



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



*Desenvolvimento de metodologia analítica  
utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para  
pré-concentração de chumbo em amostras de  
sedimento.*

Liliam Quelem Tavares Furtado

Catalão - GO  
2018

---

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

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

1. Identificação do material bibliográfico:     Dissertação     Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:


Nome completo do autor: Liliam Quelem Tavares Furtado

Título do trabalho: Desenvolvimento de metodologia analítica utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras de sedimento.

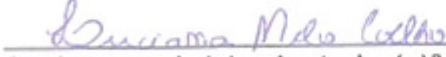
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento     SIM     NÃO<sup>1</sup>

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

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 15 / 07 / 2018

---

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

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.

<sup>2</sup> A assinatura deve ser escaneada.

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

*Desenvolvimento de metodologia analítica  
utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para  
pré-concentração de chumbo em amostras de  
sedimento.*

Liliam Quelem Tavares Furtado

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

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

Catalão - GO  
Junho/2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Furtado, Liliam Quelem Tavares

Desenvolvimento de metodologia analítica utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras de sedimento. [manuscrito] / Liliam Quelem Tavares Furtado. - 2018. xv, 83 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Dra. Luciana Melo Coelho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2018.

Bibliografia.

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

1. FIA. 2. Casca de arroz. 3. Chumbo. 4. Sedimento. I. Coelho, Dra. Luciana Melo, orient. II. Título.

CDU 54

Relatório de Defesa de Dissertação  
Candidata: **Lilium Quelem Tavares Furtado**

Aos 20/06/2018 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “Desenvolvimento de procedimento analítico utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras ambientais.” apresentada pela candidata: **Lilium Quelem Tavares Furtado**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva	Titular	UFU

Resultado Final: APROVADA

Parecer da Comissão Julgadora:

COMISSÃO JULGOU APROVADA

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

*Luciana Melo Coelho*

Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

*Vanessa Nunes Alves*

Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

*Sidnei Gonçalves da Silva*

Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva

*João Pedro Rocha de Carvalho*

Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho  
Assistente em Administração

( ) Não houve alteração no título.

( X ) Houve. O novo título passa a ser:

Desenvolvimento de metodologia analítica utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras ambientais



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Liliam Quelem Tavares Furtado realizada em 20 de junho de 2018.

Profa. Dra. Lucian Melo Coelho

Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva

***Dedico este trabalho,***

***À minha família, meu alicerce, meu porto seguro, minha força maior...***

*Em especial:*

*Aos meus filhos Yure Tavares Furtado e Alex Tavares Furtado, pelo amor incondicional, paciência, confiança e compreensão nos tantos momentos ausentes, por serem a razão da minha vida. Presente maior.*

*Ao meu grande amigo e companheiro Marcelo Furtado Guimarães, pelo amor, apoio, confiança e motivação incondicional. Que sempre me impulsiona em direção ao alcance dos meus objetivos. Pela presença nos momentos mais difíceis.*

*Aos meus pais: Juliano e Mércia pelo carinho, dedicação, incentivo, amor que me mostraram a direção correta e me ensinaram a ter fé na vida.*

*“Se enxerguei mais longe que outros homens,  
foi porque me ergui sobre ombros de gigantes”*

*Isaac Newton*

## **AGRADECIMENTOS**

*À DEUS, autor do meu destino, por sempre me conceder sabedoria nas escolhas dos melhores caminhos, coragem para acreditar e caminhar nas horas de incertezas; por me amparar e iluminar nos momentos difíceis, por me dar força interior para não desistir e superar as minhas dificuldades e não desistir, e por me suprir em todas as minhas necessidades.*

*Aos meus pais Juliano e Mércia, aos meus filhos Yure e Alex e ao meu grande amigo Marcelo, pelo amor, confiança, motivação e apoio incondicional.*

*À minha orientadora Profa. Dra. Luciana Melo Coelho pelo apoio, conselhos, orientações e, por acreditar em mim, me mostrando o caminho da ciência.*

*Ao professor Dr. Joselito Nardy Ribeiro, da Universidade Federal do Espírito Santo, por fornecer as amostras de sedimento.*

*Aos professores do Mestrado, todos aqueles os quais tive a honra de poder compartilhar de seus conhecimentos e que de alguma forma contribuíram para minha formação. Sendo assim, tais agradecimentos são destinados ao Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo; Profa. Dra. Maria Fernanda do Carmo Gurgel; Profa. Dra. Luciana Melo Coelho e Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.*

*Aos colegas discentes e amigos em particular a Priscila que sempre esteve do meu lado dando força, apoio, conselhos e incentivando em todos os momentos. Aos colegas químicos e biólogos do laboratório de Estudos Ambientais. A Jordana, Caroline e Karoline pela experiência compartilhada. Meu obrigada em especial ao Bruno Elias, Thays e Weida pela disponibilidade e conhecimento compartilhado.*

*A FAPEG (órgão de fomento) pela bolsa de mestrado, ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão, ao Laboratório de Espectroscopia Aplicada do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia-Campus Uberlândia e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás- Regional Goiânia pelo suporte financeiro e técnico.*

*A Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves e o Prof. Sidnei Gonçalves da Silva por fazerem parte da avaliação deste trabalho.*

*Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!*

## Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo do uso da casca de arroz como material adsorvente para determinação de íons chumbo em amostras de sedimentos obtidas em diferentes pontos da região do Rio Doce (Espírito Santo), utilizando sistema de análise por injeção em fluxo. Com detecção por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama. A caracterização físico-química do material adsorvente foi feita através de Espectroscopia na Região do Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise por Energia Dispersiva de Raios X, Difratometria de Raios X e determinação do ponto de carga zero. Em processos adsorptivos, o pH influencia diretamente na extração do íon e o estudo deste parâmetro indicou que em pH 6,00 melhores condições de extração são obtidas. Após a definição do pH, uma otimização multivariada com planejamento  $2^4$  dos parâmetros que influenciam no processo de adsorção do íon foi realizado. As variáveis avaliadas foram massa do adsorvente, vazão de pré-concentração, volume e concentração do eluente. Posteriormente foi feito um estudo univariado das variáveis massa e vazão de pré-concentração, bem como um estudo da vazão de eluição. As melhores respostas para o funcionamento do sistema em fluxo foram obtidas utilizando: massa do adsorvente 70,0 mg, concentração do eluente ( $\text{HNO}_3$ )  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , volume do eluente  $1000 \mu\text{L}$ , vazão de pré-concentração  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$  e vazão de eluição  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . A partir das condições otimizadas, o procedimento mostrou ser eficaz para a espécie de  $\text{Pb}^{2+}$  apresentando limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), respectivamente, iguais a  $0,015$  e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , com desvio padrão relativo (DPR) de  $6,82\%$  e um fator de pré-concentração igual a  $49,5$ . Valores de recuperação foram obtidos entre  $87 - 100\%$  para amostras de sedimento fortificadas. A fim de analisar a seletividade do método, foi realizado a avaliação de possíveis interferentes, a partir do cálculo do fator de interferência (FI). Tendo sido analisados os íons  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Zn(II)}$  em diferentes proporções. O procedimento apresentado mostrou-se satisfatório para pré-concentração de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , podendo ser utilizado para extração do mesmo. Mostrando-se rápido, de baixo custo, além da redução no consumo de reagentes e geração de resíduos. Fatores que favorecem o desenvolvimento de um sistema baseado nos princípios da “Química Verde”.

Palavra chave: FIA, Casca de arroz, chumbo, sedimento.

## ABSTRACT

The present work presents a study of use of the rice husk as adsorbent material for the determination of lead ions in sediment samples obtained at different points of Rio Doce region (Espírito Santo), using flow injection system. With detection metal determination was used Atomic Flame Absorption Spectrometry. The physico-chemical characterization of the material was done by Infrared Region Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Dispersive Energy Analysis and X-ray Diffraction and determination of the zero load point. In adsorptive processes, the pH directly influences the extraction of the ion and the study of this parameter indicated that in pH 6,00 better extraction conditions are obtained. After pH determination, a multivariate optimization  $2^4$  of the parameters influencing the ion adsorption process was performed. The variables evaluated were adsorbent mass, preconcentration flow, volume and eluent concentration. Subsequently, a univariate study of the mass and preconcentration flow variables was performed, as well as a study of the elution flow rate. The best responses for flow system operation were obtained using: adsorbent mass 70.0 mg, eluent concentration ( $\text{HNO}_3$ )  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , eluent volume  $1000 \mu\text{L}$ , preconcentration flow  $2.0 \text{ mL min}^{-1}$  and elution flow  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ . From the optimized conditions, the procedure showed to be effective for the  $\text{Pb}^{2+}$  species, with limits of detection (LD) and quantification (LQ), respectively, equal to  $0.015$  and  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ , with a relative standard deviation (DPR) of  $6.821\%$  and a preconcentration factor of  $49.5$ . Recovery values were obtained between  $87 - 100\%$  for fortified sediment samples. In order to analyze the selectivity of the method, the evaluation of possible interferences was carried out, based on the calculation of the interference factor (FI). The Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (III) and Zn (II) ions were analyzed in different proportions. The procedure presented was satisfactory for preconcentration of  $\text{Pb}^{2+}$  ions, and it can be used for extraction of the same. As it proved to be fast, efficient, low cost, besides the reduction in reagent consumption and waste generation. Factors that favor the development of a system based on the principles of "Green Chemistry".

Keywords: FIA, Rice husk, lead, sediment.

## Lista de Figuras

<i>Figura 1 – Representação de uma fibra vegetal.</i> .....	26
<i>Figura 2 - Representação gráfica da variação na estimativa de produção (toneladas) de culturas brasileiras em 2017, comparado a 2016.</i> .....	28
<i>Figura 3 - Grão inteiro do arroz contendo a casca e o farelo.</i> .....	28
<i>Figura 4 - Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.</i> .....	32
<i>Figura 5 - Minicolunas preparadas e utilizadas nos ensaios iniciais com diferentes massas do adsorvente.</i> .....	42
<i>Figura 6 - Diagrama esquemático do sistema em fluxo (off-line) para pré-concentração de <math>Pb^{2+}</math> nas posições: (a) pré-concentração e (b) eluição. C mini coluna em pacotada com casca de arroz; L alça do eluente.</i> .....	43
<i>Figura 7 - Ponto de Carga Zero do material adsorvente in natura, <math>n = 3</math>.</i> .....	49
<i>Figura 8 - Espectro no infravermelho da casca de arroz in natura.</i> .....	51
<i>Figura 9 - Micrografias das partículas da casca de arroz in natura. Ampliação (K); escala (<math>\mu m</math>): (a)75x; (b) 80x; (c, d) 1000x; (e, f) 5000x.</i> .....	53
<i>Figura 10 - Energia dispersiva da casca de arroz após a pré-concentração do íon <math>Pb^{2+}</math>.</i> .....	56
<i>Figura 11 - Energia dispersiva da casca de arroz após a dessorção do íon <math>Pb^{2+}</math>.</i> .....	56
<i>Figura 12 - Difratoograma da casca de arroz in natura.</i> .....	57
<i>Figura 13 - Avaliação da adsorção de <math>Pb^{2+}</math> em função da variação do pH.</i> .....	59
<i>Figura 14 - Distribuição da espécie de chumbo em função do pH baseado nas constantes.</i> .....	60
<i>Figura 15 - Influência do tempo de contato na adsorção de íons <math>Pb^{2+}</math> pelo adsorvente casca de arroz in natura (<math>n = 3</math>).</i> .....	61
<i>Figura 16 - Aplicação dos modelos cinéticos não-lineares para adsorção de <math>Pb^{2+}</math>. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami (<math>n = 3</math>).</i> .....	63
<i>Figura 17 - Classificação das isotermas de adsorção.</i> .....	65
<i>Figura 18 - Isoterma de adsorção do íon <math>Pb^{2+}</math> utilizando casca de arroz como adsorvente.</i> .....	66
<i>Figura 19 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do íon <math>Pb^{2+}</math> pelo material adsorvente (casca de arroz in natura). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich, <math>n = 3</math>.</i> .....	70
<i>Figura 20 - Gráfico de Pareto com as variáveis do sistema de pré-concentração em fluxo de <math>Pb^{2+}</math>.</i> .....	72

