Shenzhen). Os parâmetros de impressão com filamento de ABS foram: 250 °C de temperatura do bico; 110 °C de temperatura da mesa; 60 mm/s de velocidade de impressão; 0,12 mm como altura da camada e preenchimento de 30%.

Uma célula eletroquímica foi impressa, adaptada de Novais *et al.*, 2024. A célula, representada pela Figura 37, é constituída de duas partes principais, a base com um espaço para a acoplagem do eletrodo e uma parte superior, onde fica uma cela vazada, com dois orifícios para a acoplagem dos eletrodos de referência e auxiliar em lados opostos. A junção de cada parte é realizada por imãs e entre o eletrodo de trabalho há uma porca reguladora para prender o eletrodo na parte superior, onde há uma borracha que impede o vazamento de uma solução suporte. A célula impressa tem a capacidade de 500 µL da solução de suporte.

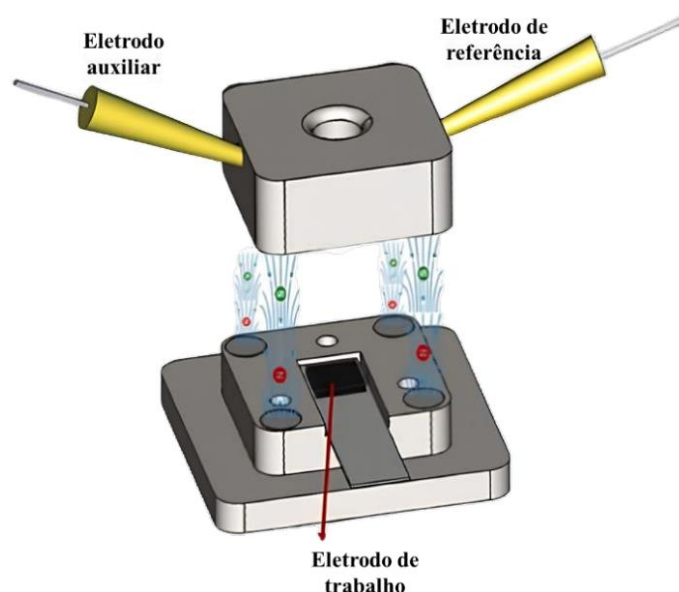
Figura 37. Célula eletroquímica. A e B são a parte superior da célula, A é a vista de cima e B a vista da parte de baixo, enquanto C é a base que encaixa com os imãs da parte B.



Fonte: Autor.

Um esquema da célula eletroquímica criada por Novais *et al.*, 2024, adaptada por Zizi e Mendonça, 2023, é demonstrado na Figura 38. Nessa figura, é possível observar a junção entre as partes e a localização do eletrodo de trabalho, de referência e do eletrodo auxiliar.

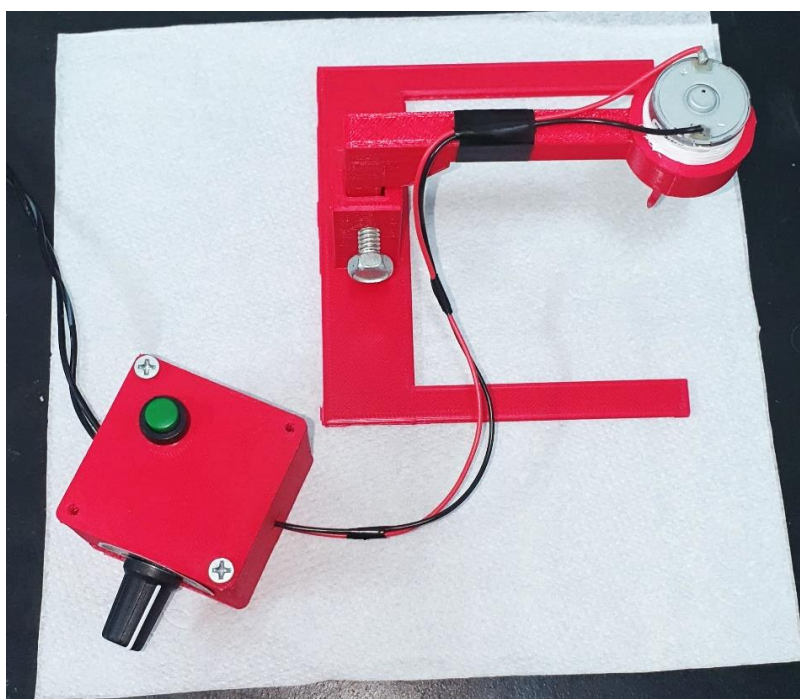
Figura 38. Esquema da célula eletroquímica impressa em ABS.



Fonte: Novais *et al.*, 2024. Adaptado por Zizi e Mendonça, 2023.

Um sistema de agitação foi construído, impresso em 3D e adaptado com um mini motor, demonstrado na Figura 39. O aparelho possui um botão interruptor e um potenciômetro de ajuste de velocidade. A peça de agitação possui uma pá de agitação acoplada no mini motor, permitindo uma rotação no próprio eixo que permite a agitação solução na célula eletroquímica. A pá de agitação pode ser colocada acima da célula eletroquímica criada sem que haja interferências na célula eletroquímica.

Figura 39. Sistema de agitação do método.



Fonte: Autor.

Suportes para a confecção dos eletrodos foram impressas em ABS no formato de remo, com ranhuras na parte superior e inferior que permite a adesão melhor de um substrato ao eletrodo. O formato permite a utilização do eletrodo na célula eletroquímica confeccionada.

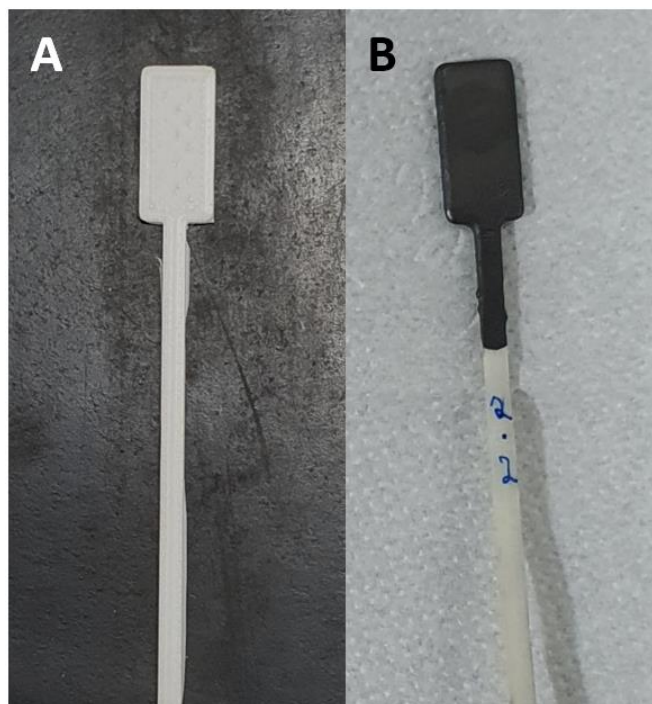
3.3 PREPARO DO ELETRODO MODIFICADO

O preparo de um compósito condutor e do sensor eletroquímico foi feito a partir do procedimento de Petroni *et al.*, 2021, otimizado pelo grupo RELAM. Em um frasco de vidro com tampa, adicionou-se acetona (5 mL) e pedaços de ABS sobre agitação constante em uma mesa agitadora com barra magnética durante um tempo de 30 minutos. Após a solubilização dos filamentos durante o tempo, adicionou-se o pó de grafite, deixando a proporção de grafite/ABS em 50/50% (m/m) permanecendo a agitação durante 15 minutos. Após o tempo, forma-se um compósito condutor de G/ABS. Em outros frascos, realizou-se o mesmo procedimento, adicionando-se uma massa de grafite e outra de CAT. A porcentagem de CAT no lugar de grafite foi de 1, 5, 10, 15 e 20% (m/m).

Para a criação do sensor eletroquímico, a agitação foi interrompida e em seguida e mergulhou-se o suporte de ABS no compósito sete vezes durante aproximadamente 5 segundos a fim de obter uma fina camada de material, recobrindo a superfície do suporte. O eletrodo de G-ABS e o eletrodo de CAT-G-ABS modificado com caco de telha nas determinadas porcentagens foram criados em triplicata, a porcentagem indica o número no nome do eletrodo, por exemplo, 1% de CAT é CAT1-G-ABS.

Os eletrodos resultantes são secos à temperatura ambiente durante 72 horas. Os eletrodos recebem um lixamento mecânico com lixas d'água nas variações de 1500 e 3000 para obter uma superfície plana, lisa e polida. A figura 40 mostra o suporte em filamento termoplástico e o eletrodo revestido com o compósito de CAT1-G-ABS. A aparência de todos os eletrodos são similares.

Figura 40. Base impressa em ABS (A) e eletrodo revestido com compósito de CAT1-G-ABS (B).



Fonte: Autor.

Os estudos para a otimização da determinação de Pb^{2+} foram realizados com análises em batelada. A Figura 41 mostra os eletrodos utilizados, o eletrodo Ag/AgCl/KCl sat como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho nessa fase inicial foi o eletrodo CAT1-G-ABS.

Figura 41. Eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e o frasco modificado com KCl para armazenar o eletrodo de referência.



Fonte: Autor.

Todas as medições de SWV foram realizadas em um potenciostato PocketSTAT da marca Ivium Technologies, demonstrado na Figura 42, que foi conectado ao *software* IviumSoft para controle das análises. O instrumento foi utilizado no laboratório da UFU campus Monte Carmelo, assim como a realização dos experimentos.

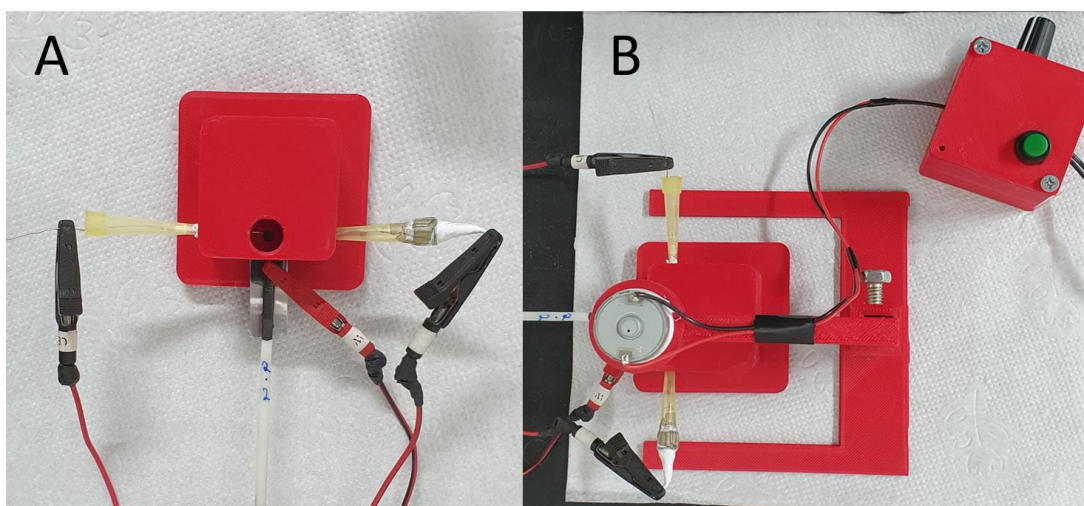
Figura 42. Potenciostato Ivium PocketSTAT.



Fonte: Autor.

O sistema montado da célula eletroquímica com os eletrodos devidamente conectados são apresentados na Figura 43, onde ocorre todo o procedimento a ser otimizado para a determinação de Pb^{2+} . Há uma placa retangular de alumínio reaproveitada de lata de refrigerante que foi lixada para a remoção da tinta abaixo do eletrodo de trabalho.

Figura 43. A é a célula eletroquímica e B é a célula eletroquímica com o agitador.



Fonte: Autor.

3.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Inicialmente, fixou-se o potencial da eletrodeposição do Pb^{2+} sobre a superfície do eletrodo em $-1,1$ V, durante um tempo de 120 segundos, com mais 10 segundos sem agitação ao final. A amplitude de pulso foi fixada em 50 mV, a frequência de onda quadrada foi mantida em 15 Hz e o incremento de potencial mantido em 5 mV. As análises foram realizadas em um ciclo com potencial de início de $-1,1$ V e terminando no potencial de $+0,2$ V. As medições foram realizadas em triplicata em um volume de 400 μ L de eletrólito suporte. Para a limpeza da célula entre as medidas utilizou-se água ultrapura para fazer a lavagem abundantemente, visto que o sistema é desmontável e permite que a limpeza ocorra entre uma medida e outra.

Avaliou-se a melhor solução como eletrólito de suporte na determinação dos íons Pb^{2+} . Uma solução de 24 μ mol L^{-1} de Pb^{2+} foi utilizada para os experimentos. Utilizou-se soluções de acetato 0,1 mol L^{-1} , Britton-Robinson 0,04 mol L^{-1} e fosfato 0,2 mol L^{-1} em pH 4,85 para a verificação da melhor condição de análise. Os resultados foram obtidos pela técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

Após a avaliação do melhor eletrólito, verificou-se o pH da solução nos valores de 3,00, 4,00, 4,85, 6,00 e 7,00. O pH 4,85 é muito utilizado na literatura (ZIZI; MENDONÇA, 2023). Uma solução de 4,82 μ mol L^{-1} foi utilizada. A melhor condição foi selecionada. Depois, a porcentagem de CAT no eletrodo foi avaliada com solução de Pb^{2+} a 2,5 μ mol L^{-1} . As concentrações foram otimizadas a medida em que foram ocorrendo os testes.

3.4.1 Otimização da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica e tempo de eletrodeposição para a determinação de íons Pb^{2+}

No *software*, alguns parâmetros foram estudados para a SWV para a varredura do potencial. Com uma concentração de Pb^{2+} de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ estudou-se a amplitude de pulso, avaliando 10, 30, 60, 90 e 120 mV, a frequência de onda quadrada 5, 15 e 25 Hz, o incremento de potencial de 2, 4 e 6 mV.

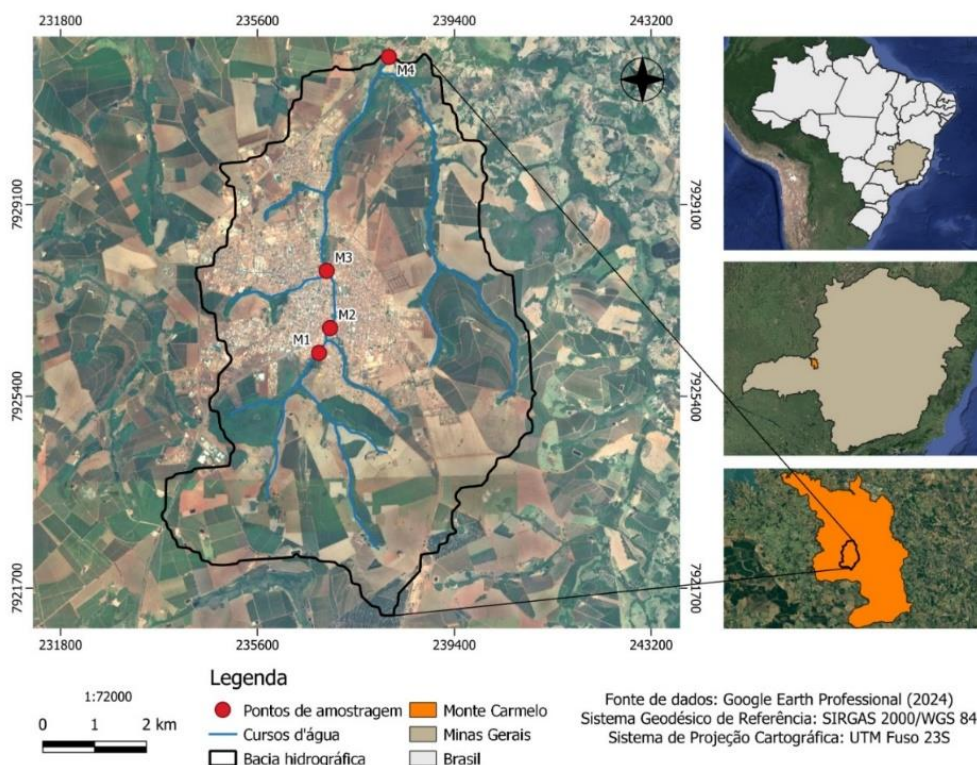
O tempo de eletrodeposição inicial foi avaliado em tempos e o tempo de reação de 40, 60, 80, 100, 120 e 140 s. Uma solução de Pb^{2+} de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi utilizada durante as análises.

3.5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Pb^{2+} E EFEITO MATRIZ

Uma curva de calibração por padrão externo do Pb^{2+} foi obtida nas condições otimização da técnica de SWASV realizada nos procedimentos anteriores. As concentrações conhecidas do íon Pb^{2+} foram: 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em alíquotas de $400 \mu\text{L}$ de solução total na célula eletroquímica.

Foi elaborada uma curva de calibração por adição de padrão, onde foram adicionadas concentrações de 0,0, 0,2, 0,4, 0,6 e $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+} a uma amostra de água com concentração desconhecida, coletada em um rio. Inicialmente, foram utilizados $200 \mu\text{L}$ da amostra, fortificada com volumes crescentes da solução padrão, totalizando $400 \mu\text{L}$ de solução de análise em cada etapa. As curvas analíticas foram obtidas a partir da corrente de pico (ip) em função da concentração de Pb^{2+} . A amostra de água (M1) foi coletada no Córrego Mumbuca, em Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil, como indica a Figura 44, e armazenada em garrafas de polietileno limpas, sob refrigeração, até o momento da análise (RIBEIRO, 2024).

Figura 44. Localização da área de coleta da amostra (M1) no córrego Mumbuca.



Fonte: RIBEIRO, 2024.

A partir das sensibilidades das curvas obtidas para o analito, a porcentagem do efeito matriz (EM) foi calculada. O efeito matriz foi investigado levando em consideração a sensibilidade de ambas as curvas de calibração. A Equação 20 demonstra o cálculo realizado.

$$EM (\%) = \frac{S_{AP} - S_{PE}}{S_{PE}} \times 100 \quad (\text{Equação 21})$$

Onde EM é o Efeito Matriz;

S_{AP} é a sensibilidade obtida pela curva de adição de padrão; e

S_{PE} é a sensibilidade obtida pela curva de padrão externo.

3.6 FIGURAS DE MÉRITO

Algumas figuras de mérito foram investigadas nesse capítulo, o limite de detecção, o limite de quantificação, a repetibilidade e o ensaio de fortificação e recuperação. O LD e o LQ foram calculados de acordo com a IUPAC, utilizando-se o desvio padrão do branco, conforme mostrado no primeiro capítulo (p. 29).

A repetibilidade foi investigada para o procedimento otimizado. Com concentrações conhecidas de 0,4, 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ de Pb²⁺, foi avaliada a repetibilidade realizando as medidas por pela técnica de SWVASV.

Os ensaios de fortificação e de recuperação da amostra com Pb²⁺ foram realizados adicionando uma concentração de 0,6 mg L⁻¹ de Pb²⁺ e 10 µL de uma amostra com concentração desconhecida de Pb²⁺ totalizando 400 µL totais para a realização da técnica de SWVASV.

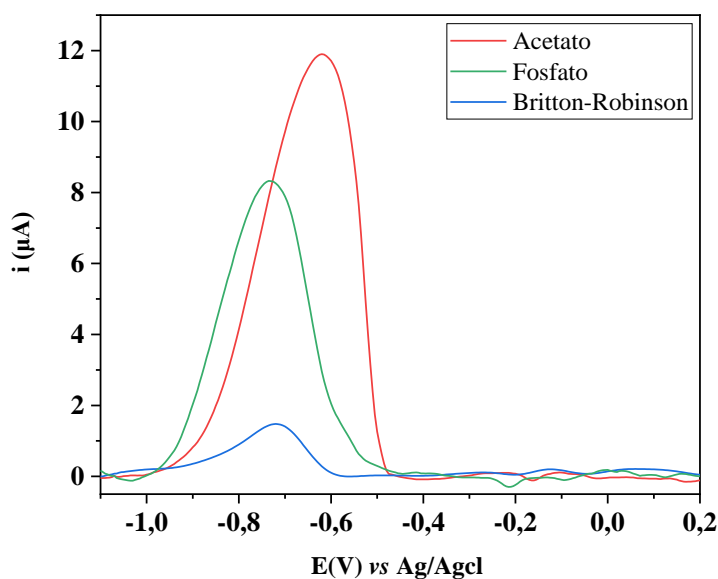
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1.1 Influência do eletrólito na detecção do Pb^{2+}

A solução do eletrólito de suporte foi inicialmente verificado por voltametria de onda quadrada. Os voltamogramas obtidos para os três tampões estão na Figura 45. A Figura 46 mostra a variação da intensidade da corrente de pico (i_p) para cada tampão utilizado.

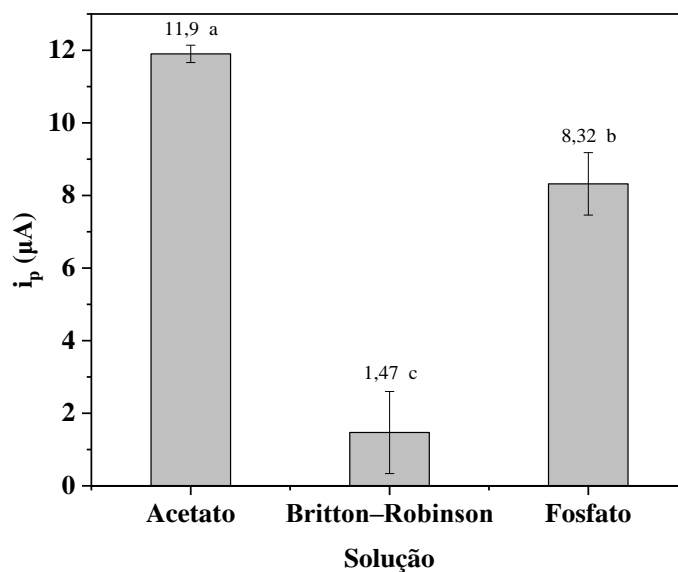
Figura 45. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} na presença de diferentes eletrólitos de suporte (Ac, BR e F). Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 24,0 μ mol L^{-1} .



Fonte: Autor.

As condições observadas na Figura 46, mostram que a o melhor eletrólito de suporte é a solução de acetato 0,01 mol L^{-1} , indicada pela maior corrente de pico. Esse tampão foi selecionado para a realização dos próximos estudos de otimização. O teste estatístico *Scott-Knott* confirma a significância da escolha validando a superioridade do tampão acetato em relação aos outros eletrólitos de suporte estudados.

Figura 46. Intensidade da corrente de pico para diferentes eletrólitos Ac, BR e F.



Fonte: Autor.

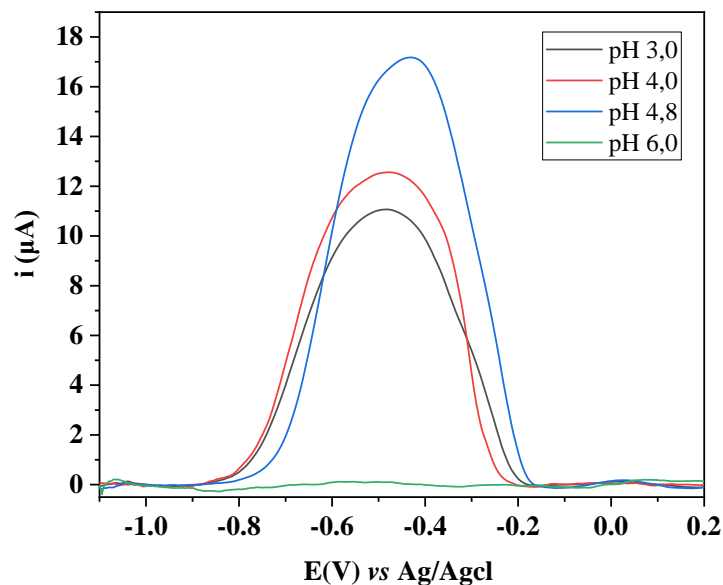
A solução de acetato tem sido amplamente utilizada em metodologias eletroanalíticas para a determinação de Pb^{2+} devido às suas vantagens significativas. Este eletrólito melhora a detectabilidade da técnica ao fornecer um meio adequado para a transferência de elétrons, o que é crucial para a precisão na medição dos níveis de chumbo. Além disso, o acetato ajuda a minimizar a interferência entre a solução e o analito, permitindo uma detecção maior durante a análise (CHOINSKA *et al.*, 2021; DAHAGHIN; KILMARTIN; MOUSAVI, 2020; LU *et al.*, 2021).

4.1.2 Influência do pH do eletrólito suporte na determinação de Pb^{2+}

O pH da solução de acetato a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi avaliado pela técnica de voltametria de onda quadrada. Os voltamogramas obtidos para essa etapa estão dispostos na Figura 47. A Figura 48 demonstra a intensidade de pico em relação aos valores de pH investigados.

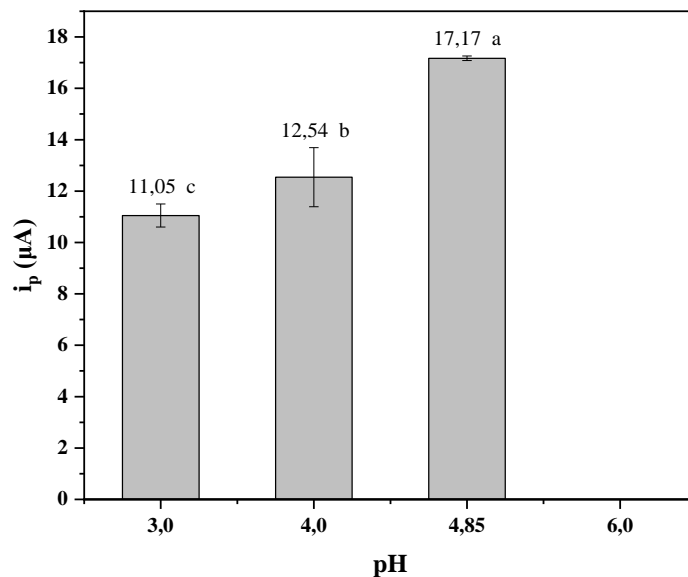
A influência do pH é observável através das figuras, evidenciando o aumento da resposta obtida em pH 4,8, com a maior intensidade da corrente de pico. Os outros valores de pH 3,0 e 4,0 diminuiram a resposta analítica, enquanto o eletrodo em pH 6,0 não obteve resposta significativa.

Figura 47. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com os valores de pH estudados para a solução de Ac. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 24,0 μ mol L⁻¹.



Fonte: Autor.