<i>Figura 21 - Gráfico do estudo univariado de retenção no sistema em fluxo para pré-concentração de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	74
<i>Figura 22 - Gráfico da variação do sinal analítico em função da massa do adsorvente para pré-concentração em fluxo de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	75
<i>Figura 23 - Avaliação da vazão de eluição.</i> .....	76
<i>Figura 24 - Avaliação do sinal analítico em função da alíquota.</i> .....	77
<i>Figura 25 - Estabilidade da casca de arroz in natura frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução de 0,50 mg L<sup>-1</sup>.</i> .....	80

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Referenciais de localização dos pontos de coleta.</i> .....	36
<i>Tabela 2 - Parâmetros instrumentais FAAS para determinação de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	37
<i>Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção no estudo das isothermas.</i> .....	41
<i>Tabela 4 - Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2<sup>4</sup> aplicado ao sistema de pré-concentração, n=3. Massa (mg), V(eluente) (µL), Conc.(eluente) (mol L<sup>-1</sup>), V.P.C. (mL min<sup>-1</sup>).</i> .....	44
<i>Tabela 5 - Condições experimentais para estudo da V.P.C. (n=3).</i> .....	45
<i>Tabela 6 - Programa de digestão das amostras em forno de micro-ondas.</i> .....	47
<i>Tabela 7 - Bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos*.</i> .....	52
<i>Tabela 8 - Teores de elementos inorgânicos na amostra da casca de arroz in natura com adsorção e dessorção de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	55
<i>Tabela 9 - Modelos cinéticos de adsorção, aplicados.</i> .....	63
<i>Tabela 10 - Valores dos parâmetros cinéticos para adsorção de íons Pb<sup>2+</sup> pela casca de arroz in natura.</i> .....	64
<i>Tabela 11 - Limites de valores de R<sub>L</sub> para o comportamento de processos de adsorção.</i> .....	68
<i>Tabela 12 - Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Sips e Freundlich.</i> .....	70
<i>Tabela 13 - Capacidade máxima adsortiva do Pb<sup>2+</sup> com diferentes adsorventes.</i> .....	71
<i>Tabela 14 - Condições otimizadas do sistema em fluxo para pré-concentração de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	76
<i>Tabela 15 - Estudo de íons interferentes em diferentes proporções na determinação do íon Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	78
<i>Tabela 16 - Avaliação da homogeneidade entre diferentes minicolunas de casca de arroz usada na concentração de Pb<sup>2+</sup>.</i> .....	79
<i>Tabela 17 - Figuras de mérito.</i> .....	81
<i>Tabela 18 - Testes de recuperação de Pb<sup>2+</sup> em amostras de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.</i> .....	83

## Lista de Abreviaturas e Siglas

<b>A</b> .....	Sinal analítico da solução contendo o analito de interesse
<b>A'</b> .....	Sinal analítico da solução contendo o analito de interesse na presença do interferente
<b>AF</b> .....	Ácido fosfórico
<b>AFU</b> .....	Ácido fosfórico/ureia
<b>C<sub>0</sub></b> .....	Concentração inicial
<b>C<sub>e</sub></b> .....	Concentração no equilíbrio
<b>C<sub>f</sub></b> .....	Concentração final
<b>CONAB</b> .....	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>CONAMA</b> .....	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CVAAS</b> .....	Cold Vapor Atomic absorption Spectrometry
<b>DMA</b> .....	Direct Mercury Analyser
<b>D.P.R.</b> .....	Desvio Padrão Relativo
<b>DRX</b> .....	X-Ray Diffraction Analysis
<b>EDX</b> .....	Energia Dispersiva de Raios X, do inglês, Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
<b>FAAS</b> .....	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês, <i>Flame Atomic Absorbtion Spectroscopy</i>
<b>FAO</b> .....	Food and Agriculture Organization
<b>FI</b> .....	Fator de interferência
<b>FIA</b> .....	Análise por Injeção em Fluxo, do inglês, <i>Flow Injection Analysis</i>
<b>F<sub>PC</sub></b> .....	Fator de pré-concentração
<b>GF AAS</b> .....	Espectrometria e Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>IBGE</b> .....	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>ICP-MS</b> .....	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
<b>ICP OES</b> .....	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry;</i>
<b>IN</b> .....	<i>in natura</i>
<b>K<sub>AV</sub></b> .....	Constante cinética de Avrami
<b>K<sub>F</sub></b> .....	Constante de equilíbrio de Freundlich
<b>K<sub>L</sub> ou b</b> .....	Constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir
<b>K<sub>S</sub></b> .....	Constante de equilíbrio de Sips

<b>K<sub>1</sub></b> .....	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
<b>K<sub>2</sub></b> .....	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
<b>L.D</b> .....	Limite de detecção
<b>LLE</b> .....	Extração líquido-líquido, do inglês, <i>Liquid-liquid Extraction</i>
<b>L.Q</b> .....	Limite de quantificação
<b>MEV</b> .....	Microscopia eletrônica de Varredura, do inglês, <i>Scanning Electron Microscope</i>
<b>n<sub>AV</sub></b> .....	Ordem fracionária de Avrami
<b>n<sub>F</sub></b> .....	Eficiência do processo de adsorção
<b>n<sub>S</sub></b> .....	Índice de heterogeneidade
<b>PCZ</b> .....	Ponto de carga zero
<b>pH<sub>PCZ</sub></b> .....	Valor do pH no ponto de carga zero
<b>q<sub>e</sub></b> .....	Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida
<b>Q<sub>max</sub></b> .....	Capacidade máxima de adsorção
<b>q<sub>t</sub></b> .....	Quantidade de soluto adsorvida no tempo t
<b>R<sub>L</sub></b> .....	Fator de separação
<b>R<sup>2</sup></b> .....	Coefficiente de determinação
<b>SPE</b> .....	Extração em fase sólida
<b>VPC</b> .....	Vazão de pré-concentração
<b>V<sub>s</sub></b> .....	Volume da solução
<b>χ<sup>2</sup></b> .....	Chi-square

## Sumário

Resumo .....	V
Lista de Abreviaturas e Siglas .....	XI
1 - INTRODUÇÃO .....	16
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 - <i>Chumbo</i> .....	20
2.2 - <i>Espectrometria – quantificação de elementos</i> .....	22
2.3 - <i>Extração em fase sólida</i> .....	23
2.4 - <i>Adsorventes naturais</i> .....	24
2.4.1 - <i>Casca de arroz</i> .....	27
2.5 - <i>Sedimentos</i> .....	30
2.6 - <i>Bacia Hidrográfica do Rio Doce</i> .....	31
3 - OBJETIVOS.....	34
<i>Objetivo geral</i> .....	34
<i>Objetivos específicos</i> .....	34
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1 - <i>Reagentes</i> .....	35
4.2 - <i>Materiais e equipamentos utilizados</i> .....	36
4.3 - <i>Material adsorvente</i> .....	37
4.3.1 - <i>Preparo do adsorvente</i> .....	37
4.4 - <i>Caracterização do material adsorvente</i> .....	38
4.4.1 - <i>Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)</i> .....	38
4.4.2 - <i>Espectroscopia de absorção na região de infravermelho médio com transformada de Fourier (IV)</i> .....	38
4.4.3 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	38
4.4.4 - <i>Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i> .....	39
4.4.5 - <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	39
4.5 – <i>Estudos de adsorção</i> .....	39
4.5.1 <i>Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons Chumbo</i> .....	39
4.5.2 - <i>Estudo do tempo de agitação</i> .....	40

4.5.3 – Cinética de Adsorção .....	40
4.5.4 - Construção das Isotermas de Adsorção.....	40
5 – Análise por injeção em fluxo.....	41
5.1 - Preparação da minicoluna.....	41
5.2 - Sistema de pré-concentração em fluxo.....	42
5.3 - Otimização das variáveis de adsorção.....	44
5.3.1 - Planejamento Fatorial.....	44
5.3.2 - Avaliação univariada da V.P.C. ....	45
5.3.3 - Avaliação univariada da massa de adsorvente.....	45
5.4 – Interferentes.....	45
5.5 – Estabilidade e homogeneidade da coluna.....	46
5.6 – Figuras de Mérito.....	46
5.7 – Avaliação da exatidão do método.....	47
5.7.1 - Preparo das amostras .....	47
6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1 - Caracterização do material adsorvente .....	49
6.1.1 - Ponto de Carga Zero (PCZ).....	49
6.1.2 - Espectroscopia de infravermelho.....	50
6.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
6.1.4 - Energia Dispersiva de raios X.....	55
6.1.5 - Difração de Raios X.....	57
6.2 - Otimização dos parâmetros de adsorção.....	58
6.2.1 - Estudo do pH.....	58
6.2.2 - Estudo do tempo de agitação.....	61
6.2.3 - Cinética de adsorção .....	62
6.2.4 - Isotermas de adsorção .....	65
6.3 - Otimização das variáveis para o sistema de análise em fluxo.....	72
6.3.1 - Planejamento Fatorial.....	72
6.3.2 – Estudo Univariado da Vazão de Pré-concentração.....	73
6.3.3 – Estudo Univariado da Massa.....	74
6.3.4 - Avaliação da vazão de eluição.....	76
6.3.5 - Avaliação do sinal analítico .....	77

6.4 – Avaliação do desempenho analítico .....	77
6.4.1 - Interferentes .....	77
6.4.2 - Homogeneidade e Estabilidade da coluna.....	79
6.4.3 - Figuras de mérito.....	81
6.4.4 - Exatidão e aplicação do método.....	82
7 - CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS .....	85

## 1 - INTRODUÇÃO

O crescimento populacional acelerado, a intensificação das ações humanas, juntamente com o desenvolvimento da atividade industrial tem causado grandes impactos ambientais a diversos ambientes naturais como solos e recursos hídricos. Essas ações antropológicas é a principal responsável pela aceleração dos processos de modificação na natureza (PERES, 2010). Impactos estes causados devido a geração de resíduos contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos e por serem descartados de forma inadequada no meio ambientes, prejudica a qualidade das águas, solos e conseqüentemente a saúde humana (FERNANDES *et al.*, 2011; REBOUÇAS *et al.*, 2002).

Os metais, principalmente os metais tóxicos, são uma das classes de contaminantes que exige maior preocupação, devido a algumas características como: sua não biodegradação em compostos menos tóxicos, permanecendo assim em ciclos biogeoquímicos por longos períodos; acumulação em compartimento ambiental oferecendo risco a organismos vivos, pois podem migrar de um compartimento a outro, através de processos de complexação, precipitação, adsorção e outros. O processo predominante é a adsorção resultando na acumulação de metais (LIMA, 2008). Mesmo a baixas concentrações, os metais possuem alta toxicidade, dessa forma oferece danos a todo o ecossistema por se apresentarem de diferentes formas no sistema aquático.

São considerados metais tóxicos, aqueles metais que estão associados com contaminação e potencial toxicidade e ecotoxicidade (DUFFUS, 2002). A toxicidade está relacionada com fatores, como biodisponibilidade (medida do potencial que o elemento químico tem para ser absorvido pelos seres vivos) e espécie química e que cada metal pode apresentar um efeito toxicológico específico frente a determinado ser vivo (VALLS; LORENZO, 2002; LIMA; MERÇON, 2011).

Os metais desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. Alguns desses metais são essenciais ao metabolismo celular, pois possuem propriedades que colaboram com a manutenção de estrutura tridimensional de biomoléculas quando em quantidades mínimas para os seres vivos, há também aqueles metais que são dispensáveis em termos de função biológica (VALLS; LORENZO, 2002).