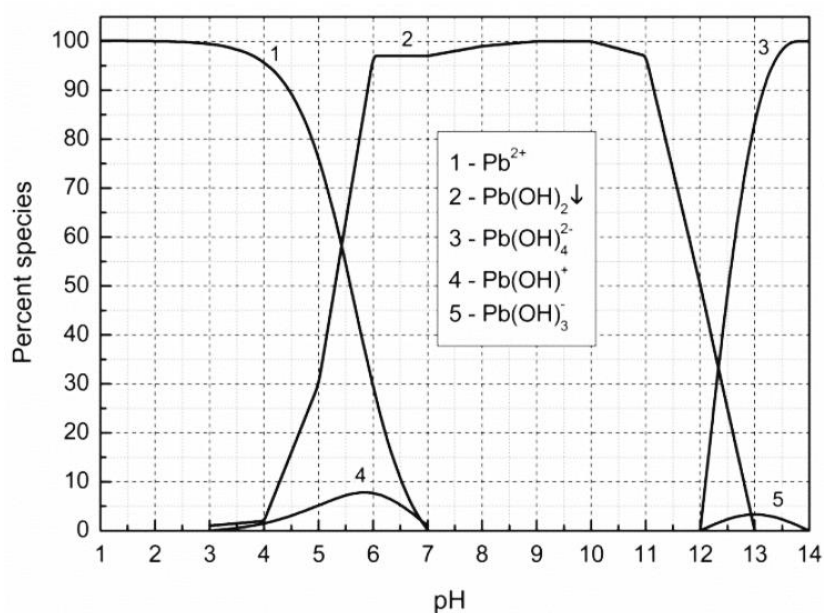
Figura 48. . Intensidade da corrente de pico com a modificação do pH do tampão Ac.



Fonte: Autor.

De acordo com o gráfico de distribuição de espécies do Pb, Figura 49, em pH 6 a presença do hidróxido de chumbo ($Pb(OH)_2$) já está na forma precipitada em uma porcentagem maior, o que pode dificultar o processo de pré-concentração dos íons Pb^{2+} na superfície do eletrodo (FAROOQ *et al.*, 2010).

Figura 49. Distribuição das espécies de chumbo em função do pH.



Fonte: Farooq *et al.*, 2010

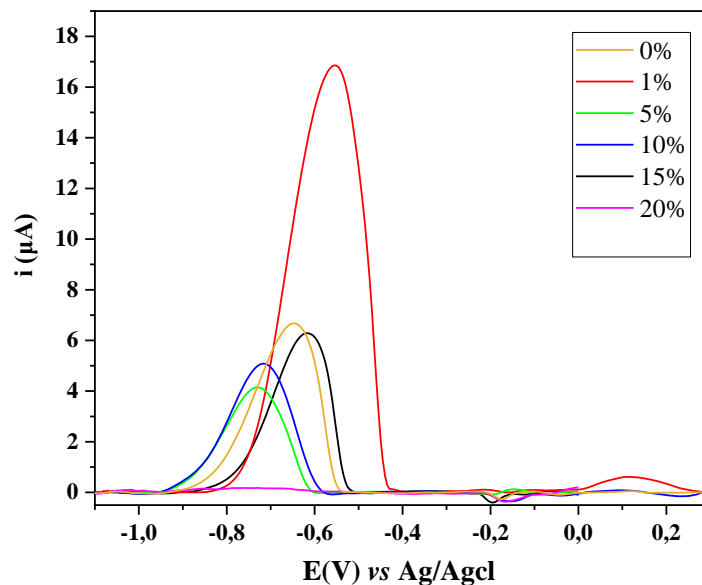
O teste estatístico *Scott-Knott*, indicou que há uma diferença estatística significativa entre as correntes de pico obtidas para cada valor de pH.

O pH da solução de trabalho influencia diretamente na determinação do Pb^{2+} , a resposta eletroquímica demonstrou-se dependente das condições de pH. A influência do pH melhora a sensibilidade da técnica, e o pH 4,8 foi selecionado para os estudos seguintes.

4.1.3 Influência da porcentagem de CAT no eletrodo de G/ABS

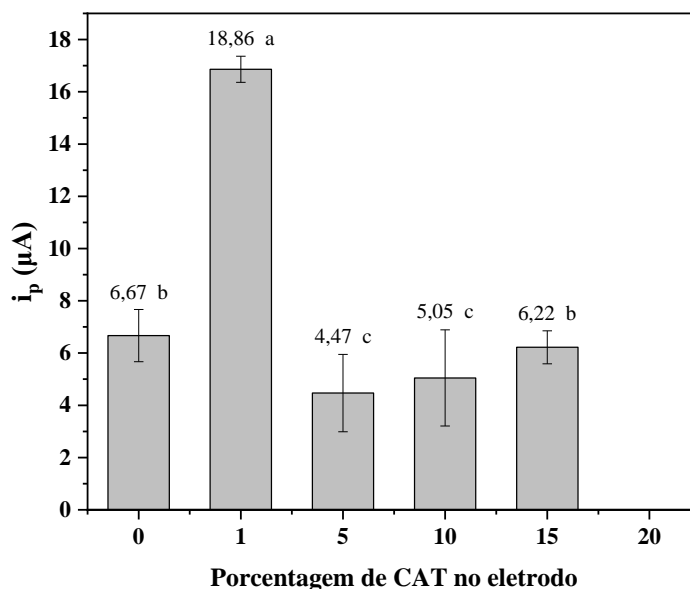
A porcentagem de CAT adicionada ao eletrodo de G/ABS foi investigada e os voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada estão disponíveis na Figura 50. A intensidade de pico avaliada de acordo com os voltamogramas obtidos para cada valor em porcentagem no CAT no eletrodo estão apresentados na Figura 51.

Figura 50. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} na presença de diferentes porcentagens de CAT nos eletrodos. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 2,5 μ mol L⁻¹.



Fonte: Autor.

Figura 51. Intensidade da corrente de pico para os eletrodos.



Fonte: Autor.

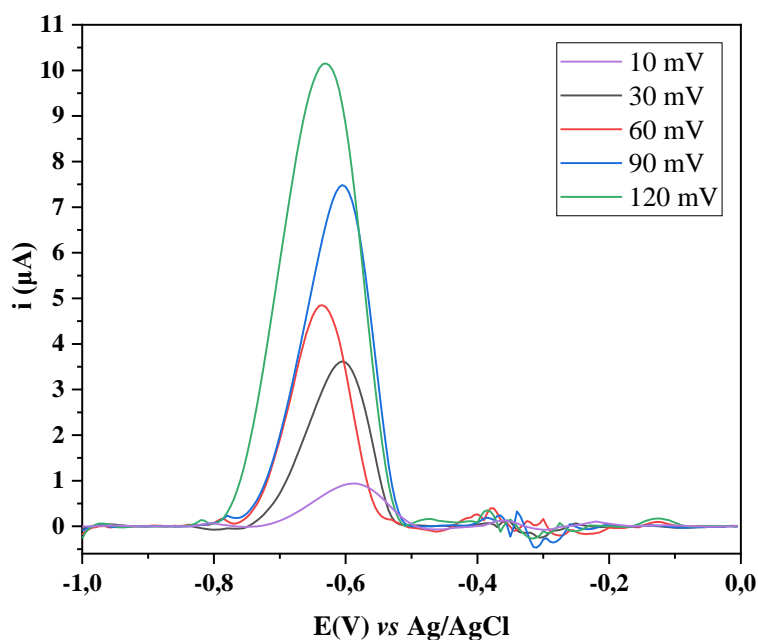
Os resultados obtidos na análise dos dados demonstram que a otimização da porcentagem de CAT no eletrodo desempenha um papel crucial na eficiência da determinação do Pb^{2+} . A adição de 1% de CAT ao eletrodo resultou em um aumento significativo na corrente de pico, indicando uma melhoria substancial na sensibilidade do

método. Entretanto, aumentos superiores a 1% não proporcionaram os mesmos benefícios, sugerindo a existência de um aumento na resistividade causada pela modificação com CAT. O teste estatístico de Scott-Knott confirmou que as diferenças observadas entre os eletrodos são estatisticamente significativas, corroborando a importância da otimização da composição do eletrodo para a obtenção de resultados precisos e confiáveis. Selecionou-se o eletrodo CAT1/G/ABS para a realização das otimizações subsequentes da técnica de SWV.

4.2 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica e do tempo de eletrodeposição

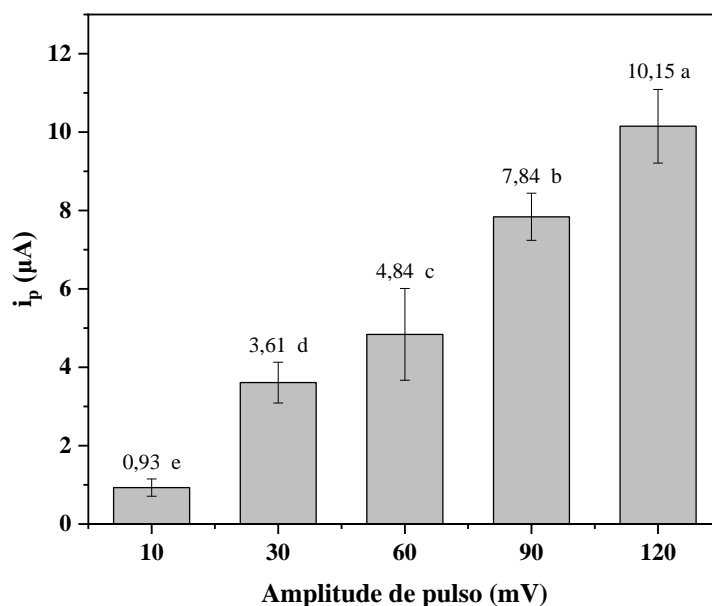
A voltametria de onda quadrada possui alguns parâmetros a serem avaliados. Inicialmente, avaliou-se a amplitude de pulso de onda quadrada, as Figuras 52 e 53 demonstram os voltamogramas obtidos na variação de 10 a 120 mV e a intensidade do pulso, respectivamente.

Figura 52. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} em diferentes amplitudes de pulso de onda quadrada. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μ L; concentração de Pb^{2+} : 2,5 μ mol L^{-1} .



Fonte: Autor.

Figura 53. Intensidade da corrente de pico para as diferentes amplitudes.



Fonte: Autor.

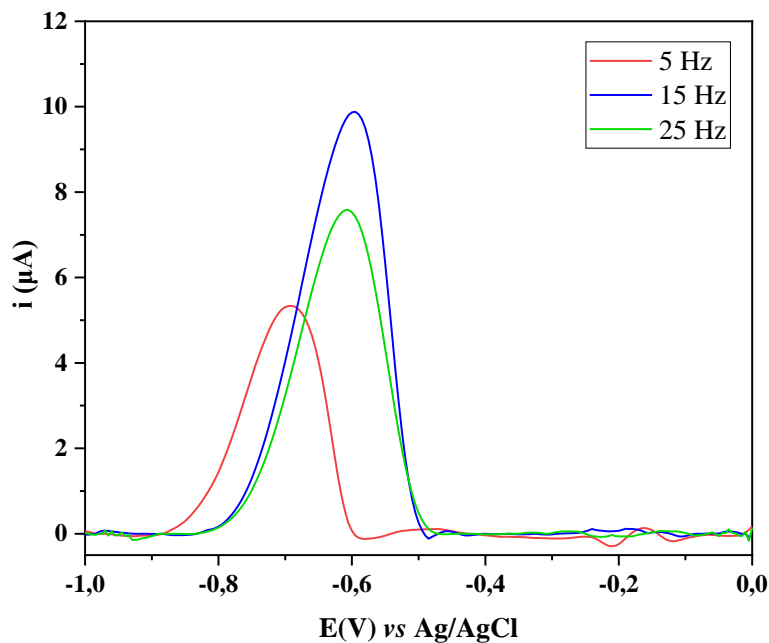
Os voltamogramas de onda quadrada obtidos indicam que a variação da amplitude de pulso pode influenciar significativamente o processo de determinação do analito. O maior pico de resposta de Pb^{2+} foi o da amplitude de pulso de 120 mV, como é demonstrada pelas figuras obtidas, indicando a diferença significativa pelo teste *Scott-Knott*. Selecionou-se esse pico em função da diferença significativa entre os picos de 120 mV e aqueles com amplitudes mais baixas.

A escolha está de acordo com o mostrado pela literatura, pois a amplitude de pulso na otimização da técnica de voltametria de onda quadrada, ajudando a alcançar sensibilidades de detecção maiores (GUZIEJEWSKI, 2019).

A Figura 54, indica os voltamogramas de frequência de pulso da voltametria de onda quadrada, e a Figura 55 mostra a intensidade dos picos obtidos.

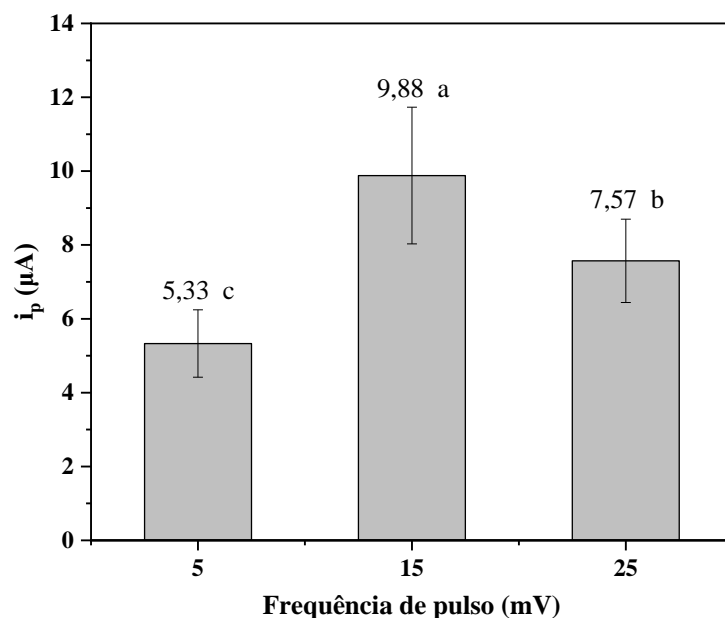
O estudo da frequência de pulso investigada de 5 a 25 Hz demonstrou-se significativa. A frequência escolhida foi de 15 Hz, indicando uma maior corrente de pico para o Pb^{2+} em relação aos outros valores estudados. O aumento significativo pode ter relação a um melhor equilíbrio entre a sensibilidade e a resolução da resposta voltamétrica. O teste estatístico de comparação de médias confirma a diferença entre as frequências de pulso avaliadas. A frequência escolhida foi a de 15 Hz, pois obteve-se um aumento da resposta para o Pb^{2+} considerável.

Figura 54. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} em diferentes frequências de pulso. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: $-1,1\text{V}$; tempo de eletrodeposição: 120 s; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 5 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: $400\ \mu\text{L}$; concentração de Pb^{2+} : $2,5\ \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Figura 55. Intensidade da corrente de pico para as diferentes frequências de pulso.



Fonte: Autor.

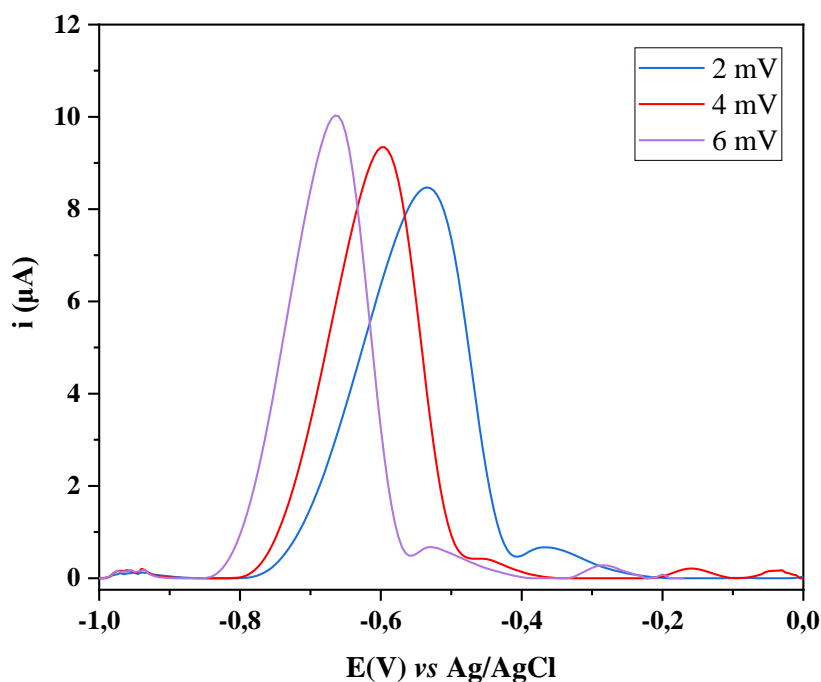
O estudo da frequência de pulso investigada de 5 a 25 mV demonstrou-se significativa. A frequência escolhida foi de 15 mV, indicando uma maior corrente de pico para o Pb^{2+} em relação aos outros valores estudados. O teste estatístico de comparação de

médias confirma a diferença entre as frequências de pulso avaliadas. A frequência escolhida foi a de 15 mV, pois obteve-se um aumento da resposta para o Pb^{2+} considerável.

A escolha adequada da frequência de pulso em voltametria de onda quadrada é relevante pois ela afeta diretamente a amplitude do sinal e a taxa de transferência de carga na interface eletrodo/solução. Frequências baixas resultam em menor sensibilidade, enquanto frequências mais altas podem aumentar o ruído e diminuir a resolução dos picos (MAKWAKWA *et al.*, 2022).

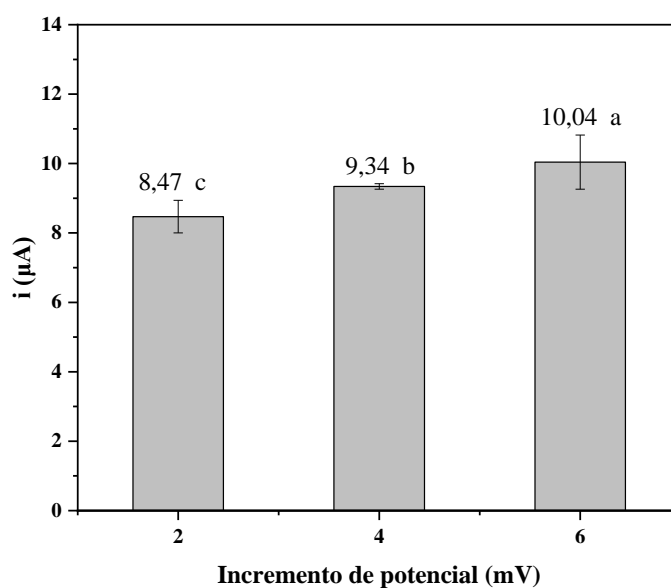
O incremento de potencial foi avaliado de 2 a 6 mV. Os voltamogramas dispostos na Figura 56. A Figura 57 mostra as correntes de pico obtidas pelo voltamograma.

Figura 56. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com a variação do incremento de potencial. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Figura 57. Intensidade da corrente de pico para o incremento de potencial.



Fonte: Autor.

Observa-se pelas figuras que houve um aumento crescente na corrente de pico de acordo com o incremento de potencial. Observa-se também que o pico de maior incremento apresentou melhor relação sinal/ruído que melhora a detectabilidade, com o teste estatístico *Scott-Knott* corroborando para a escolha de melhor incremento de potencial.

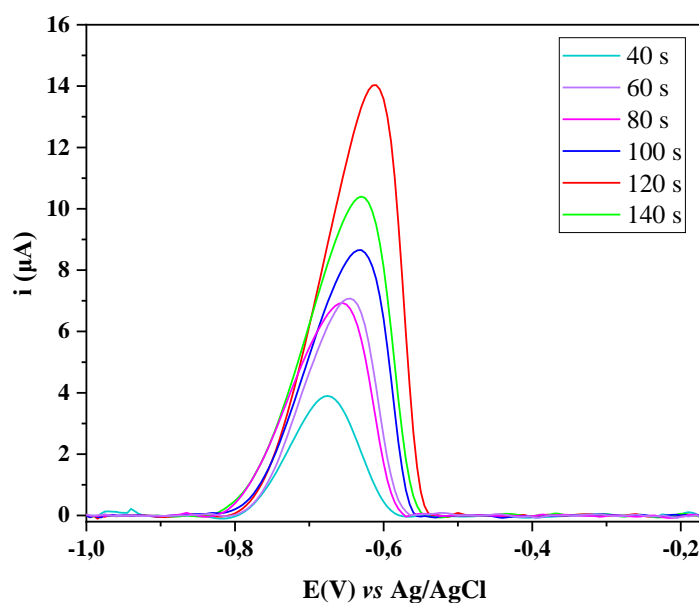
Os voltamogramas obtidos apresentaram um arraste, deslocando a corrente de pico para aproximadamente 0,7, 0,6 e 0,5 V, para os incrementos de potencial de 2, 4 e 6 mV, respectivamente. O deslocamento da corrente de pico para potenciais mais positivos observado nos voltamogramas, à medida que o incremento de potencial aumenta, é um fenômeno comum em eletroquímica e pode ser atribuído a diversos fatores, como polarização ôhmica, fenômenos de adsorção, cinética lenta da reação eletroquímica e limitações instrumentais.

"Além das variáveis de otimização da voltametria de onda quadrada, o tempo de eletrodeposição, variando entre 40 e 140 segundos, foi investigado. Verificou-se que o tempo de eletrodeposição exerce influência significativa sobre a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo, afetando diretamente a intensidade do sinal analítico e a sensibilidade do método.

A Figura 58 mostra os voltamogramas obtidos para cada tempo de eletrodeposição, enquanto a Figura 59 mostra as correntes de pico obtidas. A eletrodeposição com agitação pode ser influenciada pela porcentagem de CAT no

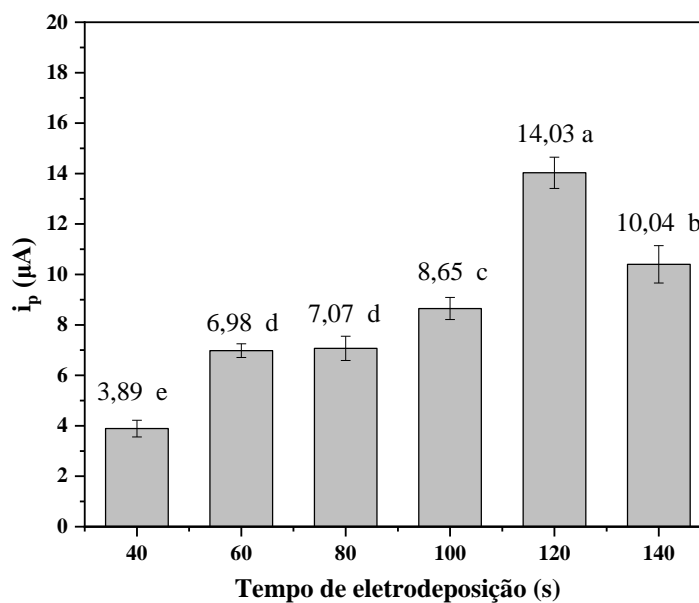
eletrodo, pois ao mesmo tempo em que a eletrodeposição com a aplicação de um potencial pode ocorrer uma adsorção na superfície do eletrodo.

Figura 58. Voltamogramas por onda quadrada do Pb^{2+} com diferentes tempos de eletrodeposição. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: $-1,1V$; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 50 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume de amostra: 400 μL ; concentração de Pb^{2+} : 2,5 $\mu mol L^{-1}$.



Fonte: Autor.

Figura 59. Intensidade da corrente de pico para os diferentes tempos de eletrodeposição.



Fonte: Autor.

Como observado nas figuras anteriores, o tempo de eletrodeposição ajudou a melhorar a sensibilidade da técnica na detecção de Pb^{2+} de redissolução anódica até o tempo de 120 segundos, diminuindo novamente em 140 segundos, o material depositado em 140s pode ser menos aderente à superfície do eletrodo ou mais suscetível à dissolução durante a varredura voltamétrica (LU *et al.*, 2018). O teste estatístico *Scott-Knott* demonstrou a significância da diferença entre as correntes de pico obtidas, justificando a escolha dessa variável em 120 segundos.

A Tabela 9 reúne todas as condições otimizadas para a realização da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica para a determinação do Pb^{2+} .

Tabela 9. Condições avaliadas para a otimização e valores otimizados para a determinação de Pb^{2+} por técnica de SWVASV.

	Parâmetro	Faixa avaliada	Valor otimizado
Condições da solução de leitura	Eletrólito de suporte	Eletrólitos: Britton-Robson, acetato e fosfato	Solução de acetato
	pH	3,0 – 7,0	4,8
Composição do eletrodo	Porcentagem de CAT no eletrodo (% m/m)	0 – 20	1
Parâmetros da SWVASV	Amplitude de pulso (mV)	10 – 120	120
	Frequência de pulso (Hz)	5 – 25	15
	Incremento de potencial (mV)	2 – 6	6
Eletrodeposição	Tempo de eletrodeposição (s)	40 – 140	120

Fonte: Autor.

4.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Pb^{2+}

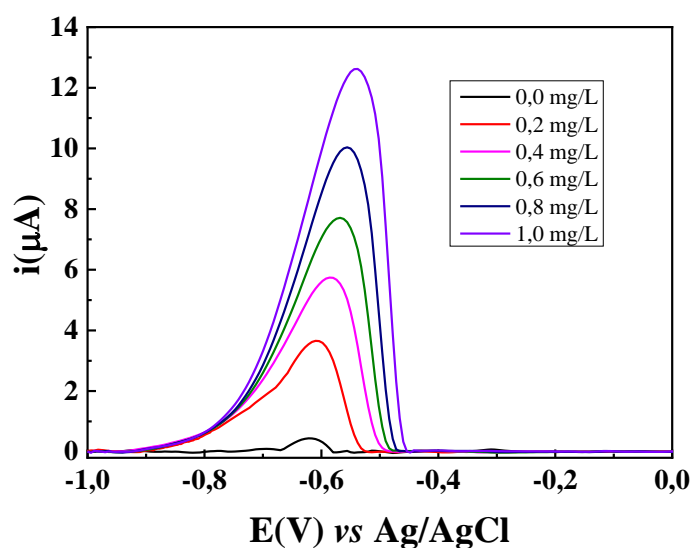
Após a otimização dos parâmetros que mais influenciam na técnica de redissolução anódica por voltametria de onda quadrada, duas curvas de calibração foram construídas. Uma curva de calibração por padrão externo é referente aos voltamogramas da Figura 60. A curva analítica construída é apresentada na Figura 61.

A curva de calibração obtida apresenta um coeficiente de determinação de 0,994, o que indica uma excelente adequação da reta aos dados experimentais. Esse alto valor de R^2 sugere que a maior parte da variabilidade nos dados é explicada pelo modelo linear,

refletindo um menor erro no processo e uma alta precisão na determinação da concentração de Pb^{2+} .