Para Pino (2005), o chumbo encontra-se no grupo de metais tóxicos mesmo em baixas concentrações, ou seja, não apresenta função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo. No Brasil, a Resolução CONAMA Nº. 357/2005, regulamenta os

níveis de metais tóxicos nas águas, sendo o limite máximo aceitável para o chumbo de 0,010 mg L<sup>-1</sup> em águas doces de classe I.

Diante deste contexto, a Química Analítica desempenha um papel importante no desenvolvimento de métodos cada vez mais sensíveis e seletivos, capazes de identificar e determinar elementos de baixa concentração em diferentes tipos de amostras, como por exemplo, amostras ambientais. Neste sentido, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) por ser uma técnica com maior robustez e seletividade é bastante empregada.

Em alguns casos, o emprego de procedimentos de preparo da amostra faz-se necessário. De acordo com Tabrizi, (2007), esse preparo inclui etapa de coleta, extração, pré-concentração, isolamento do(s) composto(s) de interesse.

Dentre as técnicas utilizadas para pré-concentrar analitos presentes em amostras, a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) é uma das mais comuns. A SPE é interessante, pois permite a passagem de volumes maiores de amostra em menor tempo, é uma técnica de simples manipulação (LANÇAS, 2004) e de fácil combinação com sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA – do inglês Flow Injection Analysis).

De acordo com Hagiwara *et al.* (2015), etapas de extração e pré-concentração de analito podem ser fundamentais na aplicação de um método, para melhorar a sensibilidade e limites de detecção de técnicas. Essas etapas permitem enriquecer a amostra com a substância de interesse analítico, minimizando efeitos interferentes. Dentre alguns procedimentos de pré-concentração a adsorção em SPE tem sido muito citada.

A casca de arroz é um subproduto agroindustrial, advindo do beneficiamento do arroz. Existente com abundância, visto que a produção de arroz, só no Brasil, é de milhões de toneladas por ano (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001). Possuem em sua composição silicatos, celulose, hemicelulose, lignina, dentre outras, que favorecem seu uso como adsorvente para retenção de espécies metálicas (TARLEY, 2004; FERREIRA, 2005). Diversos trabalhos vem sendo realizados com o objetivo de investigar o potencial adsorptivo da casca de arroz. Por isso, a pré-concentração por FIA com utilização de minicolunas preenchidas com a casca de arroz como adsorvente, pode ser um método alternativo e eficaz para aumentar a sensibilidade de determinação de diferentes contaminantes, em especial de metais traços (HEGAZI, 2013; MIMURA *et al.*, 2010; PENHA *et al.*, 2016; TARLEY, 2004; TAVARES *et al.*, 2017; YE; ZHU; DU, 2010). Assim sendo, a casca de arroz pode ser aplicada no desenvolvimento de métodos de SPE, objetivando melhorar a quantificação de íons metálicos.

Neste trabalho utilizou-se a adsorção para a determinação de chumbo em sedimentos em um sistema de Análise por Injeção em Fluxo, do inglês, *Flow Injection Analysis* (FIA). As amostras de sedimento fornecidas, foram coletadas na região da Bacia do Rio Doce no Espírito Santo.

Em novembro de 2015, no subdistrito de Bento Rodrigues, localizado a 35 Km do centro da cidade de Mariana (MG), houve o rompimento da barragem de rejeitos de mineração controlada pela Samarco Mineração S.A. Este foi até então considerado o pior desastre do gênero em todo o mundo, abordando tanto volume de resíduo gerado (milhões de  $m^3$ ) quanto a distâncias em Km percorrida pelos rejeitos. Estima-se que a área afetada é de aproximadamente 600 Km. Após o rompimento da barragem, a lama de rejeitos alcançou o rio Doce, cuja bacia hidrográfica abrange mais ou menos 228 municípios dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo.

Assumindo-se que a qualidade da água é um fator determinante para o desenvolvimento social e econômico, faz-se necessário estudos científicos que elucidem os ciclos geoquímicos dos principais contaminantes para prever possíveis danos ao meio ambiente. Diante disso, a avaliação da concentração de elementos tóxicos, através de análise de sedimentos é um indicador de qualidade, uma vez que, muitos dos municípios que abrange a bacia do Rio Doce são abastecidos com a água deste rio. Sendo a concentração de elementos tóxicos em sedimentos, um indicador de qualidade, esse parâmetro é acompanhado em análises de dados químicos. Para acompanhamento dessa qualidade faz-se necessário, procedimentos analíticos para determinação de espécies contaminantes têm sido, desenvolvida (CRNKOVIĆ *et al.*, 2016; REINHOLDS *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2014).

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A preocupação com o esgotamento das fontes naturais, não é recente. Há tempos que cientistas vem alertando sobre problemáticas ambientais globais. Além disso, percebe-se que a capacidade natural de autodepuração da biosfera está diminuindo ao longo dos anos, pois as atividades humanas e industriais aumentaram significativamente (MACHEDO, 2000). Isso se confirma desde 1981, quando surgiu no Brasil uma série de regulamentações que tratavam as relações entre a indústria e o meio ambiente. Um exemplo disso foi a criação da Lei sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/81), que definiu as estratégias globais de ação sobre as questões ambientais e as estruturas organizacionais para o tratamento dessas questões (RATTENER, 1993; PINO, 2005).

Diante do conhecimento do potencial perigo que diferentes contaminantes apresentam para o meio ambiente, uma vez que podem ser substâncias não biodegradáveis, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos e eficientes de tratamento, visto que, na grande maioria das vezes, estações convencionais de tratamento biológico possuem remoção insuficiente desses compostos (TERNES; KRECKEL; MUELLER, 1999). Neste sentido o uso de materiais de fácil aquisição para melhorar a sensibilidade de equipamentos vem apresentando bons resultados. A adsorção surge como um processo alternativo e viável, devido a características como o preço reduzido do material adsorvente alternativo, aplicação com eficiência a grande volume (HAN, 2015; LOUKIDOU *et al.*, 2003; VOLESKY, 1994).

Dentre os principais poluentes encontrados em resíduos industriais e agrícolas, os metais na forma de íons metálicos dissolvidos em água configuram-se como extremamente nocivos ao ambiente e são, atualmente, uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental (HUDSON; FOX; PLUMLEE, 1999).

Em relação a funções biológicas, os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais, são altamente reativos e bioacumuláveis (KURNIAWAN *et al.*, 2006), ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los. Os elementos essenciais quando em pequenas concentrações, possuem papel importante no funcionamento dos organismos, sendo que os seres vivos necessitam de pequenas quantidades desses metais. Entretanto, alguns desses elementos em níveis excessivos podem apresentar alta toxicidade na vida terrestre, aquática, em plantas e em seres humanos, podendo ser letal para o organismo (LIMA; MERÇON, 2011).

Os elementos não essenciais geralmente são tóxicos, por não apresentarem função biológica conhecida (ESTEVES, 1998). Alguns deles como por exemplo, cádmio, chumbo e mercúrio têm o potencial de se bioacumular, além disso, possuem elevado índice de toxicidade e quando introduzidos nos organismos podem provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos. Pois, algumas formas dos mesmos possuem propriedades carcinogênicas (CONCEIÇÃO, 2004).

Alguns metais, quando em baixas concentrações, são essenciais para algumas funções biológicas dos seres vivos. No entanto, ainda existem alguns metais que não possuem nenhuma função biológica nos organismos vivos, esses metais são considerados contaminantes, como por exemplo: arsênio (As), chumbo (<sup>Pb</sup>), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e Manganês (Mn). Estes contaminantes como resíduos podem ser facilmente absorvidos e provocarem grave intoxicação ao longo da cadeia alimentar (VIVA TERRA, 2017). Pois formam complexos estáveis com compostos orgânicos e esses complexos tendem a fixarem-se nos tecidos e normalmente não são excretados. Isto pode gerar o efeito cumulativo dentro da cadeia alimentar (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

### **2.1 - Chumbo**

O chumbo é um metal cinza azulado com presença na crosta terrestre de apenas 0,002%, com ocorrência em várias partes da terra em combinações com outros elementos, sendo um constituinte essencial de muitos minerais, que são exploradas com teor de 3%. Sendo a galena (PbS) combinação mineral-minério mais importante. A galena, um sulfeto de chumbo (6,6% Pb e 13,4% S) geralmente ocorre associada a prata, o qual representa a mais importante fonte primária e a principal fonte comercial (BOSSO; ENZWEILER, 2008). Porém, pode ser encontrado ainda na forma de carbonato de chumbo (cerussita: 83,5% PbO, 16,5% CO<sub>2</sub> – PbCO<sub>3</sub>), sulfato de chumbo (anglesita: 73,6% PbO, 26,4% SO<sub>3</sub> – PbSO<sub>4</sub>) e clorofosfato de chumbo – Pb<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (OLIVEIRA, 2007). A principal aplicação do chumbo é na sua forma de óxido (PbO), no fabrico de baterias.

Esse metal chega até o meio ambiente através de fontes naturais como emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico, deposição atmosférica, lixiviação do solo e por fontes antrópicas advindas de atividades humanas (atividades de mineração, fundição de chumbo primário e secundário, dentre outras) (ALLOWAY; JACKSON; MORGAN, 1990; MCLAUGHLIN *et al.*, 1996; PAOLIELLO; CHASIN, 2001). E pela introdução de compostos orgânicos de chumbo (chumbo tetraetila) como aditivo na gasolina.

Segundo Salgado (1996), os metais (dentre eles o chumbo) diferem-se de outros agentes tóxicos porque não podem ser sintetizados nem destruídos pelo homem. O chumbo é considerado um elemento traço não essencial ao homem. No meio ambiente a forma predominante é o íon bivalente, fator importante que influencia na toxicidade do metal, sua concentração iônica livre, a qual interfere na disponibilidade do chumbo para os organismos (AZEVEDO; CHASIN, 2003; OLIVEIRA, 2007).

Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais. Logo, exposição a níveis persistentemente elevados de chumbo pode levar a alterações psicológicas e comportamentais sendo a redução da inteligência e consequentemente diminuição da capacidade de aprendizado, efeitos da exposição ao chumbo (MCMICHAEL, 2000). Após ser absorvido, o chumbo se liga primeiramente à hemoglobina e é distribuído pelo sangue a diversos órgãos e sistemas onde exerce seu efeito tóxico, sendo a toxicidade função da sua forma química. Atinge o sistema nervoso, medula óssea e os rins (GOYER, 1991), sendo os ossos o local de maior retenção do chumbo, na forma de trifosfato (MURATA *et al.*, 1999). Este interfere em funções celulares, altera os processos cromossômicos de forma a inibir o reparo de DNA, comporta-se como iniciador e promotor na formação de câncer (DUARTE; PASCAL, 2000).

Segundo Baird (1999) do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica dos metais tóxicos (como o chumbo) tem origem na forte afinidade entre os cátions e o enxofre. Assim, os grupos sulfidrilas ( $-SH$ ), que comumente ocorrem em enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de grande importância, ligam-se rapidamente aos cátions de metais pesados ou a moléculas contendo tais metais. A ligação metal-enxofre impede a enzima de atuar corretamente.

A contaminação por chumbo pode ocorrer por via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea e, principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminados, mesmo em baixas concentrações (SADAO, 2002).

Neste contexto, a determinação de espécies em nível traços representa um grande desafio, pois a quantidade de substância a ser medida (analito) encontra-se em concentrações muito baixas, e nem sempre as técnicas, como por exemplo, FAAS possuem sensibilidade a concentrações tão baixas. O que requer técnicas e procedimentos analíticos específicos para determinação de traços em diferentes tipos de amostras (NAMIESNIK, 2002; ORTNER, 1992).

## 2.2 - Espectrometria – quantificação de elementos

Várias técnicas analíticas estão disponíveis para determinação de metais e metaloides nos diferentes tipos de matrizes, como Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES – do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), Espectrometria de Massas com Plasma Induzido (ICP-MS), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS – do inglês Graphite Furnace Atomic absorption Spectrometry), Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, e para análise exclusiva de mercúrio, Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor Frio (CV AAS – do inglês Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) e a Análise Direta de Mercúrio (DMA – do inglês Direct Mercury Analyser).

A técnica de espectrometria de absorção atômica baseia-se na absorção da radiação das espécies atômicas, geradas em um atomizador e emitida por uma fonte espectral, proveniente das transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos (WELZ; SPERLING, 1999); que obedecem aos princípios da Lei de Beer (BORGES *et al.*, 2005). A fonte mais usada em espectrometria de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco (SKOOG *et al.*, 2002).

Espectrometria de absorção atômica por chama pode ser aplicada a muitos elementos em diferentes matrizes, com capacidade de determinar concentrações na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  (ou parte por milhão – ppm). Esta técnica apresenta baixo custo operacional quando comparada a outras técnicas atômicas, boa sensibilidade com limite de detecção compatível, podendo ser empregada em análise de diversos tipos de amostras (PROJAHN, 2004).

Em contrapartida esta técnica possui inconvenientes como por exemplo, necessita de um volume maior de amostra para análise quando comparado a técnica como GF AAS (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Entretanto estes inconvenientes podem ser contornados utilizando-se técnicas de separação e pré-concentração, tais como extração líquido-líquido (LLE – do inglês Liquid-Liquid Extraction), precipitação e extração em fase sólida (LEMOS *et al.*, 2003; SARACOGLU; ELCI, 2002). Neste sentido estas técnicas têm sido muito utilizadas juntamente com método FIA.

Sistemas de análises em fluxo é uma ferramenta amplamente empregada em análises químicas, devido sua simplicidade, rapidez, versatilidade e economia de reagentes. Além do fato de que as reações ocorrem em ambiente fechado minimizando os riscos de contaminação (KRONKA *et al.*, 1997). O FIA foi proposto por Ružička e Hansen em

1975 (ŘUŽIČKA; HANSEN, 1975), desde então houve um aumento muito grande de seu emprego em sistemas de análise para quantificação de diferentes contaminantes, pela necessidade por resultados de análise de grande número de amostras ou de rotina e pela rapidez do processo.

O acoplamento de sistemas FIA a técnica FAAS tem demonstrado vantagens, em especial, nos procedimentos relacionados à separação e pré-concentração (ROSSI *et al.*, 2017). Com o sistema FIA-AAS, tem-se a possibilidade de separar e de pré-concentrar substâncias elementares, tem ainda como vantagens de ser um sistema mais barato e com boa seletividade e relativa simplicidade quando comparado a outras técnicas analítica.

### 2.3 - *Extração em fase sólida*

A maioria das análises que envolvem amostras “reais” requer várias etapas além da medida da concentração do analito de interesse em um instrumento. Dentre as várias etapas envolvidas na análise de amostras, todas são importantes para garantir a determinação do analito, avaliação e interpretação dos resultados (KRUG, 2010). Nesse caso, os procedimentos de pré-concentração a partir de um volume injetado, permite obter um gradiente de concentração de um determinado analito de interesse, transformando-o em uma espécie detectável (quando em baixas concentrações) por técnicas analíticas convencionais ou instrumentais (TZANAVARES; THEMELIS, 2007).

Um dos métodos analítico muito usado no preparo de amostras complexas para análise era a LLE (POOLE; POOLE, 1991). Baseada na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes, idealmente imiscíveis (DILTS, 1974). Meados de 1970, visando a eliminar procedimento tedioso, que requer grandes volumes de solventes orgânicos, com custo elevado e de difícil manejo (características da extração líquido-líquido), a técnica SPE foi introduzida (LANÇAS, 2004).

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica, em sua forma mais simples comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna contendo a fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (amostra). O composto de interesse presente na amostra é retido na fase sólida, em seguida é eluído com pequenos volumes de um eluente que tenha afinidade com o analito (LANÇAS, 2004).

Dentre os principais modos de operação em SPE destacam-se: estocagem de amostra, isolamento da matriz, isolamento do analito (*Clean-up*) e concentração do ana-

lito (“Enriquecimento”), sendo este último muito utilizado no desenvolvimento de procedimentos de pré-concentração do analito a partir de uma determinada matriz, com objetivo de melhorar o limite de detecção e seletividade (LANÇAS, 2004; MARAHEL, *et al.*, 2010).

Comparada a outros tipos de extração, a SPE (apresenta uma série de vantagens como simplicidade, baixo custo por limitar o uso de solventes que caros e normalmente tóxicos, menor probabilidade de contaminação da amostra, alto fator de enriquecimento, além de remoção de interferências (TOKALIOGLU *et al.*, 2010). Permite a separação eficaz de componentes presentes na matriz, geralmente são utilizadas colunas ou cartuchos de extração preenchidos com uma variedade de adsorventes, que confere rapidez, economia, eficiência na preparação das amostras (BARBOSA, 2012); além da simplicidade, facilidade de automação com combinação de diferentes fases sólida (CAMEL, 2003). É ainda facilmente combinada com sistema de análise por injeção em fluxo.

A escolha da fase sólida apropriada no mecanismo de retenção em SPE, depende da natureza do analito de interesse e da matriz. O mecanismo pode ser exclusão por tamanho, troca iônica, partição (fase normal e fase reversa), complexação ou adsorção (LANÇAS, 2004).

Tarley (2004), apresentou novos métodos de pré-concentração de Cd (II) e Pb (II) utilizando sistema de concentração acoplado ao FAAS com emprego de materiais lignocelulósicos e espuma de poliuretano, tendo conseguido um fator de concentração de 72,4 para Cd (II) e 46 para Pb(II) com limites de detecção de 1,14 e 14,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Alves e Coelho (2013), desenvolveram um método de pré-concentração utilizando sistema de fluxo on-line acoplado ao FAAS, para determinação de cromo utilizando casca *Moringa oleífera* como fase sólida. Separaram com limites de detecção Cr (III) 1,92 e Cr (VI) 2,45  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com recuperação de 88% e 81%, respectivamente.

#### **2.4 - Adsorventes naturais**

A adsorção é um fenômeno de superfície, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A fase fluida líquida ou gasosa recebe o nome de adsorvato e a fase sólida de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Devido à existência de forças atrativas na superfície do adsorvente as

moléculas da fase fluida são atraídas para a zona interfacial do adsorvente (MEZZARI, 2002; PEREIRA, 2010).

Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

A adsorção vem ganhando destaque em vários setores, pois tem sido uma ferramenta útil no processo de separação, pré-concentração e purificação de substâncias encontradas em quantidades traço (COONEY, 1999; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996).

O emprego de adsorventes comercialmente disponíveis como por exemplo, carvão ativado, sílica modificada, resinas de troca iônica, para retenção de metais traços (TARLEY *et al.*, 2009) têm sido muito reportado na literatura. Porém, os adsorventes naturais vêm ganhando destaque ao longo dos anos, devido ao baixo custo, elevada disponibilidade e capacidade adsorptiva (ARAÚJO, 2009).

Com o elevado crescimento do setor agrícola conseqüentemente há uma grande geração de resíduos agroindustriais. Esses materiais têm sido identificados como possíveis adsorventes devido à capacidade de adsorver poluentes por processos de adsorção (SANCHEZ; AYUSO, 2002). Esses resíduos possuem em sua constituição macromoléculas que apresentam grupos funcionais que são apontados como os responsáveis pelo processo de adsorção (DEMIRBAS, 2009; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

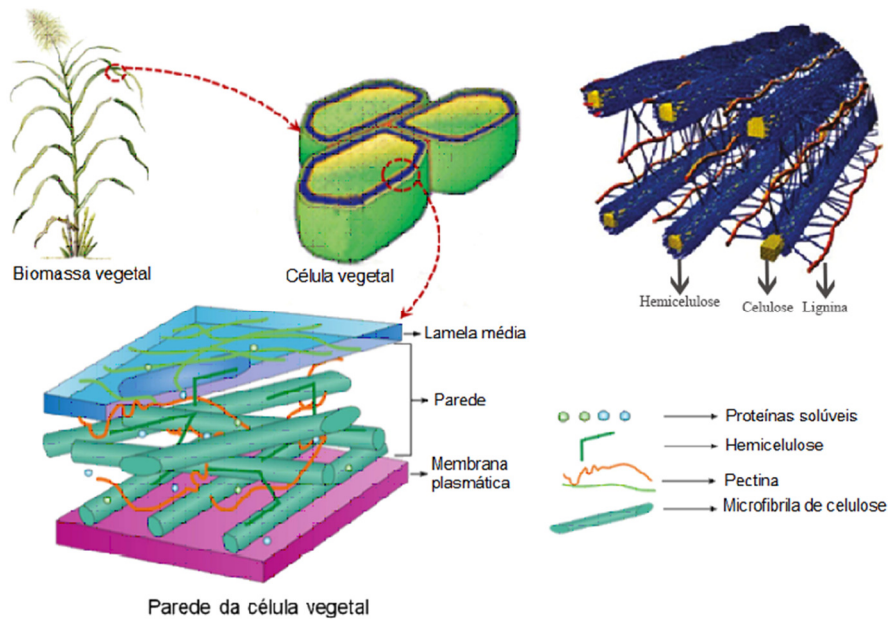
Alguns subprodutos como por exemplo, farelo de arroz e de trigo, podem ser usados diretamente como adsorventes sem a necessidade de um pré-tratamento. Já outros resíduos podem precisar de algum tipo de pré-tratamento com algum reagente químico para melhorar a eficiência do material adsorvente, elevar a retenção de adsorvatos, eliminar compostos orgânicos solúveis da biomassa, além de favorecer o mecanismo de adsorção e dos sítios ativos que mais contribuem para o processo (MARTÍN-LARA *et al.*, 2008; MEMON *et al.*, 2008; MONTANHER, 2009; NGAH; HANAFIAH, 2008).

Os subprodutos agroindustriais encaixam-se na classe dos adsorventes naturais (cascas de laranja, mexerica, coco, amendoim, arroz, bagaço de cana-de-açúcar, sementes, entre outros). Biomassa lignocelulósica na grande maioria, são constituídas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina (ARANTES, 2009) com um percentual menor de pectina, proteínas, materiais não estruturais solúveis e cinzas (ALVES, 2011). Vale

ressaltar que a composição percentual dos constituintes da biomassa lignocelulósica pode variar conforme a espécie vegetal e por causa de várias outras condições (ALVES, 2011).

A biomassa das plantas é formada por células vegetais organizadas em: lamela média, parede celular e membrana plasmática (Figura 1). A parede celular são fontes abundantes de material lignocelulósico e representa a fração mais expressiva da biomassa, a maior fonte de compostos orgânicos da Terra (STICKLEN, 2008).

**Figura 1** – Representação de uma fibra vegetal.



**Fonte:** Adaptado de BUCKERIDGE; SILVA; CAVALARI, (2008) apud OLIVEIRA, 2016.

De acordo com Castro (2001) os materiais lignocelulósicos são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos. Devido a sua constituição conta com grupos funcionais presentes em suas estruturas (MADRID *et al.*, 1998) que favorece o processo de adsorção de diferentes contaminantes.

A adsorção de Cd e Pb foi feita com carbono de *Typha angustifolia* e de carbono de *Salix matsudana* com capacidade máxima de sorção para *Typha angustifolia* de 48,08 (Cd) e 61,73 mg g<sup>-1</sup> (Pb) e para *Salix matsudana* de 40,98 (Cd) e 58,82 mg g<sup>-1</sup> (Pb) (TANG *et al.*, 2017).

Oliveira *et al.* (2017) apresentaram um método de extração em fase sólida utilizando sementes de *Moringa oleífera* para determinação de Pb<sup>2+</sup> em amostras de ração para frango, um fator de pré-concentração de 550 foi conseguido e um índice de consumo

de 0,02 mL, sendo este o volume da amostra necessário para obter uma unidade do fator de pré-concentração.

O estudo da biossorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  usando a casca de laranja realizado por Feng *et al.* (2011), alcançaram as capacidades máximas de 476,1, 293,3 e 162,6 mg g, respectivamente.