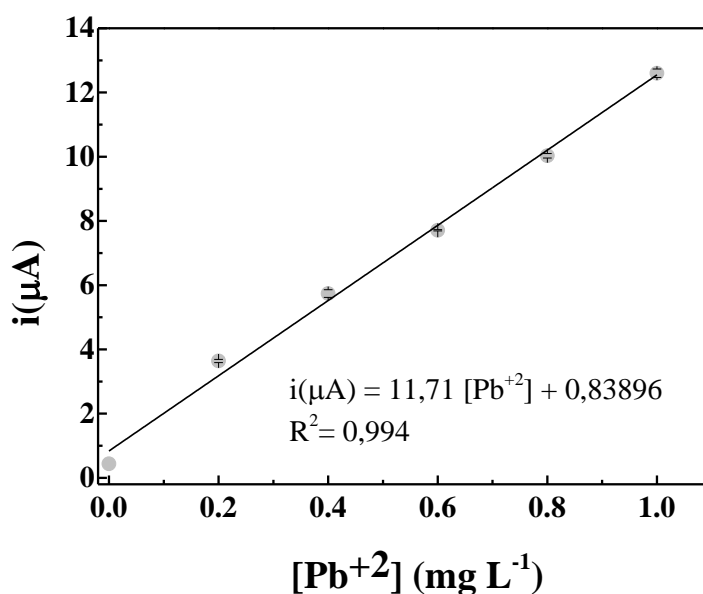
Além disso, a outra curva analítica criada pelo método de adição de padrão está representada na Figura 62, com os voltamogramas obtidos, e pela curva de calibração na Figura 63.

Figura 60. Voltamogramas por onda quadrada da curva de calibração para o Pb^{2+} utilizando o método de padrão externo. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 120 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8; volume total da solução: 400 μ L.



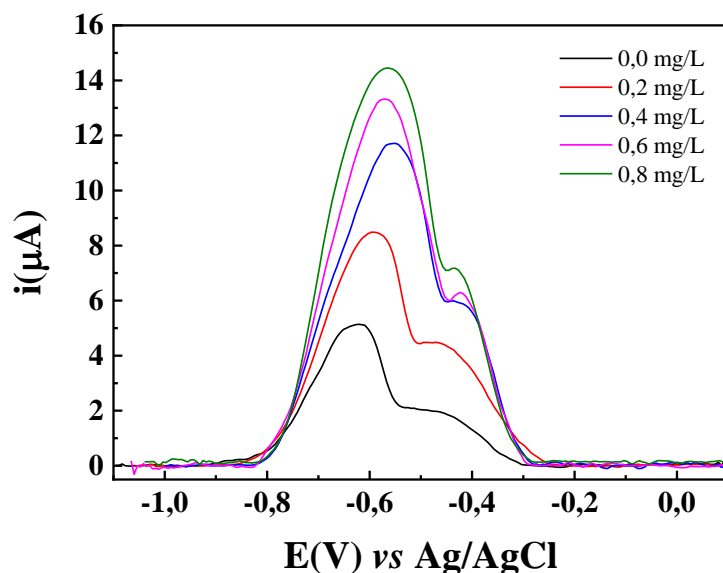
Fonte: Autor.

Figura 61. Curva de calibração do Pb^{2+} pelo método de padrão externo.



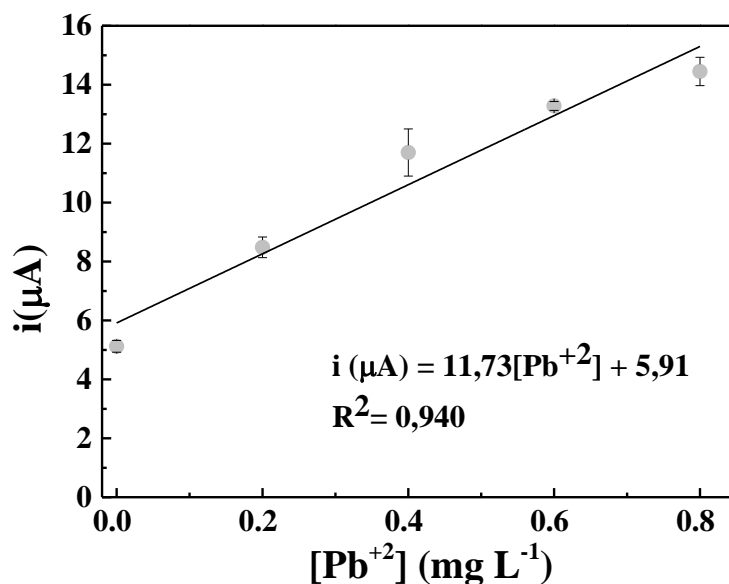
Fonte: Autor.

Figura 62. Voltamogramas por onda quadrada da curva de calibração para o Pb^{2+} utilizando o método de adição de padrão. Condições experimentais: potencial de eletrodeposição: -1,1V; tempo de eletrodeposição: 120 s; frequência de pulso: 15 Hz; amplitude de pulso: 120 mV; incremento de potencial: 6 mV; eletrodo: CAT1/G/ABS; eletrólito de suporte: tampão Ac; pH: 4,8. Foram inicialmente adicionados 200 μL da amostra e 200 μL do tampão, ajustando-se a concentração conforme necessário, atingindo um volume final de 400 μL .



Fonte: Autor.

Figura 63. Curva de calibração do Pb^{2+} pelo método de adição de padrão.



Fonte: Autor.

A curva de calibração por adição de padrão demonstrou um coeficiente de determinação menor que a curva de calibração construída anteriormente, com R^2 igual a 0,940. A diferença nos coeficientes de determinação indica variabilidade na precisão das

medições. Embora os coeficientes de determinação sejam diferentes, a sensibilidade obtida para ambas as curvas possuíram valores semelhantes, aproximados de 11,7.

Obteve-se um efeito de matriz de 0,17%, uma porcentagem muito baixa, indicando a proporção em que a matriz afeta a análise da amostra, as condições experimentais utilizadas são apropriadas para a análise do Pb^{2+} na amostra de água do rio e a análise não é afetada por distorções causadas por outros componentes presentes na matriz. Portanto, pode-se determinar a concentração de Pb^{2+} pela curva de adição de padrão ou pela curva de padrão externo, não sendo afetada significativamente em termos de EM.

4.4 FIGURAS DE MÉRITO

Algumas figuras de mérito foram investigadas nesse capítulo, o limite de detecção, o limite de quantificação, a repetibilidade e o ensaio de fortificação e recuperação.

A repetibilidade foi investigada para o procedimento otimizado. Com concentrações conhecidas de 0,4, 2,0 e 4,0 mg L^{-1} de Pb^{2+} , foi avaliada a repetibilidade realizando as medidas pela técnica de SWVASV.

Os ensaios de fortificação e de recuperação da amostra com Pb^{2+} foram realizados adicionando uma concentração de 0,6 mg L^{-1} de Pb^{2+} e 10 μL de uma amostra com concentração desconhecida de Pb^{2+} totalizando 400 μL para a realização da técnica de SWVASV.

O limite de detecção e o limite de quantificação obtidos para a detecção de Pb^{2+} para a técnica de SWVASV foram calculados de acordo com a equação da IUPAC. O limite de detecção obtido foi de 0,05 mg L^{-1} , enquanto o LQ foi de 0,15 mg L^{-1} .

Para avaliar a exatidão, os ensaios de fortificação e de recuperação de Pb^{2+} na amostra M1 do rio foi avaliada em relação aos valores adicionados na solução de análise através da intensidade dos picos de análise convertidos em concentração. A concentração média recuperada foi de 0,80 ($\pm 0,015$) mg L^{-1} . A porcentagem de recuperação média obtida foi de 134% $\pm 2,56$.

A repetibilidade da técnica para a determinação de Pb^{2+} está apresentada na Tabela 10, com seus respectivos desvios padrão relativo (RSD).

Tabela 10. Repetibilidade para o Pb^{2+} .

$[\text{Pb}^{2+}]$ (mg L^{-1})	Repetibilidade (i_p (μV))	Média	RSD(%)
0,4	2,09	$1,98 \pm 0,1$	5,39
0,4	2,04		
0,4	2,05		
0,4	1,86		
2,0	5,88	$6,05 \pm 0,2$	4,40
2,0	6,11		
2,0	6,40		
2,0	5,81		
4,0	8,12	$8,06 \pm 0,2$	2,39
4,0	8,30		
4,0	7,94		
4,0	7,87		

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos revelam uma variação significativa na repetibilidade da técnica. Para as concentrações de Pb^{2+} de 0,4, 2,0 e 4,0 mg L^{-1} , as variações médias observadas foram de 1,98, 6,05 e 8,06 μV , respectivamente. Os RSD sugerem que a precisão das medidas não é ideal, uma vez que a repetibilidade, que mede a consistência dos resultados em múltiplas análises da mesma amostra, mostrou uma variabilidade considerável com o aumento da concentração.

Por fim, realizou-se um cálculo para saber a concentração de Pb^{2+} da amostra do rio. A concentração foi calculada com a curva de calibração de adição de padrão externo com o sinal obtido, $i_p = 5,12$, resultando em uma concentração na amostra de leitura de 0,365 mg L^{-1} . Ajustando a concentração do volume adicionado (200 μL) a solução de eletrólito totalizando 400 μL da solução de análise, a concentração final da amostra M1 encontrada foi de 0,73 mg L^{-1} de Pb^{2+} .

A avaliação dessas figuras de mérito é fundamental para assegurar a confiabilidade dos resultados na determinação de chumbo em amostras reais.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento da metodologia de redissolução anódica por voltametria de onda quadrada com eletrodo de grafite/acrilonitrila butadieno estireno (G/ABS) modificado com caco de telha para a determinação de Pb^{2+} foi realizado. As condições experimentais avaliadas permitiram determinar os melhores parâmetros, como eletrólito suporte de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,8. Os eletrodos modificados também foram avaliados, com o eletrodo de 1% CAT (m/m) obtendo resultados 182% maiores que o eletrodo de G/ABS sem a modificação.

Para a técnica de voltametria por onda quadrada, os valores otimizados para os parâmetros foram de 120 mV para amplitude de pulso, 15 Hz para a frequência de pulso e 6 mV de incremento de potencial. A eletrodeposição demonstrou-se mais sensível em tempo de 120 segundos.

A construção de curvas de calibração por padrão externo e por adição de padrão mostrou coeficientes de determinação (R^2) (0,994 e 0,940, respectivamente), indicando um bom ajuste dos dados experimentais pelo método. O efeito matriz calculado pela sensibilidade das curvas analíticas foi de apenas 0,17%, indicando pouca interferência entre os componentes da amostra na análise de Pb^{2+} .

Os ensaios de fortificação e recuperação revelaram uma recuperação média alta (134%) em uma única amostra. A repetibilidade do método foi demonstrada pelos baixos desvios padrão relativos (RSD), variando de 2,01% a 8,06%, o que indica boa precisão nas medidas repetidas.

Este capítulo estabelece uma metodologia eficaz para a determinação de Pb^{2+} utilizando voltametria de onda quadrada com eletrodo modificado com CAT e também demonstra sensibilidade e detectabilidade, destacando sua aplicabilidade promissora em análise de amostra contaminada com chumbo, como a amostra do rio, além do aproveitamento sustentável de resíduos como o caco de telha.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M.; CHERFI, A.; KADDOUR, S.; AKSIL, T. Adsorption in simple batch experiments of Coomassie blue G-250 by apricot stone activated carbon—Kinetics and isotherms modelling. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 32, p. 15037–15048, 8 jul. 2016.
- AKASH, M. S. H.; REHMAN, K. Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy. **Essentials of Pharmaceutical Analysis**, p. 29–56, 2020.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys- Liberdade para aprender**, n. Ii, p. 21, 2003.
- ALSUKAIBI, A. K. D. Various Approaches for the Detoxification of Toxic Dyes in Wastewater. **Processes**, v. 10, n. 10, 2022.
- ALVES, T. A. A.; BARROS, V. H. de O.; ALEXANDRE, J. I. da S.; ALCÂNTARA, L. R. P. de; PATRIOTA, M. do R. A.; COUTINHO, A. P. Revisão sistemática de literatura: estudo de caso sobre a remoção de cor de águas residuais têxteis. **Revista Geama**, v. 5, n. 3, p. 4–17, 2019.
- ARDILA-LEAL, L. D.; POUTOU-PIÑALES, R. A.; PEDROZA-RODRÍGUEZ, A. M.; QUEVEDO-HIDALGO, B. E. **A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases** *Molecules* MDPI AG, 2 jun. 2021.
- ASSI, M. A.; HEZMEE, M. N. M.; HARON, A. W.; SABRI, M. Y. M.; RAJION, M. A. The detrimental effects of lead on human and animal health. **Veterinary World**, v. 9, n. 6, p. 660–671, 2016.
- ATA, S.; DIN, M. I.; RASOOL, A.; QASIM, I.; MOHSIN, I. U. Equilibrium , Thermodynamics , and Kinetic Sorption Studies for the Removal of Coomassie Brilliant Blue on Wheat Bran as a Low-Cost Adsorbent. v. 2012, 2012.
- AUGUSTO, F.; ANDRADE, J. C. de; CUSTODIO, R. Faixa linear de uma curva de calibração. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–8, 2018.
- BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, n. March, p. 107891, 2020.
- BHATTI, U. A.; YUAN, L.; YU, Z.; LI, J. B.; NAWAZ, S. A.; MEHMOOD, A.; ZHANG, K. New watermarking algorithm utilizing quaternion Fourier transform with advanced scrambling and secure encryption. **Multimedia Tools and Applications**, v. 80, n. 9, p. 13367–13387, 2021.
- BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: A tutorial review. **Analyst**, v. 144, n. 23, p. 6834–6849, 2019.
- BRASIL. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**, p. 856, 2017.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Eletrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. [s.l.] Oxford University Press, 1993.
- BREUER, S. The Chemistry of Pottery. **Royal Society of Chemistry. Education in Chemistry**, 2012. Disponível em: <www.rsc.org/eic>.

- BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>>.
- BRITO, C. E. C.; MARINHO, R. N.; DE VILHENA, M. B.; MACÊDO, E. N.; SOUZA, J. A. da S. Study of the effects of calcium oxide addition on the ceramic properties, morphology and production of ceramic aggregates produced from bauxite residue. **Revista Materia**, v. 28, n. 2, 2023.
- BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 3, p. 353–356, 2007.
- BYRNE, L.; BARKER, J.; PENNARUN-THOMAS, G.; DIAMOND, D.; EDWARDS, S. Digital imaging as a detector for generic analytical measurements. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 517–522, 2000.
- CABRAL, L. L. **Adsorção E Dessorção De Fósforo Em Solução Aquosa, Em Cerâmica Vermelha Sem E Com Pré-Ativação Química E Termoquímica**. 2019. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- CHEMICALS, M.; QU, P.; MERCK, F. E.; EIFELL, R. T.; RINC, P. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ. p. 1–9, 2014.
- CHIAL, H. J.; THOMPSON, H. B.; SPLITTGERBER, A. G. A Spectral Study of the Charge Forms of Coomassie Blue G. **Analytical Biochemistry**, v. 209, p. 258–256, 1993.
- CHOINSKA, M.; HRDLIČKA, V.; ŠESTÁKOVÁ, I.; NAVRÁTIL, T. Voltammetric determination of heavy metals in honey bee venom using hanging mercury drop electrode and PLA/carbon conductive filament for 3D printer. **Monatshefte fur Chemie**, v. 152, n. 1, p. 35–41, 2021.
- COLLIER, W. E.; SCHULTZ, T. P.; KALASINSKY, V. F. Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C-O Stretching Peak Assignments. **Holzforchung**, v. 46, n. 6, p. 523–528, 1992.
- COLLIN, M. S.; VENKATRAMAN, S. K.; VIJAYAKUMAR, N.; KANIMOZHI, V.; ARBAAZ, S. M.; STACEY, R. G. S.; ANUSHA, J.; CHOUDHARY, R.; LVOV, V.; TOVAR, G. I.; SENATOV, F.; KOPPALA, S.; SWAMIAPPAN, S. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 7, n. March, p. 100094, 2022a.
- COLLIN, S.; BASKAR, A.; GEEVARGHESE, D. M.; ALI, M. N. V. S.; BAHUBALI, P.; CHOUDHARY, R.; LVOV, V.; TOVAR, G. I.; SENATOV, F.; KOPPALA, S.; SWAMIAPPAN, S. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects in plants: A review. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 3, n. July, p. 100064, 2022b.
- CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 2005.
- CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 2011.
- CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 454, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012**. 2012.
- COSTA, G. B.; FERNANDES, D. D. S.; ALMEIDA, V. E.; ARAÚJO, T. S. P.; MELO, J. P.; DINIZ, P. H. G. D.; VÉRAS, G. Digital image-based classification of biodiesel. **Talanta**, v. 139, p. 50–55, 1 jul. 2015.

CURRIE, L. A. **NOMENCLATURE IN EVALUATION OF ANALYTICAL METHODS INCLUDING DETECTION AND QUANTIFICATION CAPABILITIES.** [s.l: s.n.]v. 671568–1569 p.

DAHAGHIN, Z.; KILMARTIN, P. A.; MOUSAVI, H. Z. Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead(II). **Food Chemistry**, v. 303, n. August 2019, p. 125374, 2020.

DE AZEVEDO, S. G.; STRECKER, K.; LOMBARDI, C. T. Metakaolin and red ceramic based geopolymers production. **Ceramica**, v. 64, n. 371, p. 388–396, 1 jul. 2018.

DE, G.; GRIGOLETTI, C. **Caracterização de Impactos Ambientais de Indústrias de Cerâmica Vermelha do Estado do Rio Grande do Sul.** [s.l: s.n.].

DEVEOGLU, O. A review on cochineal (*Dactylopius Coccus* Costa) dye. **Research Journal of Recent Sciences**, v. 9, n. 3, p. 37–43, 2020.

DO VALE MANUEL, L.; ASSIS DA SILVA, F.; AUGUSTO PAZOTI, M.; ROBERTO PEREIRA, D.; LUIZ DE ALMEIDA, L.; OLIVETTE ARTERO, A. Identificação E Rastreamento De Pessoas Por Meio De Imagens Digitais Capturadas a Partir De Câmeras De Video. **Colloquium Exactarum**, v. 8, n. 1, p. 22–34, 2016.

DOUSOVA, B.; KOLOUSEK, D.; KEPPERT, M.; MACHOVIC, V.; LHOTKA, M.; URBANOVA, M.; BRUS, J.; HOLCOVA, L. Use of waste ceramics in adsorption technologies. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 145–152, dez. 2016.

DUTTA, S.; GUPTA, B.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, A. K. **Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review** *Materials Advances* Royal Society of Chemistry, 21 jul. 2021.

EDET, U. A.; IFELEBUEGU, A. O. Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. **Processes**, v. 8, n. 6, 2020.

EIRÓ, L. G.; FERREIRA, M. K. M.; FRAZÃO, D. R.; ARAGÃO, W. A. B.; SOUZA-RODRIGUES, R. D.; FAGUNDES, N. C. F.; MAIA, L. C.; LIMA, R. R. Lead exposure and its association with neurological damage: systematic review and meta-analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 28, p. 37001–37015, 2021.

ELOVICH, S. The kinetics of chemisorption of gases on solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 146–152, 1962.

FAN, Y.; LI, J.; GUO, Y.; XIE, L.; ZHANG, G. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 171, n. November 2020, p. 108829, 2021.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5043–5053, 2010.

FARSHCHI, F.; SAADATI, A.; HASANZADEH, M.; SEIDI, F. Architecture of a multi-channel and easy-to-make microfluidic paper-based colorimetric device (μ PCD) towards selective and sensitive recognition of uric acid by AuNPs: An innovative portable tool for the rapid and low-cost identification of clinically rel. **RSC Advances**, v. 11, n. 44, p. 27298–27308, 2021.

FERREIRA, A. S.; MOTA, A. A.; OLIVEIRA, A. M.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; DA SILVA, J. E.; ABAGARO, B. T. O.; SARAIVA, G. D.; DE

- CASTRO, A. J. R.; TEIXEIRA, R. N. P.; SOUSA NETO, V. O. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption: Evaluating the performance of adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 6, p. 1752–1766, 1 dez. 2019.
- FIRDAUS, M. L.; APRIYOANDA, H.; ISNAN, I.; WYANTUTI, S. E.; ROKHMAWATY, D. Quantitative Analysis of Cr(III) and Cr(VI) Using Gold Nanoparticles with UV-Vis Spectrometry and Smartphone Colorimetric-Sensing. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 42, n. 3, p. 722–730, 2023.
- FLÁVIO, W.; PRADO, R.; CLAROS, M. **Avaliação de Impactos Ambientais na Extração de Argila para a Indústria de Cerâmica Vermelha em Guanambi/BA**. 2021. Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.
- GAHM, N. A.; RUEDEN, C. T.; EVANS, E. L.; SELZER, G.; HINER, M. C.; CHACKO, J. V.; GAO, D.; SHERER, N. M.; ELICEIRI, K. W. New Extensibility and Scripting Tools in the ImageJ Ecosystem. **Current Protocols**, v. 1, n. 8, 1 ago. 2021.
- GARRA, P.; FOUASSIER, J. P.; LAKHDAR, S.; YAGCI, Y.; LALEVÉE, J. Visible light photoinitiating systems by charge transfer complexes: Photochemistry without dyes. **Progress in Polymer Science**, v. 107, n. March, 2020.
- GÖREN, R.; ERSOY, B.; ÖZGÜR, C.; ALP, T. Colloidal stability-slip casting behavior relationship in slurry of mullite synthesized by the USP method. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 679–685, jan. 2012.
- GRINTZALIS, K.; GEORGIU, C. D.; SCHNEIDER, Y. J. An accurate and sensitive Coomassie Brilliant Blue G-250-based assay for protein determination. **Analytical Biochemistry**, v. 480, p. 28–30, 1 jul. 2015.
- GU, S.; KANG, X.; WANG, L.; LICHTFOUSE, E.; WANG, C. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 629–654, 2019.
- GUZIEJEWSKI, D. Square-wave Amplitude Effect in Cathodic and Anodic Stripping Square-wave Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 31, n. 2, p. 231–238, 2019.
- HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 30–44, 2015.
- HASSAAN, M.; NEMR, A. el. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017.
- HEMASHENPAGAM, N.; SELVAJEYANTHI, S. Textile Dyes and Their Effect on Human Beings. **Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes**, 2023.
- HUANG, Z.; WANG, C. Research on spectral turbidity compensation for water quality monitoring based on UV-Vis spectroscopy. **International Conference on Neural Networks, Information, and Communication Engineering**, v. 331–335, 2022.
- IQBAL, S.; ANSARI, T. N. Extraction and Application of Natural Dyes. **SUSTAINABLE DYE EXTRACTION AND DYEING TECHNIQUES**, p. 3–42, 2021.
- JAWAD, A. H.; WAHEEB, A. S.; RASHID, R. A.; NAWAWI, W. I.; YOUSIF, E.

Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a natural low-cost biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 105, p. 322–331, 1 fev. 2018.

JIANG, Y.; GONG, J. L.; ZENG, G. M.; OU, X. M.; CHANG, Y. N.; DENG, C. H.; ZHANG, J.; LIU, H. Y.; HUANG, S. Y. Magnetic chitosan-graphene oxide composite for anti-microbial and dye removal applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 702–710, 1 jan. 2016.

KAYA, S. I.; CORMAN, M. E.; CETINKAYA, A.; KARASU, T.; UZUN, L.; OZKAN, S. A. Chapter 14 - Nanotubes tethered laccase biosensor for sensing of chlorophenol substances. **Sensing of Deadly Toxic Chemical Warfare Agents, Nerve Agent Simulants, and their Toxicological Aspects Sensing of Deadly Toxic Chemical Warfare Agents, Nerve Agent Simulants, and their Toxicological Aspects**, p. 331–356, 2023.

KENAWY, E.-R.; SHABAKA, A. A.; ABOU-ZEID, A. M.; ELHITI, M. S. H. M. A. Effective biological treatment of water polluted with coomassie brilliant blue and methylene blue using carbon nanotube-supported biodegradation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2021.

KIWFO, K.; GRUDPAN, K.; HELD, A.; FRENZEL, W. Smartphone-Based Color Evaluation of Passive Samplers for Gases: A Review. **Atmosphere**, v. 15, n. 4, 2024.

LABANCA, R. Occupational Lead Poisoning in Patients Attended at a University Hospital in Minas Gerais. **Annals of Clinical and Medical Case Reports**, v. 10, n. 21, p. 1–8, 2023.

LEGNAIOLI, S.; GARCIA, F. A.; ANDREOTTI, A.; BRAMANTI, E.; PACE, D. D.; FORMOLA, S.; LORENZETTI, G.; MARTINI, M.; PARDINI, L.; RIBECHINI, E.; SIBILIA, E.; SPINIELLO, R.; PALLESCHI, V. Multi-technique study of a ceramic archaeological artifact and its content. In: *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, [...]. 2013. v. 100, p. 144–148.

LI, L.; ZHANG, Y.; IPPOLITO, J. A.; XING, W.; QIU, K.; YANG, H. Lead smelting effects heavy metal concentrations in soils, wheat, and potentially humans. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113641, 2020.

LIMA, L. S. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, p. 1–2, 2013.

LOARRIDGE, E. War through the eyes of the toy soldier: a material study of the legacy and impact of conflict 1880–1945. **Critical Military Studies**, v. 7, n. 4, p. 367–383, 2021.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho** *Quim. Nova*. [s.l.: s.n.].

LORENZONI, P.; OLIVEIRJNHA, P. D. E.; LUIS, L.; OLIVEIRA, G. D. E. Avaliação do nível de colesterol total por meio de processamento de imagens digitais. **Estudos**, v. 34, n. 11/12, p. 887–917, 2007.

LOVRIC´, M. Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications. **Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**, p. 1–359, 2010.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; XU, J.; TIAN, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, v. 178, n. July 2017, p. 324–338, 2018.

- LU, Z.; ZHAO, W.; WU, L.; HE, J.; DAI, W.; ZHOU, C.; DU, H.; YE, J. Tunable electrochemical of electrosynthesized layer-by-layer multilayer films based on multi-walled carbon nanotubes and metal-organic framework as high-performance electrochemical sensor for simultaneous determination cadmium and lead. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 326, n. September 2020, p. 128957, 2021.
- MACEDO, R. S.; MENEZES, R. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande**, v. 54, p. 411–417, 2008.
- MAGSINO, A. J. A.; CARLOS, C. J. T.; TORIO, M. A. O.; VILLAR, T. D. C.; RODRIGUEZ, M. S.; AGUILA, M. J. B. Removal of Coomassie Brilliant Blue R-250 Using Iron Oxide-Graphene Oxide Composite via Fenton-like Reaction. n. September 2020, 2020.
- MAKWAKWA, T. A.; MAFA, P. J.; NYONI, H.; MSAGATI, T. A. M. Optimization of Square Wave Voltammetry (SWV) Parameters by Design of Experiment (DoE) Methodologies for the Determination of Mifepristone at Glassy Carbon Electrode (GCE). **Electroanalysis**, v. 34, n. 7, p. 1103–1113, 2022.
- MAMOUEI, M.; BUDIDHA, K.; BAISHYA, N.; QASSEM, M.; KYRIACOU, P. A. An empirical investigation of deviations from the Beer–Lambert law in optical estimation of lactate. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021.
- MEDEIROS, M. J. **Avaliação Dos Aspectos E Impactos Ambientais Do Setor Cerâmico Na Bacia Do Rio Itaqui-Município De Campo Largo, E Propostas De Controle Ambiental: Estudo De Caso**. 2012. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 2012.
- MIRCESKI, V.; STOJANOV, L.; OGOREVC, B. Step potential as a diagnostic tool in square-wave voltammetry of quasi-reversible electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 327, p. 134997, 2019.
- MONTEIRO, M. D. S.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. C.; SUSSUCHI, E. M. Electrochemistry: Modified electrodes and their potentialities. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1145–1160, 2020.
- MONTEIRO, R. R. S. A. C. S. C. G. M. Preparação de mulita a partir do mineral topázio. **Cerâmica**, 2004.
- MOUHTADY, O.; OBEID, E.; ABU-SAMHA, M.; YOUNES, K.; MURSHID, N. Evaluation of the Adsorption Efficiency of Graphene Oxide Hydrogels in Wastewater Dye Removal: Application of Principal Component Analysis. **Gels**, v. 8, 2022.
- MUNCK, C.; THIERRY, E.; GRÄSSLE, S.; CHEN, S. H.; TING, A. S. Y. Biofilm formation of filamentous fungi *Coriopsis* sp. on simple muslin cloth to enhance removal of triphenylmethane dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 261–266, 15 maio 2018.
- MUSAH, M.; AZEH, Y.; MATHEW, J.; UMAR, M.; ABDULHAMID, Z.; MUHAMMAD, A. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. **Caliphate Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 20–26, 2022.
- MUTHU, S. S. **Textile Wastewater Treatment: Sustainable Bio-Nano Materials and Macromolecules**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2023.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G.