A eficiência das sementes de *Moringa oleifera* foi avaliada frente a remoção de  $Pb^{2+}$ , a capacidade máxima de adsorção foi de 12,24 mg g<sup>-1</sup>. (MENEGHEL *et al.*, 2014).

#### 2.4.1 - Casca de arroz

O arroz pertence ao gênero *Oryza*, detém 7 espécies conhecidas. Este grão é o terceiro mais produzido mundialmente, sua produção perde apenas para o milho e para trigo. Foi ao sudoeste da Ásia que originou a espécie *Oryza sativa*, a qual pertence a grande maioria das variedades de arroz cultivadas no mundo (BARBER; LOTT; YANG, 1998). O arroz é considerado pela FAO (do inglês Food and Agriculture Organization of the United Nations) como um dos alimentos mais importante para a segurança alimentar. O consumo brasileiro é de aproximadamente 52,5 quilogramas por habitante por ano, sendo o consumo per capita é de 108 g por dia, fornecendo 14% dos carboidratos, 10 % de proteínas e 0,8% dos lipídios da dieta (KENNEDY *et al.*, 2002).

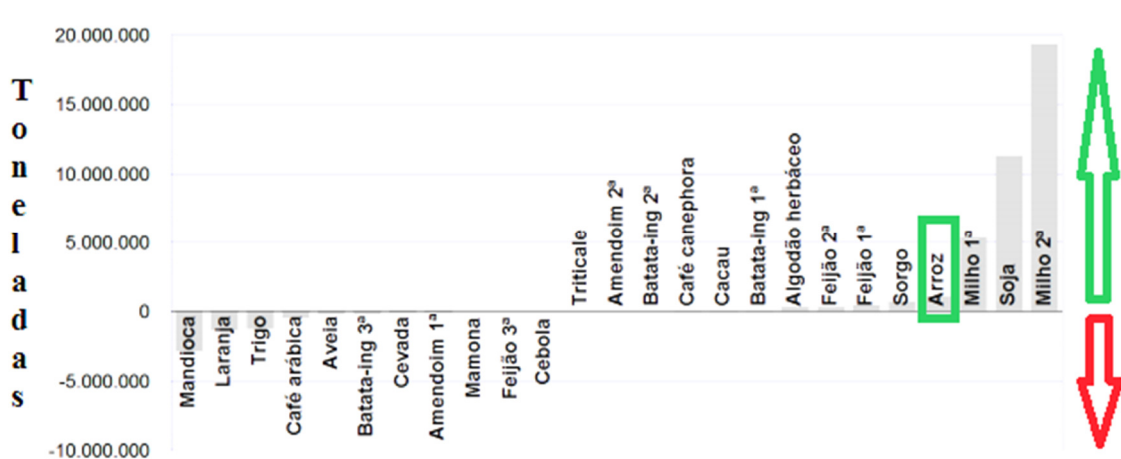
Segundo a FAO (2011), o Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz e o maior produtor da América Latina, com produção de mais de 11 milhões de toneladas. Sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor de arroz do país, com 67% da produção nacional na safra 2012/2013 (CONAB, 2013).

No Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a primeira estimativa de 2017 para a safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas totalizou 221,4 milhões de toneladas, 20,3% superior à obtida em 2016 (184,0 milhões de toneladas). A estimativa da área a ser colhida é de 59,9 milhões de hectares, apresentando acréscimo de 4,9% frente à área colhida em 2016 (57,1 milhões de hectares). O arroz, o milho e a soja são os três principais produtos deste grupo, que, somados, representaram 93,5% da estimativa da produção e responderam por 87,4% da área a ser colhida. Em relação ao ano de 2016, houve um aumento de 10,0% na produção de arroz (IBGE, 2017).

Estima-se que 1 963 019 hectares de plantação de arroz seja colhida na safra nacional de 2017. A produção esperada de 11 639 426 toneladas e rendimento médio previsto de 5 929 kg/ha. Sendo que a Região Sul produziu 82,1% da produção nacional (IBGE, 2017).

Na Figura 2, está representada a estimativa das variações percentuais de produção de 2017 das principais culturas brasileiras (arroz e outras) em relação ao ano de 2016.

**Figura 2** - Representação gráfica da variação na estimativa de produção (toneladas) de culturas brasileiras em 2017, comparado a 2016.

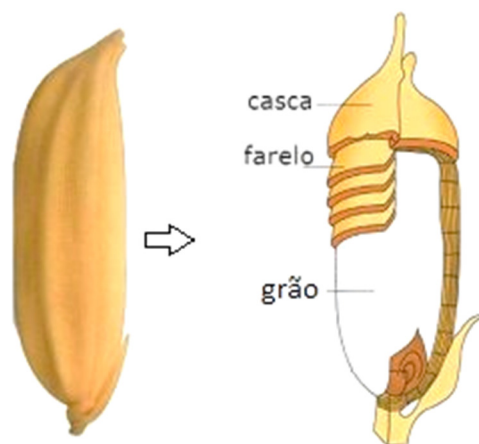


Fonte: Adaptado de IBGE (2017)

De acordo com o IBGE, o terceiro prognóstico para a safra 2018 mostra que a produção de cereais, leguminosas e oleaginosas para 2018 foi estimada em 224,3 milhões de toneladas, 6,8% menor que o total da safra colhida em 2017. Este declínio deve-se, principalmente, às menores produções previstas para o milho (15,0 milhões de toneladas) e para a soja (2,7 milhões de toneladas). O arroz em casca, está entre os cinco produtos de maior importância para a próxima safra (IBGE, 2018). A previsão da produção de arroz para 2018 é de 11,7 milhões de toneladas, aumento de 2,1% em relação ao levantamento realizado em novembro de 2017 e apresenta uma variação negativa de - 5,9% em relação ao obtido em 2017 (IBGE, 2018).

A estrutura do grão de arroz consiste da cariopse (farelo) e de uma camada protetora, a casca (Figura 3). A casca, composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, corresponde a cerca de 20% do peso do grão (JULIANO; BECHTEL, 1985).

**Figura 3** - Grão inteiro do arroz contendo a casca e o farelo.



Fonte: Google - <http://saudavelemagrecer.com/alimentos-ricos-em-fibras-e-o-emagrecimento/>

Com a alta produção de arroz ocorre a geração de subprodutos em quantidades consideráveis. Estima-se que somente no Brasil em 2017 mais de 2,3 milhões de toneladas de casca serão geradas, quando comparada a estimativa de produção de arroz para este ano no país.

A composição química da casca de arroz, confere características indesejáveis que a torna um subproduto agroindustrial sem propriedades nutricionais e de difícil digestão. Porém, possui algumas vantagens como caráter renovável, abundância e a possibilidade de descentralizar a sua produção (HEGAZI, 2013).

Deste modo, o aproveitamento deste tipo de subproduto, é de grande relevância e interesse (GUO *et al.*, 2002; VAUGHAN; SEO; WAYNE, 2011). Em contrapartida, na literatura encontra-se trabalhos como o de Hegazi, (2013) que fazem uso da casca de arroz como adsorvente natural para tratamento de contaminantes. Pois além da grande disponibilidade esta biomassa possui em sua composição substâncias capazes de reterem espécies metálicas. Hegazi, (2013) apresenta a eficácia da casca de arroz na remoção simultânea de Fe, Pb e Ni de água residual.

O conhecimento das características físicas e químicas do produto agrícola tem grande importância para conhecer seu potencial como adsorvente. A principal composição da casca e arroz são de componentes orgânicos como a celulose, hemicelulose e a lignina, nas proporções que podem variar por influência de diversos fatores, como safra, clima, condições do solo e até mesmo da localização geográfica (FERNANDES, 2006). A composição química média da casca de arroz, é de aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de teor de cinzas (METHA, 1992). Segundo Ferreira (2005), essas cinzas geralmente contêm 80-90% de  $\text{SiO}_2$ , alguns óxidos em diferentes proporções, como por exemplo  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}$  entre outros elementos inorgânicos.

A presença de lignina, sílica e, portanto, de grupos silanóis (-SiOH) na composição da casca de arroz, juntamente com outros grupos oxigenados, tem sido apontada como sítios de adsorção para reterem espécies iônicas. Indicando a casca de arroz como um adsorvente com potencial adsortivo, podendo ser empregada como material adsorvente alternativo em métodos de extração de espécie iônicas (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001; DAIFULLAH, AWWAD, EL-REEFY, 2004; SILVA; SILVA; BOHNEN, 2005; DELLA, HOTZA; JUNKES, 2006).

Tal ocorrência de remoção foi relatada em pesquisas anteriores. Tavares *et al.* (2017) relata a eficiência da casca de arroz como material adsorvente de baixo custo na remoção do antibiótico sulfametoxazol com 96% de remoção, a cinética de adsorção foi avaliada no trabalho e obtiveram o modelo de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais estudados.

PENHA *et al.* (2016) investigaram as características de adsorção da casca de arroz *in natura* (IN) e tratada com ácido fosfórico (AF) e fosfórico/ureia (AFU) para sorção dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Obtiveram a capacidade máximas de adsorção ( $\text{mmol g}^{-1}$ ):  $\text{Co}^{2+}$ : 0,10 IN < 0,80 AF < 1,60 AFU, e  $\text{Ni}^{2+}$ : 0,08 IN < 0,55 AFU < 0,75 AF.

A casca de arroz foi investigada por HAN *et al.* (2013), para a sorção simultânea de cádmio (Cd) e sulfametoxazol (SMX), onde a presença de Cd promoveu a sorção SMX tendo isoterma modelada pela equação de Langmuir com  $R^2 > 0,95$ .

O estudo realizado em meio com e sem competição dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , com adsorvente casca de arroz tratado com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi apresentado por MIMURA *et al.* (2010).

A remoção de Cd (II) foi testado com adsorvente casca de arroz *in natural* e modificada com NaOH (1,0 M), onde mostrou a capacidade de adsorção Cd(II) de 73,9 mg g<sup>-1</sup> e 125,94 mg g<sup>-1</sup> com remoção de 91,6% e 93,7%, respectivamente (YE; ZHU; DU, 2010).

## 2.5 - Sedimentos

A atividade antrópica é uma das principais formas da aceleração dos processos de modificação na natureza (PERES, 2010). Níveis elevados de elementos tóxicos podem ser encontrados tanto em águas quanto em sedimentos, estes elementos encontram-se distribuídos das mais variadas formas, desde íons solúveis a complexos (COSTA, 2002).

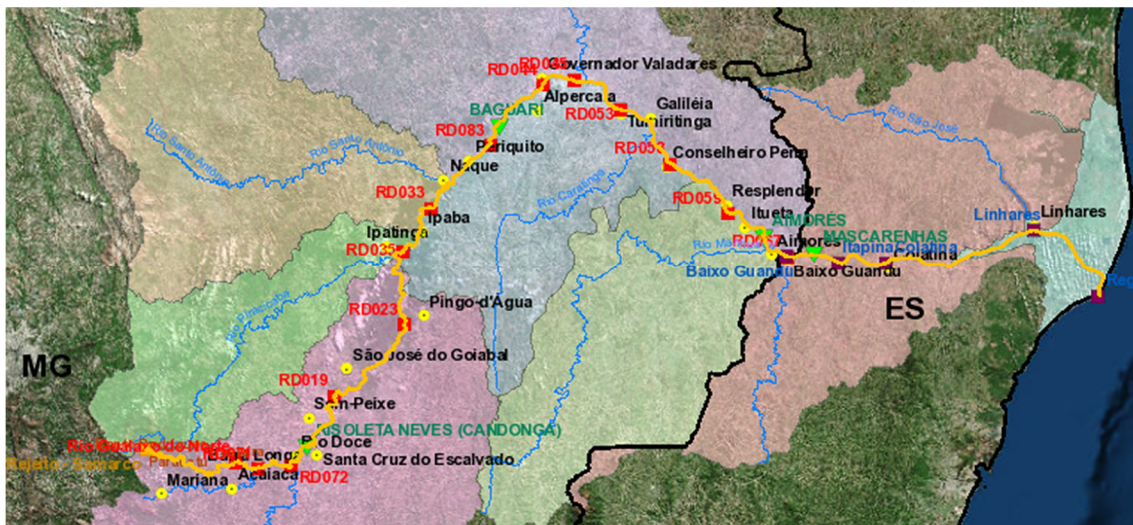
Os sedimentos são utilizados como indicador de poluição ambiental, pois possuem capacidade em acumular poluentes (JESUS *et al.*, 2004; SILVA, 2009), podendo ser depósitos de matéria orgânica, substâncias inorgânicas e componentes adsorvidos. Sendo que, mais de 99% destes não se dissolvem em água, ou seja, ficam depositados nos sedimentos (SALOMONS; STIGLIANI, 1995).

Dependendo das condições ambientais, os sedimentos podem ser vitais para manter o ecossistema aquático ou ser uma fonte de contaminação de elementos traços a partir da coluna de água, pois os elementos podem ser incrementados novamente à água (TANG *et al.*, 2017).

O chumbo está fortemente associado com sedimentos, e é por esta razão que a determinação da concentração deste elemento no ecossistema aquático faz-se necessário, visto que, o sedimento pode ser considerado como um compartimento aquático ativo da biota aquática (RIBEIRO, 2002). Íons metálicos em solução podem ser absorvidos por plantas ou animais aquáticos e podem causar toxicidade se sua concentração for suficientemente alta levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (SILVA, 2009). Portanto, a contaminação do sedimento é um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo (RIBEIRO, 2002).

## ***2.6 - Bacia Hidrográfica do Rio Doce***

A Bacia hidrográfica do Rio Doce, apresentada na Figura 4, localiza-se na região Sudeste e tem área de 83.400 km<sup>2</sup> desde a nascente até o oceano Atlântico, no povoado de Regência-ES, onde deságua. De todo seu território, 86% está localizado no estado de Minas Gerais e 14% no estado do Espírito Santo. A população de aproximadamente 3,5 milhões de habitantes distribui-se em mais ou menos 228 municípios nos dois Estados.

**Figura 4** - Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.

Fonte: (ANA: Agência Nacional de Águas, 2015)

De acordo com Coelho (2007), devido as características morfoestruturais variadas da extensão da bacia, o rio Doce compreende três Unidades Regionais: Alto, Médio e Baixo Rio Doce, cada uma dessas regiões tem suas características próprias e apresenta níveis diferentes de preservação e degradação ambiental.

O clima da bacia, apesar de não apresentar uma uniformidade, é um clima tropical úmido. De modo geral, o regime fluvial acompanha a pluviosidade. Possui picos de cheias que ocorrem entre os meses de dezembro a março (EUCLYDES *et al.*, 2011). Apresenta temperaturas médias anuais elevadas em toda a extensão da bacia, chegando a temperaturas superiores a 18° C em meses mais frios.

Segundo Cherem (2012), a Bacia Hidrográfica do Rio Doce é caracterizada como sendo uma região com grande potencialidade na produção de sedimentos no país; isso se dá, pelas condições climáticas e pelas características do solo e relevo, que favorecem a decomposição de minerais presentes em rochas locais.

O Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) em relatórios anuais de 2009 e 2010, mostrou que, desde 1999, há uma ocorrência constante de contaminação por metais tóxicos, em águas da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Metais como Pb, Cd, As, Hg e Cr influenciaram a frequência de ocorrência de contaminantes tóxicos nas regiões média e alta do Rio Doce, sendo o Pb responsável por 76% dessa frequência (IGAM, 2010).

Referente a lama de rejeito da barragem do Fundão, segundo laudo emitido em 2014, verificou-se que a mesma é composta por óxido de ferro e sílica. Em depósitos explorados como de ouro de ferro que possuem quantidades relevantes de metais traços,

pode haver um aumento da concentração dos metais tóxicos: Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Mercúrio (Hg), Vanádio (V), Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Lítio (Li) (IBAMA, 2015; COSTA, 2001).

O impacto ambiental causado pela lama de rejeito após o trágico acidente ocorrido no complexo minerário, além dos prejuízos sociais e econômicos a todos os afetados pelo comprometimento da qualidade das águas pela deposição de rejeitos, estende-se ainda ao modo de vida das comunidades ribeirinhas afetadas que dependem da pesca, cultivo de lavouras e hortas (CBH-DOCE, 2014).

Fica clara assim a importância de se determinar a concentração de metais não apenas nas águas, mas também nos diversos compartimentos do meio aquático, em especial os sedimentos. Por isso a escolha dessa região para o desenvolvimento desse trabalho.

### **3 - OBJETIVOS**

#### *Objetivo geral*

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um procedimento analítico para extração de  $Pb^{2+}$  em amostras de sedimentos a partir da extração e pré-concentração por adsorção utilizando análise em fluxo e casca de arroz como dsorvente.

#### *Objetivos específicos*

- ✓ Caracterização do material adsorvente;
- ✓ Otimizar as variáveis do sistema de extração;
- ✓ Avaliar a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente;
- ✓ Desenvolver um método que pode ser utilizado para extração e concentração do contaminante chumbo em diferentes amostras.

## 4 - PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 - Reagentes

Reagentes químicos de grau analítico foram utilizados para preparação de todas as soluções utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho. As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas utilizando água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Gehaka, (São Paulo, Brasil). As soluções de trabalho do íon investigado  $Pb^{2+}$ , foram preparadas diariamente. Outros reagentes utilizados foram:

- ✓ Ácido clorídrico (HCl), 37%, 0,10 mol L<sup>-1</sup>;
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH), 99%, 0,10 mol L<sup>-1</sup>;
- ✓ KBr, pastilhas infravermelho;
- ✓ Padrão de chumbo 1000 mg L<sup>-1</sup> - Titrisol (Merck®);
- ✓ Soluções diluídas de chumbo 0,50 mg L<sup>-1</sup>;
- ✓ Solução de HNO<sub>3</sub> 0,50 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

#### ✓ *Solução chumbo*

A solução estoque de chumbo foi preparada por diluição a partir de padrão na concentração de 1000,0 mg L<sup>-1</sup> (Merck®). As soluções de trabalho de 0,50 mg L<sup>-1</sup> foram obtidas por diluição da solução estoque no dia da sua utilização. A fim de ajustar o pH das soluções, soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico 0,10 mol L<sup>-1</sup> foram utilizadas.

#### ✓ *Amostra*

As amostras de sedimentos utilizadas foram fornecidas pelo professor Dr. Joselito Nardy Ribeiro, da Universidade Federal do Espírito Santo, foram coletadas na Região do Rio Doce, no dia 27/11/2015, ambas nos mesmos pontos, após o rompimento da barragem de rejeitos da mineração controlada pela Samarco Mineração S. A., conforme Tabela 1.

**Tabela 1** - Referenciais de localização dos pontos de coleta.

Ponto	Latitude	Longitude
1	19°33'32.36"S	39°50'39.96"O
2	19°38'35.84"S	39°48'52.02"O

Em cada ponto foi coletado aproximadamente 1kg de material e a profundidade máxima atingida no sedimento foi de 10 cm. O material foi acondicionado em sacos plásticos e refrigerado a aproximadamente 4 °C até o laboratório.

#### 4.2 - *Materiais e equipamentos utilizados*

- ✓ Balança Analítica – Bioscale;
- ✓ Bomba peristáltica – Micronal B322II (6 canais de tubos Tygon);
- ✓ Difratômetro de Raio-X -Shimadzu, modelo XRD 6100;
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo SpectrAA-220 (Varian®, Victoria, Austrália);
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier - Modelo IR. Prestige - 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão);
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo EDX-700 (Shimadzu, Tóquio, Japão);
- ✓ Liquidificador doméstico – Walita;
- ✓ Injetor comutador de acrílico tipo circular;
- ✓ Mesa agitadora – Nova Ética, modelo 109;
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura, modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão);
- ✓ Peneiras granulométricas – (BERTEL – Indústria Metalúrgica Ltda, SP-Brasil);
- ✓ pHmetro digital – Labmeter PHS-3B, modelo pH 2.
- ✓ Demais vidrarias de uso diário em laboratório.

Antes de cada experimento toda a vidraria utilizada foi deixada em banho de ácido nítrico 10% por 24 horas e lavada com água deionizada.

As análises do íon em estudo, em todos os ensaios realizados foram feitas por FAAS, equipamento localizado no Instituto de Química no Laboratório de Espectroscopia Aplicada da Universidade Federal de Uberlândia. Os parâmetros instrumentais utilizados

para o metal analisado nas determinações por FAAS seguiram as recomendações do fabricante e são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros instrumentais FAAS para determinação de Pb<sup>2+</sup>.

PARÂMETROS					
Metal	Comprimento onda (nm)	Chama (gás)	Corrente da lâmpada (mA)	Slit Width (mm)	Vazão ar/acetileno (L min <sup>-1</sup> )
Chumbo	217,0	Ar-acetileno	10,0	1,0	13,5/2,0

Fonte: (Autora)

### 4.3 - Material adsorvente

O resíduo agroindustrial casca de arroz foi obtido em uma usina de beneficiamento de arroz, localizada no perímetro urbano da cidade de Catalão-GO.

O resíduo agroindustrial foi seco em estufa (para retirada de possível umidade) e triturado em um liquidificador doméstico.

Seguindo o método mais usual de análise granulométrica, passou-se o material sólido por uma série de peneiras padrões (ABNT), em ordem crescente de malha. Foi utilizada peneira da série TYLER de malha 60 mesh. O conjunto de peneiras contendo o resíduo triturado, foram agitados em agitador de peneiras eletromagnético (BERTEL), utilizando peneiras circulares.

Após a separação granulométrica, as frações foram pesadas, catalogadas e acondicionadas em recipientes plásticos, dentro de um dessecador, para posterior utilização.

#### 4.3.1 - Preparo do adsorvente

Cerca de 10 g do material adsorvente *in natura*, na granulometria de 60 mesh, foi adicionado a 250,0 mL de água deionizada e submetidos a agitação durante 60 minutos em mesa agitadora pendular a 150 rpm. Posteriormente, a mistura foi filtrada e lavada várias vezes com água deionizada até pH próximo a 7,00. Posteriormente o material foi seco em estufa, a 50°C, até massa constante. O material foi denominado como adsorvente “casca de arroz *in natura*”.

#### **4.4 - Caracterização do material adsorvente**

##### **4.4.1 - Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)**

A avaliação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi realizada em triplicata adicionando 50 mg do material adsorvente (60 mesh) em 50,0 mL de solução aquosa em diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), ajustado com soluções de HCl ou NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Após 24 h de repouso, em temperatura ambiente, as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi medido.

##### **4.4.2 - Espectroscopia de absorção na região de infravermelho médio com transformada de Fourier (IV)**

O espectro na região do infravermelho médio do material adsorvente *in natura* (60 mesh), foi obtido empregando um Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada Fourier, Marca Shimadzu, Modelo FTIR Prestige-21. Amostras do material adsorvente foram prensadas na forma de pastilha de KBr na proporção de 100:1 (KBr/ amostra). A análise foi realizada na faixa de números de onda entre 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Instrumentação do Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão (UFG-RC).

##### **4.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias da estrutura física da amostra do material adsorvente *in natura* antes da adsorção foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo JSM-6610 da marca Jeol equipado com EDS (Espectrômetro de Raios-X de energia dispersiva) do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia em Goiânia-GO.

Antes das análises, as amostras foram previamente metalizadas com ouro em um aparelho com sistema de deposição de filmes de ouro (Desk V, Denton Vacuum). As amostras foram fixadas em um porta-amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

#### **4.4.4 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

O uso do EDX é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite uma imediata identificação e mapeamento da distribuição de elementos químicos presentes no material, gerando mapas composicionais de elementos desejados. O EDX é um método semi-quantitativo baseado na medida da intensidade de cada linha de raios X característicos emitida pelos elementos que constituem a amostra, (JEKINS *et al.*, 1981). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, modelo EDX-700 (Shimadzu, Tóquio, Japão) do Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) do Departamento de Química da UFG-RC.