- S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, p. 256, 2014.
- NOLASCO, M. Azul Egípcio. **Revista de Ciência Elementar**, v. 11, n. 2, p. 1–4, 2023.
- NOVAIS, A. dos S.; RIBEIRO, D. G.; MELO, L. M. de A.; JÚNIOR, E. F.; ARANTES, L. C.; LUCCA, B. G.; MELO, E. I. de; BROCCENSCHI, R. F.; SANTOS, W. T. P. dos; SILVA, R. A. B. Simple, Miniaturized, Adaptable, Robust and Transportable (SMART) 3D-printed electrochemical cell: A friendly tool for on-site and forensic analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 398, 2024.
- OKONIEWSKA, E. Removal of selected dyes on activated carbons. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 8, 2021.
- OLIVEIRA CHAVES, N.; CALIANDRA, L.; DE CARVALHO, F.; PESSOA, R. M.; OLIVEIRA, B. AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL: UMA REVISÃO The main techniques used for the removal of dyes from textile industry wastewater: a review. v. 14, p. 1–11, 2022.
- OLIVEIRA, G. de C. **SENSOR DE CORES RGB PARA DETERMINAÇÕES COLORIMÉTRICAS: AVALIAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DE SOLUÇÕES COLORIDAS**. 2022. Universidade Federal de Uberlândia, 2022.
- OSHINA, I.; SPIGULIS, J. Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations. **Journal of Biomedical Optics**, v. 26, n. 10, p. 1–17, 2021.
- PARL, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.
- PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos**, v. 5, p. 98–106, 2013.
- PEÑA, L.; XU, F.; HOHN, K. L.; LI, J.; WANG, D. Propyl-Sulfonic Acid Functionalized Nanoparticles as Catalyst for Pretreatment of Corn Stover. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 05, n. 01, p. 8–16, 2014.
- PERIYASAMY, A. P.; MILITKY, J. Sustainability in textile dyeing: recent developments. **Sustainability in the textile and apparel industries: Production Process Sustainability**, p. 37–79, 2020.
- PESSOA, K. D.; SUAREZ, W. T.; LOPES, R. P.; DOS REIS, M. F.; FRANCO, M. D. O. K.; DOS SANTOS, V. B. Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica Baseada em Imagens Digitais de Spot Tests para Determinação de Etanol em Cachaça. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 7, p. 0995–1010, 19 jul. 2017.
- PETRONI, J. M.; NEVES, M. M.; DE MORAES, N. C.; BEZERRA DA SILVA, R. A.; FERREIRA, V. S.; LUCCA, B. G. Development of highly sensitive electrochemical sensor using new graphite/acrylonitrile butadiene styrene conductive composite and 3D printing-based alternative fabrication protocol. **Analytica Chimica Acta**, v. 1167, 2021.
- PILON, G. D.; MACHADO, L. M. F.; BARROS, P. M. de; BARIONI, É. D.; ROCHA, G. H. O. da; OLIVEIRA, R. T. D. de. Intoxicação por chumbo em crianças e sintomas neurológicos. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 14, p. e161111436031, 2022.

- PRIDMORE, R. W. Complementary colors theory of color vision: Physiology, color mixture, color constancy and color perception. **Color Research and Application**, v. 36, n. 6, p. 394–412, 2011.
- RAJA, A. S. M.; ARPUTHARAJ, A.; SAXENA, S.; PATIL, P. G. **Water requirement and sustainability of textile processing industries**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018. 155–173 p.
- RAKHILA, Y.; MESTARI, A.; AZMI, S.; ELMCHAOURI, A. Elaboration and characterization of new ceramic material from clay and phosphogypsum. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1552–1563, 1 out. 2018.
- RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, 2021.
- RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, 1 jul. 2021.
- RIBEIRO, D. G. **Determinação de 17 β -estradiol com eletrodo grafite-ABS em sistema BIA com detecção amperométrica**. 2024. Universidade Federal de Uberlândia, 2024.
- ROCHA, D. P.; SQUISSATO, A. L.; DA SILVA, S. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, v. 335, p. 1–11, 2020.
- ROZI, S. K. M.; SAUFI, N. A.; RASHIDI, N. A. N. M. EFFECTIVE AND FAST ADSORPTIVE REMOVAL OF COOMASSIE BRILLIANT BLUE G 250 DYE FROM WATER USING Fe₃O₄ MAGNETIC NANOPARTICLES. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 27, n. 4, p. 849–864, 2023.
- SAHA, S.; SINGH, J.; PAUL, A.; SARKAR, R.; KHAN, Z.; BANERJEE, K. Anthocyanin profiling using UV-vis spectroscopy and liquid chromatography mass spectrometry. **Journal of AOAC International**, v. 103, n. 1, p. 23–39, 2021.
- SAHU, D. K.; RAI, J.; RAI, M. K.; BANJARE, M. K.; NIRMAL, M.; WANI, K.; SAHU, R.; PANDEY, S. G.; MUNDEJA, P. Detection of flonicamid insecticide in vegetable samples by UV-Visible spectrophotometer and FTIR. **Results in Chemistry**, v. 2, p. 100059, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100059>>.
- SALES, P. F. De; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 417–428, 2013.
- SANDFORD, C.; EDWARDS, M. A.; KLUNDER, K. J.; HICKEY, D. P.; LI, M.; BARMAN, K.; SIGMAN, M. S.; WHITE, H. S.; MINTEER, S. D. A synthetic chemist's guide to electroanalytical tools for studying reaction mechanisms. **Chemical Science**, v. 10, n. 26, p. 6404–6422, 2019.
- SANTOS-SACRAMENTO, L.; ARRIFANO, G. P.; LOPES-ARAÚJO, A.; AUGUSTO-OLIVEIRA, M.; ALBUQUERQUE-SANTOS, R.; TAKEDA, P. Y.; SOUZA-MONTEIRO, J. R.; MACCHI, B. M.; DO NASCIMENTO, J. L. M.; LIMA, R. R.; CRESPO-LOPEZ, M. E. Human neurotoxicity of mercury in the Amazon: A scoping review with insights and critical considerations. **Ecotoxicology and Environmental**

Safety, v. 208, 2021.

SAXENA, M.; SHARMA, N.; SAXENA, R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, 1 dez. 2020.

SCHACKOW, A.; CORREIA, S. L.; EFFTING, C. Influence of microstructural and morphological properties of raw natural clays on the reactivity of clay brick wastes in a cementitious blend matrix. **Ceramica**, v. 66, n. 378, p. 154–163, 2020.

SCHEFFER, R.; SILVA, D. A.; THAIS, W.; DUARTE, F. Sequential extraction of cadmium, níquel, and lead in soils from Rio Grande do Sul State, Brazil. Extração sequencial de cádmio, níquel e chumbo em solos do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Extracción secuencial de cadmio, níquel y plomo en suelos. p. 1–19, 2024.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications**. [s.l.] Springer, 2010. 3–9 p.

SHARD, A. G.; SCHOFIELD, R. C.; MINELLI, C. Ultraviolet-visible spectrophotometry. *In*: **Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 185–196.

SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; KUMAR, A.; RANA, S.; SHARMA, S.; BHATNAGAR, A.; STADLER, F. J.; GHFAR, A. A.; RIZWAN, M. Efficient removal of coomassie brilliant blue R-250 dye using starch / poly (alginic acid- cl -acrylamide) nanohydrogel. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 301–310, 2017.

SHEN, L.; HAGEN, J. A.; PAPAUTSKY, I. Point-of-care colorimetric detection with a smartphone. **Lab on a Chip**, v. 12, n. 21, p. 4240–4243, 2012.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. [s.l.] Bookman, 2008.

SILVA, L. G. S. da; ALVES, A. K. CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA E ABSORBÂNCIA DE NANOFIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO NA REGIÃO UV-vis. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 7, n. 6, p. 887–899, 2021.

SILVA, I. B.; DE ARAÚJO, D. M.; VOCCIANTE, M.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V. Electrochemical determination of lead using a composite sensor obtained from low-cost green materials: Graphite/cork. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 5, p. 1–13, 2021a.

SILVA, L. P.; CAMPOS, N. D. S.; LISBOA, T. P.; DE FARIA, L. V.; MATOS, M. A. C.; MATOS, R. C.; DE SOUSA, R. A. Simultaneous determination of cadmium, lead and copper in chocolate samples by square wave anodic stripping voltammetry. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 38, n. 3, p. 418–426, 2021b.

SILVA, M. de L.; PEREIRA, F. M. M. Caracterização de argilas provenientes de indústria de cerâmica vermelha do Município do Crato – Ceará, Brasil. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p. e448101018392, 15 ago. 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. **Cengage**, p. 1040, 2014.

SLAMA, H. Ben; BOUKET, A. C.; POURHASSAN, Z.; ALENEZI, F. N.; SILINI, A.; CHERIF-SILINI, H.; OSZAKO, T.; LUPTAKOVA, L.; GOLIŃSKA, P.; BELBAHRI,

- L. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 14, p. 1–21, 2021.
- SUN, M.; MA, J.; ZHANG, M.; XIAO, Y.; ZHU, Y.; ZHANG, S. Thiourea-modified Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite as an efficient adsorbent for recycling Coomassie brilliant blue from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, 1 fev. 2020.
- TAGHAVI, M.; DARVISHIYAN, M.; MOMENI, M.; ESLAMI, H.; FALLAHZADEH, R. A.; ZAREI, A. Ecological risk assessment of trace elements (TEs) pollution and human health risk exposure in agricultural soils used for saffron cultivation. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–15, 2023.
- THOMPSON, N. B. A.; O’SULLIVAN, S. E.; HOWELL, R. J.; BAILEY, D. J.; GILBERT, M. R.; HYATT, N. C. Objective colour analysis from digital images as a nuclear forensic tool. **Forensic Science International**, v. 319, 2021.
- TOURE, O.; DUSSAP, C. G.; LEBERT, A. Comparaison des valeurs de pKa de quelques acides aminés, dipeptides et tripeptides, prédites en utilisant les méthodes COSMO-RS, ChemAxon et ACD/Labs. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 281–297, 2013.
- UMAPATHI, R.; SONWAL, S.; LEE, M. J.; MOHANA RANI, G.; LEE, E. S.; JEON, T. J.; KANG, S. M.; OH, M. H.; HUH, Y. S. Colorimetric based on-site sensing strategies for the rapid detection of pesticides in agricultural foods: New horizons, perspectives, and challenges. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 446, p. 214061, 2021.
- VUONG BÙI, X. Bioactive ceramic powder prepared using a new sol-gel process. **Processing and Application of Ceramics**, v. 11, n. 2, p. 87–92, 2017.
- WALTERS, J. G.; AHMED, S.; TERRERO RODRÍGUEZ, I. M.; O’NEIL, G. D. Trace Analysis of Heavy Metals (Cd, Pb, Hg) Using Native and Modified 3D Printed Graphene/Poly(Lactic Acid) Composite Electrodes. **Electroanalysis**, v. 32, n. 4, p. 859–866, 2020.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 122156, 2020.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Lead in drinking-water: Health risks, monitoring and corrective actions. **World Health Organization**, p. 1–26, 2022.
- WU, D.; HU, Y.; CHENG, H.; YE, X. Detection Techniques for Lead Ions in Water: A Review. **Molecules**, v. 28(8), n. 3601, 2023.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.
- ZAKY M., Z. M.; ELGENDY KH., E. K.; GOMAA A., G. A. Direct Spectrophotometric Determination of Lead (II) in Industrial Samples using 1, 3-Benzenediamine, N, N’-bis(2-furanylmethylene) in Presence of Surfactant. **Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University**, v. 2017, n. 2017, p. 134–148, 2017.
- ZHANG, X.; YANG, L.; LI, Y.; LI, H.; WANG, W.; YE, B. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 4, p. 2261–2273, 2012.

ZHANG, Z.; LI, Y.; CHEN, H.; ZHANG, X.; LI, H. The systematic adsorption of diclofenac onto waste red bricks functionalized with iron oxides. **Water (Switzerland)**, v. 10, n. 10, 28 set. 2018.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. **Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review** *Environmental Pollution* Elsevier Ltd, 1 set. 2019.