#### **4.4.5 - Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X do pó (DRX) é a técnica de caracterização mais adequada para identificação das fases presentes em um material. Pois de acordo com Albers *et al.* (2002), uma das grandes vantagens relacionadas as análises por difração de Raios X se deve ao fato de ser possível realizar a análise de materiais compostos por uma mistura de fases cristalinas e amorfas, situação presente em muitos adsorventes principalmente em adsorventes sintéticos.

O difratograma de raios X, do material adsorvente, foi obtido com um Difrátômetro de Raio-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) e um intervalo de  $2\theta$  varrido de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e a corrente de 30 mA, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) do Departamento de Química da UFG-RC.

### **4.5 – Estudos de adsorção**

#### **4.5.1 Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons Chumbo**

Para a avaliação da influência do pH na adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pela casca de arroz *in natura*, os valores de pH investigados variaram de 1,00 - 10,00 foram realizados de forma univariada no sistema de análise em fluxo. Para este estudo foram utilizados 84,4 mg de material adsorvente e 20,0 mL de solução de chumbo ( $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ), vazão de pré-

concentração 3 mL min<sup>-1</sup>, vazão de eluição 2 mL min<sup>-1</sup>, eluente HNO<sub>3</sub>, volume e concentração do eluente 100,0 µL, 1,0 mol L<sup>-1</sup> respectivamente. Os valores de pH inicial da solução de chumbo foram previamente ajustados com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio a 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.2 - Estudo do tempo de agitação

Ensaio de adsorção com o material adsorvente foram realizados em sistema batelada a temperatura ambiente de 25°C ± 2°C, para se verificar o efeito do tempo de agitação. Para este estudo, 10,0 mL da solução do íon Pb<sup>2+</sup> em concentração de 0,50 mg L<sup>-1</sup> a pH 6,00, foram colocadas em contato com 70,0 mg do material adsorvente *in natura*. As misturas foram agitadas a 150 rpm em diferentes tempos de agitação (5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos), posteriormente, a mistura foi filtrada e levada a leitura. Ensaio foram realizados em triplicata.

#### 4.5.3 – Cinética de Adsorção

Determinado o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, a avaliação do comportamento cinético foi avaliada para compreender os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção. A quantidade de íons adsorvidas em um intervalo de tempo foi calculada conforme a equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:  $q_t$  = é a quantidade do analito adsorvido (mg g<sup>-1</sup>) no tempo t (min);

$C_0$  = é a concentração inicial do analito (mg L<sup>-1</sup>);

$C_f$  = é a concentração final do analito (mg L<sup>-1</sup>) após um tempo;

$V$  = é o volume da solução (L);

$m$  = é massa do adsorvente (g).

#### 4.5.4 - Construção das Isotermas de Adsorção

Otimizado o tempo de agitação necessário para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, isotermas de adsorção foram aplicadas para verificar como o processo de adsorção se comporta e para obter a capacidade máxima adsorvente da casca de arroz frente a espécie Pb<sup>2+</sup>.

Ensaio de adsorção em triplicata no sistema batelada, com o material adsorvente foram realizados em diferentes concentrações de  $Pb^{2+}$  (0,5; 1,0; 1,5; 3,00; 6,00; 12,0; 24,0; 48,0; 60,0; 80,0 e 100,0  $mg L^{-1}$ ). As condições utilizadas estão descritas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de adsorção no estudo das isotermas.

	<b>Material adsorvente</b> Casca de arroz <i>in natura</i>
<b>pH*</b>	6,00
<b>Volume (mL) solução <math>Pb^{2+}</math> diferentes concentrações</b>	10,0
<b>Tempo de agitação* (min)</b>	30,0
<b>Massa do adsorvente* (mg)</b>	70,0

\*parâmetros otimizados.

As misturas foram submetidas a agitação em mesa agitadora. Posteriormente foram filtradas e levadas para leitura.

As isotermas foram obtidas a partir da concentração de íons  $Pb^{2+}$  adsorvida no equilíbrio ( $C_e$ ) e da quantidade de íons  $Pb^{2+}$  adsorvido por grama de adsorvente ( $q_e$ ), ou seja, o gráfico de  $q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) vs  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ). A massa do metal adsorvido foi calculada pela diferença da concentração do íon  $Pb^{2+}$  inicial ( $C_0$ ) da solução de equilíbrio ( $C_e$ ) após a agitação, depois divide-se a diferença pela massa do adsorvente em (g), o valor obtido é multiplicado pelo volume (L) da solução contendo o íon  $Pb^{2+}$ . As quantidades adsorvidas foram calculadas através da equação 2:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde: V (L) é o volume da solução do íon;

$C_0$  ( $mg L^{-1}$ ) é a concentração inicial da solução dos íons;

$C_e$  ( $mg L^{-1}$ ) é a concentração final da solução de íons obtida após um tempo;

m (g) é a massa do adsorvente.

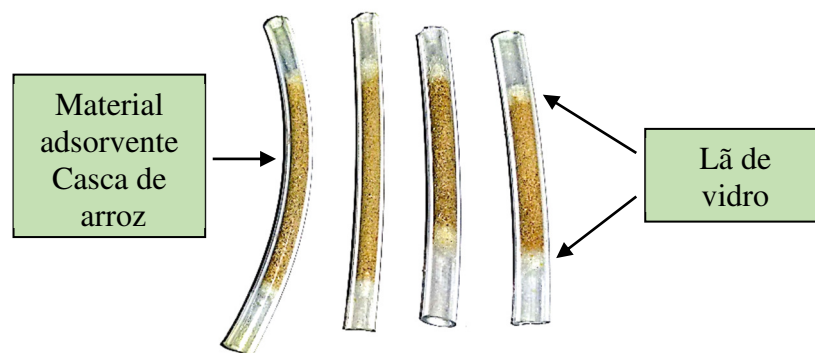
## 5 – Análise por injeção em fluxo

### 5.1 - Preparação da minicoluna

As minicolunas foram confeccionadas a partir da casca de arroz *in natura* e na granulometria descrita anteriormente (Figura 5). É importante frisar que em nenhum

momento dos ensaios houve o entumescimento da minicoluna adotando-se o material com a granulometria supracitada o que favoreceu a passagem do fluxo da solução e evitou o vazamento da mesma nas conexões. No preparo das minicolunas foram utilizados tubos de policloreto de vinila (diâmetro interno 12 mm). Todas as minicolunas preparadas foram vedadas em suas extremidades com lã de vidro, a fim de evitar a perda do adsorvente pelos tubos do sistema em fluxo. A quantidade de material usado no preparo das minicolunas variou em miligramas de acordo com o estudo, pois ainda não havia sido feita a otimização completa do sistema, após otimização do sistema a massa do adsorvente foi fixada.

**Figura 5** - Minicolunas preparadas e utilizadas nos ensaios iniciais com diferentes massas do adsorvente.

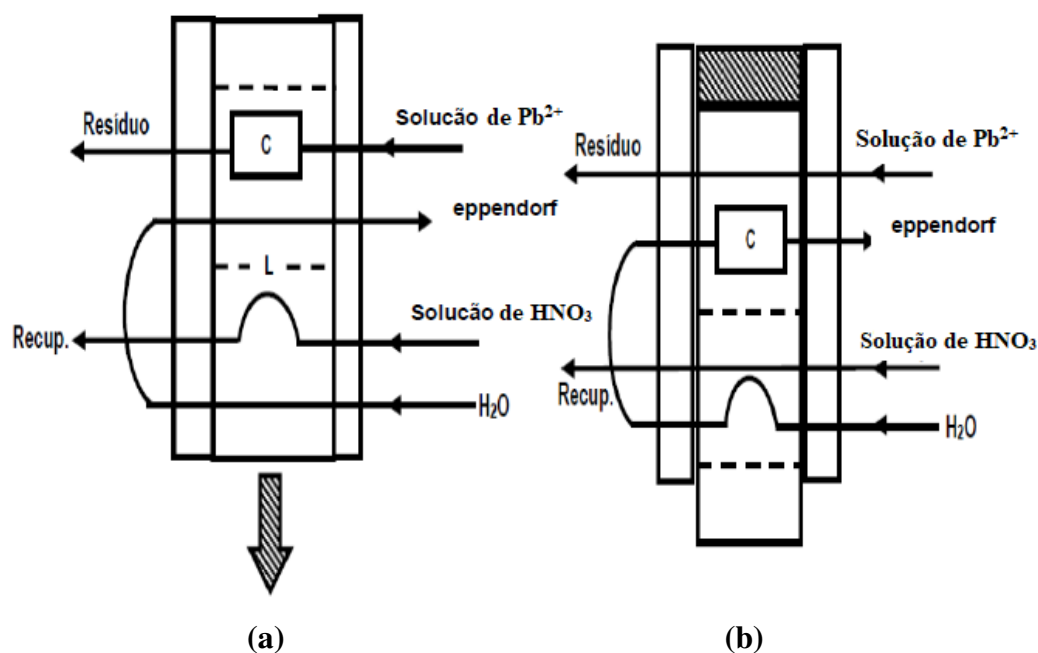


Fonte: (Autora).

## 5.2 - Sistema de pré-concentração em fluxo

O emprego do material adsorvente em um sistema de pré-concentração foi realizado semelhante ao sistema utilizado por Oliveira *et al.* (2017). O sistema é composto por uma bomba peristáltica de seis canais Micronal B332II, um injetor proporcional (fabricado em acrílico) com tubos de Tygon® de polietileno, ao qual acoplou-se uma minicoluna preenchida com o material adsorvente. De forma a otimizar as melhores condições de fluxo a serem utilizadas para a quantificação do íon de interesse, o sistema foi otimizado através do método multivariado e mantido de forma off-line durante os ensaios, ou seja, fez-se a extração do metal (posição (a) do sistema) em seguida o íon metálico era desorvido (posição (b)) e coletado em tubos tipo eppendorf e posteriormente levado a leitura no FAAS. A configuração do sistema em fluxo utilizada está representada na Figura 6.

**Figura 6** - Diagrama esquemático do sistema em fluxo (off-line) para pré-concentração de  $Pb^{2+}$  nas posições: (a) pré-concentração e (b) eluição. C mini coluna em pacotada com casca de arroz; L alça do eluente.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, (2017).

O desenvolvimento do sistema em fluxo representado na Figura 6 ocorre em dois momentos. No primeiro momento tem-se a concentração/extração do íon metálico (posição a), no segundo momento tem-se a eluição deste íon (posição b), comutando o injetor.

Na posição de pré-concentração (Figura 6a) a amostra é bombeada para a minicoluna preenchida com o material adsorvente (sendo que vazão de pré-concentração e eluição são pré-estabelecidos) após passar pela coluna a solução é descartada. Ao mesmo tempo, uma solução de  $HNO_3$  (eluente) preenche a alça do eluente - loop (L) e é recuperado, enquanto que o carregador ( $H_2O$ ) é descartado.

Após a etapa de pré-concentração, passa-se à etapa de eluição (Figura 6b), o eluente passa diretamente para a recuperação, a solução contendo o íon em estudo passa diretamente para o descarte e o volume do eluente presente no loop é deslocado da alça pelo carregador. Este passa pela minicoluna no sentido oposto da pré-concentração. A mistura do eluente com o íon eluído (eluato) é coletado e levado a análise. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

### 5.3 - Otimização das variáveis de adsorção

#### 5.3.1 - Planejamento Fatorial

De posse do pH onde a extração de  $Pb^{2+}$  é observada, um planejamento fatorial  $2^4$  foi utilizado para avaliar a influência dos fatores (massa do adsorvente, volume do eluente, concentração do eluente e vazão de pré-concentração (V.P.C.)) e suas interações no sistema. Na Tabela 4 estão representados os níveis definidos para cada fator, sendo os valores (+1) e (-1), respectivamente, códigos correspondentes aos níveis alto e baixo na matriz de planejamento. Em todos os experimentos realizados a concentração de  $Pb^{2+}$  foi mantida em  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  e o volume de solução que percola a coluna, mantido em 10,0 mL.