ZIZI, M.; MENDONÇA, M. DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM BIOCÁRVÃO DA CASCA DE CAFÉ: POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA A QUANTIFICAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM E BIOCÁRVÃO DA CASCA DE CAFÉ: POTENCIAIS APLICAÇÕES. 2023.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007.

ZOU, X.; ZHANG, Y.; LIN, R.; GONG, G.; WANG, S.; ZHU, S.; WANG, Z. Pixel-level Bayer-type colour router based on metasurfaces. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 1–7, 2022.

ANEXO 1

```
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// Plugin "ReadPlate 3.0"
//
// Esta macro mede valores de absorbância a partir de uma imagem de
// uma placa multipoços
////
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Limpando tabela com resultados e removendo sobreposição
run("Set Measurements...", "area standard redirect=None decimal=3");
run("Set Measurements...", "area mean standard modal min add
redirect=None decimal=3");
run("Clear Results");

run("Remove Overlay");

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Abrindo uma fotografia colorida da placa multipoços

requires("1.43h"); // required for the Array functions used below
if (bitDepth!=24)
    exit("This macro requires an RGB image");

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Escolha do formato da placa

plateformat=newArray("96", "48", "35", "12", "9");

Dialog.create("ESCOLHA O FORMATO DA PLACA");

Dialog.addChoice("Numero de pocos:", plateformat, "35");

Dialog.show();

plateformat = Dialog.getChoice();

if (plateformat== "9") {

    ncol=3; nrow=3;
}

else if (plateformat== "12") {

    ncol=4; nrow=3;
}

else if (plateformat== "35") {
```

```

        ncol=7; nrow=5;
    }

else if (plateformat== "48") {

        ncol=8; nrow=6;
    }

//else {ncol=12; nrow=8;
//}

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Waiting to make a rectangular selection on the plate

title = "Rectangular selection";

msg =
"selecione um retangulo de centro a centro na placa \n"
+"(pocos nos cantos superior esquerdo e inferior direito) \n"
+"Quando terminar, pressione OK \n";

waitForUser(title, msg);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//After making a rectangular selection on the plate

getSelectionCoordinates(x, y);
    for (i=0; i<x.length; i++){

if (i==0) {
    xo=x[i]; yo=y[i];
}

if (i==2) {
    xf=x[i]; yf=y[i];
}

//        print(i+" "+x[i]+" "+y[i]);

}

//print(xo);
//print(yo);
//print(xf);
//print(yf);
//print("-----");

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Configurando os valores de parametro de grade padrao

nc=ncol; nr=nrow;

mcs=120; f=1; g=1/sqrt(1);
// f=1 and g=1/sqrt(3) correspond to values set fixed in ReadPlate2.1

```

```

reading=0;

do {

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Escolha do canal de cores

color=newArray("Red", "Blue", "Green", "Gray");

Dialog.create("Measurements");

Dialog.addChoice("Channel:", color);

Dialog.show();

color = Dialog.getChoice();

if (color== "Red")

    setRGBWeights(1, 0, 0);

    else if (color== "Green")

        setRGBWeights(0, 1, 0);

    else if (color== "Blue")

        setRGBWeights(0, 0, 1);

    else setRGBWeights(1/3, 1/3, 1/3);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Refining the grid parameter values

do {

run("Remove Overlay");

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Inserindo os valores dos parametros da grade

Dialog.create("Parameters");

mgp="Parametros principais da grade";

Dialog.addMessage(mgp);

Dialog.addNumber("Numero de colunas a serem lidas:", nc);

Dialog.addNumber("Numero de linhas a serem lidas:", nr);

Dialog.addNumber("Centro do poco superior esquerdo (origem X, em
pixels, esquerda é igual a zero):", xo);

```

```

Dialog.addNumber("Centro do poço superior esquerdo (origem Y, em
pixels, para cima é igual a zero):", yo);

Dialog.addNumber("Centro do poço inferior direito (extremidade X, em
pixels):", xf);

Dialog.addNumber("Centro do poço inferior direito (extremidade Y, em
pixels):", yf);

Dialog.addNumber("Diametro do circulo principal (em pixels):",
mcsize);

bac="Blank ancillary circles";

Dialog.addMessage(bac);

nanc=newArray("0", "1", "2", "3", "4");

Dialog.addChoice("Numero de circulos auxiliares considerados em
branco:", nanc, "4");
//número de círculos auxiliares (nanc) considerados para medição em
branco

Dialog.addNumber("Fator de proximidade (intervalo 0,7-1): ", f);

//f dimensiona a distância entre os círculos auxiliares e o círculo
central principal.
//Observe que para todas as pegadas de placa (6 a 96), o diâmetro
dos poços é de cerca de 0,94-0,95
//a distância vertical ou horizontal entre os centros dos poços
contíguos
// Deve-se tomar cuidado para evitar cruzar a borda do poço

Dialog.addNumber("Fator de tamanho (intervalo 0,5-1): ", g);

//g dimensiona o diâmetro dos círculos auxiliares em relação ao
círculo central principal.
//Para ter um número comparavel de pixels (mesma area) lidos nos
circulos principal e auxiliar,
//a escolha do valor de g deve ser proxima de 1/sqrt(nanc). Portanto,
para
//5, 4, 3, 2 e 1 círculos auxiliares, g deve ser 0,5, ~0,577, ~0,71
e 1, respectivamente

Dialog.show();

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Verificando os valores dos parametros da grade

nc=Dialog.getNumber();

if (nc!=round(nc))
    exit ("O numero de colunas deve ser um valor inteiro");
if (nc < 1)
    exit ("O numero de colunas deve ser pelo menos uma");
if (nc > ncol)

```

```

        exit ("O número de colunas é muito alto");

nr=Dialog.getNumber();

if (nr!=round(nr))
    exit ("O numero de linhas deve ser um valor inteiro");
if (nr < 1)
    exit ("O numero de linhas deve ser pelo menos uma");
if (nr > nrow)
    exit ("O numero de linhas é muito alto");

xo=Dialog.getNumber();

if (xo!=round(xo))
    exit ("A origem X deve ser um valor inteiro");
if (xo < 0)
    exit ("A origem X deve ser positiva");

yo=Dialog.getNumber();

if (yo!=round(yo))
    exit ("A origem Y deve ser um valor inteiro");
if (yo < 0)
    exit ("A origem Y deve ser positiva");

xf=Dialog.getNumber();

if (xf!=round(xf))
    exit ("O final X deve ser um valor inteiro");
if (xf < xo)
    exit ("A extremidade X deve ser maior que a origem X");

yf=Dialog.getNumber();

if (yf!=round(yf))
    exit ("O final Y deve ser um valor inteiro");
if (yf < yo)
    exit ("A extremidade Y deve ser maior que a origem Y");

mcsiz=Dialog.getNumber();

if (mcsiz!=round(mcsiz))
    exit ("O diametro do circulo deve ser um valor inteiro");
if (mcsiz < 1)
    exit ("O diametro do circulo deve ter pelo menos um pixel");

f=Dialog.getNumber();

if (f > 1 || f < 0.7)
    exit ("O fator de proximidade deve estar na faixa de 0,7-1");

g=Dialog.getNumber();

if (g > 1 || g < 0.5)
    exit ("O fator de tamanho deve estar na faixa de 0,5-1");

nanc = Dialog.getChoice();
num=parseInt(nanc);

```

```

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Calculando a distância x e y entre pocos adjacentes

csepx=(xf - xo)/(ncol -1);

csepy=(yf - yo)/(nrow -1);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Construindo a grade

x=xo-mcsize/2;
y=yo-mcsize/2;

//f scales the distance between the main central circle and the
ancillary circles

a=0.5*f;

//g scales the size (diameter) of the ancillary circles relative to
that of the main central circle

acsize=mcsize*g;

for (i=0; i<nr; i++) {
    for (j=0; j<nc; j++) {

makeOval(x+(j-a)*csepx, y+(i-a)*csepy, acsize, acsize);
run("Measure");

makeOval(x+(j-a)*csepx, y+(i+a)*csepy, acsize, acsize);
run("Measure");

makeOval(x+(j+a)*csepx, y+(i-a)*csepy, acsize, acsize);
run("Measure");

makeOval(x+(j+a)*csepx, y+(i+a)*csepy, acsize, acsize);
run("Measure");

makeOval(x+j*csepx, y+i*csepy, mcsize, mcsize);
run("Measure");

    }
}

Overlay.drawLabels(false);

//run("Clear Results");

if (isOpen("Results")) {
    selectWindow("Results");
    run("Close" );
}

```

```

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Verificando a grade

grid=newArray("Yes", "No");

Dialog.create("Verificacao da grade");

Dialog.addChoice("A grade se ajusta a posicao de cada poco?", grid);

Dialog.show();

grid = Dialog.getChoice();

    } while (grid== "No");

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Fazendo medicoes na grade escolhida

for (i=0; i<nr; i++) {

    row=substring("ABCDEFGG",i,i+1);

    for (j=0; j<nc; j++) {

makeOval(x+(j-a)*csepx, y+(i-a)*csepy, acsize, acsize);
getStatistics (area, mean);
b1=mean;
//print (area);
//print (a1);

makeOval(x+(j-a)*csepx, y+(i+a)*csepy, acsize, acsize);
getStatistics (area, mean);
b2=mean;
//print (area);
//print (a2);

makeOval(x+(j+a)*csepx, y+(i-a)*csepy, acsize, acsize);
getStatistics (area, mean);
b3=mean;
//print (area);
//print (a3);

makeOval(x+(j+a)*csepx, y+(i+a)*csepy, acsize, acsize);
getStatistics (area, mean);
b4=mean;
//print (area);
//print (a4);
//print ("");

makeOval(x+j*csepx, y+i*csepy, mcsize, mcsize);
getStatistics (area, mean);
intensity=mean;
//print (intensity);
//print (area);
//print ("");

```

```

//Algoritmo de correção em branco
//Mede a intensidade de todos os 4 circulos auxiliares. Classifica
esses valores de cima para baixo.
//Calcula o valor médio dos num=1, 2, 3 ou 4 (todos) circulos
superiores.
//Se nenhum circulo auxiliar for escolhido (num=0), a media definida
em seu valor maximo (255).
//Desta forma, artefatos que causam leituras de intensidade
anormalmente mais baixas devido a
//elementos de obstrução presentes pelo desenho da placa plástica
podem ser contornados.

ba = newArray(b1, b2, b3, b4);
//Array.print (ba);
bas = Array.sort (ba);
//Array.print (bas);
basi = Array.invert (bas); //requires 1.43h
//Array.print (basi);

//print("");

for (k=0; k<6; k++){
if (num==k) {
ba = Array.trim (basi, k);
//Array.print (ba);
Array.getStatistics (ba, min, max, mean, std);
if (isNaN (mean)==1) {
mean=255;
}
bav=mean;
//print (bav);
}
}

run ("Measure");

setResult ("Row", nResults-1, row);

setResult ("Column", nResults-1, j+1);

abuncorr=- (log (intensity/255)/log (10));
setResult ("Auncorr", nResults-1, abuncorr);

ablank=- (log (bav/255)/log (10));
setResult ("Ablank", nResults-1, ablank);

Abs=(abuncorr-ablank);
setResult ("Abs", nResults-1, Abs);

updateResults ();
}
}

```

```

updateResults();

reading=reading + 1;

Overlay.drawLabels(false);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Resumo dos valores dos parametros: Saida anexada ao arquivo de log
e a tabela de resultados

nwells=nr*nc;

s0="Arquivo de imagem "; s1= "Leitura "; s2="Formato da placa ";
s3="Numero de pocos lidos"; s4="pocos";

s5="Canal de cores "; s6="Diametro do circulo "; s7=" pixels";
s8="Upper left well (x y) ("; s9=" (";

s10=" "; s11=")"; s12="Lower right well (x y) ("; s13="---"; s14="
rows by "; s15=" columns)";

s16="Fator de proximidade"; s17="Fator de tamanho "; s18="Numero do
circulo auxiliar ";

title = getTitle();

print(s0+title);

print(s1+reading);

print(s2+plateformat+s4);

print(s3+nwells+s9+nr+s14+nc+s15);

print(s5+color);

print(s6+mcsizes+s7);

print(s8+xo+s10+yo+s11);

print(s12+xf+s10+yf+s11);

print(s16+f);

print(s17+g);

print(s18+num);

print(s13);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

print("[Results]", s0+title);

print("[Results]", s1+reading);

```

```

print("[Results]", s2+plateformat+s4);
print("[Results]", s3+nwells+s9+nr+s14+nc+s15);
print("[Results]", s5+color);
print("[Results]", s6+mcsizes+s7);
print("[Results]", s8+xo+s10+yo+s11);
print("[Results]", s12+xf+s10+yf+s11);
print("[Results]", s16+f);
print("[Results]", s17+g);
print("[Results]", s18+num);
print("[Results]", s13);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Verificando resultados

title2 = "Verificando resultados";

msg2 =
"Por favor, inspecione a tabela de resultados";

waitForUser(title2, msg2);

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Saving Results

sns=newArray("No", "Yes");

Dialog.create("Save results");

Dialog.addChoice("Save results?", sns);

Dialog.show();

sns = Dialog.getChoice();

if (sns== "Yes") {

saveAs("measurements");

}

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
//Repetir análise

newmeasure=newArray("No", "Yes");

Dialog.create("New measurement");

```

```
Dialog.addChoice("Voce realizara uma nova medicao?", newmeasure);
```

```
Dialog.show();
```

```
newmeasure = Dialog.getChoice();
```

```
} while (newmeasure== "Yes");
```

```
exit ("Fim da analise ReadPlate");
```

```
////////////////////////////////////  
////////////////////////////////////  
// Edmar Isaias de Melo emelo@ufu.br August 31, 2023  
////////////////////////////////////  
////////////////////////////////////
```