**Tabela 4** - Fatores e níveis usados no planejamento fatorial  $2^4$  aplicado ao sistema de pré-concentração,  $n=3$ . Massa (mg), V(eluente) ( $\mu\text{L}$ ), Conc.(eluente) ( $\text{mol L}^{-1}$ ), V.P.C. ( $\text{mL min}^{-1}$ ).

Exper.	Massa	V <sub>(eluente)</sub>	Conc. <sub>(eluente)</sub>	V.P.C
1	20,0(-)	100,0(-)	0,50(-)	2,0(-)
2	50,0(+)	100,0(-)	0,50(-)	2,0(-)
3	20,0(-)	1000,0(+)	0,50(-)	2,0(-)
4	50,0(+)	1000,0(+)	0,50(-)	2,0(-)
5	20,0(-)	100,0(-)	1,0(+)	2,0(-)
6	50,0(+)	100,0(-)	1,0(+)	2,0(-)
7	20,0(-)	1000,0(+)	1,0(+)	2,0(-)
8	50,0(+)	1000,0(+)	1,0(+)	2,0(-)
9	20,0(-)	100,0(-)	0,50(-)	4,0(+)
10	50,0(+)	100,0(-)	0,50(-)	4,0(+)
11	20,0(-)	1000,0(+)	0,50(-)	4,0(+)
12	50,0(+)	1000,0(+)	0,50(-)	4,0(+)
13	20,0(-)	100,0(-)	1,0(+)	4,0(+)
14	50,0(+)	100,0(-)	1,0(+)	4,0(+)

15	20,0(-)	1000,0(+)	1,0(+)	4,0(+)
16	50,0(+)	1000,0(+)	1,0(+)	4,0(+)

Fonte: (Autora).

Posteriormente ao estudo do planejamento fatorial e determinadas as variáveis com efeitos significativos no estudo (massa do adsorvente e V.P.C.), optou-se por estudar as mesmas de forma univariada.

### 5.3.2 - Avaliação univariada da V.P.C.

O efeito da vazão de pré-concentração sob a adsorção do íon  $Pb^{2+}$  na casca de arroz foi investigado. As variáveis: massa do adsorvente, pH, volume e concentração do eluente tiveram seus valores fixados. As condições estudadas encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5** - Condições experimentais para estudo da V.P.C. (n=3).

Experimento	1	2	3	4	5
V.P.C. ( $mL\ min^{-1}$ )	0,58	0,70	1,30	2,00	3,00

**Condições experimentais:** massa adsorvente (70,0 mg); concentração e volume do eluente  $HNO_3$  ( $0,5\ mol\ L^{-1}$  e  $1000\ \mu L$ ); solução  $Pb^{2+}$  ( $0,5\ mg\ L^{-1}$ ); pH 6,00; vazão eluição ( $1\ mL\ min^{-1}$ ); n = 3.

### 5.3.3 - Avaliação univariada da massa de adsorvente

A massa do adsorvente foi investigada para os seguintes valores: 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0; 100,0; e 120,0 mg. Dessa maneira foram preparadas minicolunas com as massas de 60,0 a 120,0 mg e feito o ensaio no sistema em fluxo. As variáveis: vazão de pré-concentração, volume e concentração do eluente tiveram seus valores fixados em  $2,0\ mL\ min^{-1}$ ,  $1000,0\ \mu L$  e  $0,50\ mol\ L^{-1}$ , respectivamente. Posteriormente o eluato foi levado a análise.

### 5.4 – Interferentes

A extração dos íons  $Pb^{2+}$  foi avaliada na presença de possíveis interferentes. O estudo foi realizado através de soluções sintéticas binárias, ou seja, a concentração das soluções de  $Pb^{2+}$  foi fixada em  $0,50\ mg\ L^{-1}$  e concentrações crescentes dos interferentes foram adicionadas – Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II) e Zn(II) – nas proporções de 1:5, 1:10, 1:50 e 1:100. Os ensaios foram preparados em triplicata e testados individualmente, empregando as condições otimizadas: pH 6,00; massa do adsorvente de 70,0 mg; vazão

de pré-concentração e eluição, 2 e 1 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente; volume e concentração do eluente de 1000 µL e 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

### 5.5 – Estabilidade e homogeneidade da coluna

Para o teste da estabilidade, uma mesma coluna foi preenchida com 70,0 mg da casca de arroz *in natura* e submetida a sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição, com o objetivo de verificar o desempenho do material adsorvente.

A homogeneidade do material também foi avaliada. Para o referido teste, cinco colunas foram confeccionadas com 70,0 mg do adsorvente empregado no trabalho, com partículas de granulometria uniforme. Em cada coluna foram efetuados cinco ciclos de pré-concentração/eluição. O desvio padrão relativo (D.P.R.) entre as medidas de cada grupo de cinco colunas foi empregado como indicador da homogeneidade.

### 5.6 – Figuras de Mérito

O desempenho analítico do método foi avaliado por meio de alguns parâmetros. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir da estimativa do desvio padrão (*s*) do valor de absorvância de quinze brancos analíticos, em que  $\alpha$  é o coeficiente angular da reta (equações 3 e 4). De acordo com Inmetro (2011), os valores de LD e LQ, expressam, respectivamente, o menor valor de concentração detectável pelo método e a menor concentração determinada a nível aceitável de precisão.

$$LD = \frac{3 \cdot s}{\alpha} \quad (\text{Equação 3})$$

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{\alpha} \quad (\text{Equação 4})$$

A faixa linear foi avaliada no intervalo de 0,005 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>. A precisão que define a concordância de medidas foi avaliada pelo Desvio Padrão Relativo (DPR) em termos da repetibilidade após dez sucessivos ensaios realizados sequencialmente no mesmo dia.

O fator de pré-concentração (F<sub>PC</sub>) foi obtido pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem o procedimento de extração por injeção em fluxo, com o

objetivo de determinar a eficiência da pré-concentração (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

Outro aspecto que representa a eficiência de um sistema de pré-concentração é o índice de consumo (IC). Este parâmetro é definido como o volume da amostra ( $V_s$ ), em mililitros, necessário para obter uma unidade do fator de pré-concentração (ALVES, 2010), e pode ser expresso pela equação 5:

$$IC = \frac{V_s}{F_{PC}} \quad (\text{Equação 5})$$

A exatidão foi avaliada com os resultados obtidos por meio da adição e recuperação de  $Pb^{2+}$  em amostras fortificadas com  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ .

## 5.7 – Avaliação da exatidão do método

### 5.7.1 - Preparo das amostras

Para a quantificação dos íons chumbo, nas amostras de sedimento inicialmente foi feita uma pré-digestão, para isso, 1,00 g do sedimento foi pesada e colocada em frascos de polipropileno, no qual foi adicionado 1mL de peróxido de hidrogênio  $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ . Deixou-se em repouso por 30 minutos. Logo após, foi adicionado 10 mL de água régia (HCl:  $HNO_3$ , 1:3 v/v) e a amostra foi então levada ao sistema de digestão em forno de micro-ondas, modelo Mars6, seguindo o programa de digestão descrito na Tabela 6 (SILVA, 2009).

**Tabela 6** - Programa de digestão das amostras em forno de micro-ondas.

<b>Etapas</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	400	05
2	600	10
3	400	05
4	000	10

A amostra foi filtrada e o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 50 mL que teve seu volume completado com água deionizada. A solução foi armazenada em frasco de polietileno à  $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$  até leitura dos sinais analíticos no FAAS.

Para a determinação de  $Pb^{2+}$ , utilizando as condições otimizadas propostas neste trabalho, utilizou-se a solução do extrato obtido na digestão da amostra. A exatidão do

método proposto para pré-concentração de  $Pb^{2+}$  foi avaliada através de testes de recuperação com o uso de amostras de sedimento. Os testes de recuperação foram efetuados pelo método da adição padrão.

Na adição padrão, são adicionadas quantidades conhecidas do elemento de interesse à amostra a ser estudada. A partir do aumento do sinal, pode-se deduzir a quantidade do elemento que se fazia presente na amostra original, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (HARRIS, 2008).

## 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 - Caracterização do material adsorvente

Os adsorventes lignocelulósicos são basicamente compostos por celulose, hemicelulose e lignina. Estes possuem grupos carboxílicos, carbonílicos, aminas, fenólicos e silanóis que ao dissociarem tornam-se responsáveis pela carga superficial das partículas (MONTEIRO, 2010). Segundo Carvalho (2013), as características texturais e químicas destes materiais lignocelulósicos são importantes no processo de adsorção, portanto a caracterização dos mesmos faz-se necessária.

O material adsorvente foi caracterizado avaliando parâmetros como pH no ponto de carga zero e técnicas como Espectroscopia de infravermelho, Microscopia eletrônica de varredura, Energia Dispersiva de Raios X e Difração de Raios X.

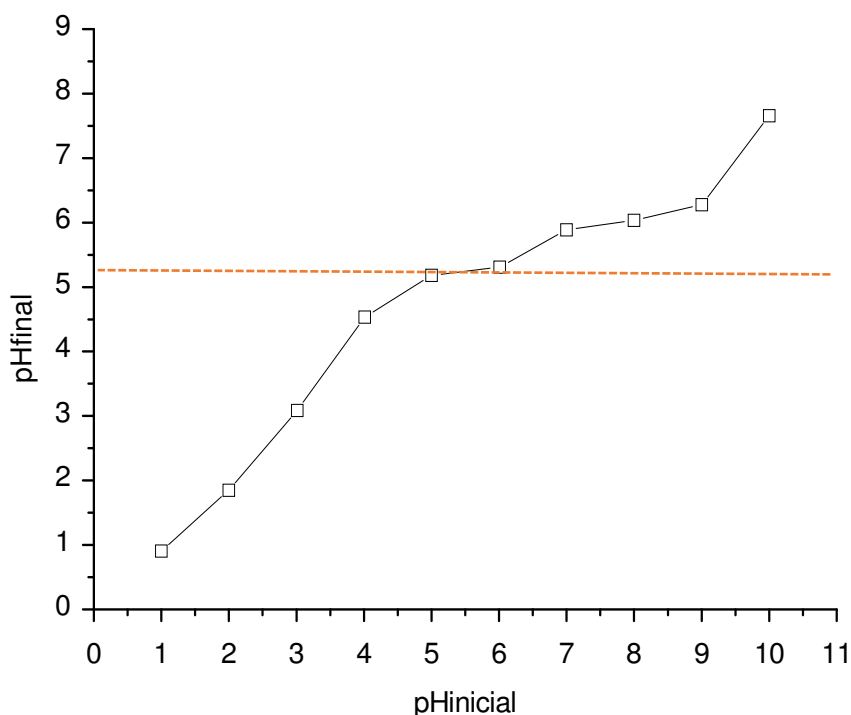
#### 6.1.1 - Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ é considerado como um parâmetro importante para a caracterização de materiais, pois ele permite prever a presença da carga superficial do adsorvente em função do pH do meio (DEOLIN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2010). Os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , correspondem ao pH inicial da fase aquosa onde a diferença entre o  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  é igual a zero. Sendo o pH em que o adsorvente apresenta carga superficial eletricamente neutra, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas.

A casca de arroz representa material adsorvente que não envolve metabolismo celular no processo de adsorção, mas é possível relacionar com a capacidade de troca iônica, quelação e adsorção física (NEMR *et al.*, 2009; ROCHA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012). Nestes tipos de mecanismos, ocorre a captura, retenção e extração de espécies. E segundo autores como Gorgulho *et al.*, (2006), a variação do pH do meio afeta esse processo de adsorção, modificando os grupos superficiais desses materiais.

Neste sentido, fez-se um estudo do comportamento do material adsorvente casca de arroz *in natura* para avaliar a carga superficial líquida, onde foram obtidos os valores do pH final em função do pH inicial da fase aquosa (Figura 7).

**Figura 7** - Ponto de Carga Zero do material adsorvente *in natura*, n = 3.



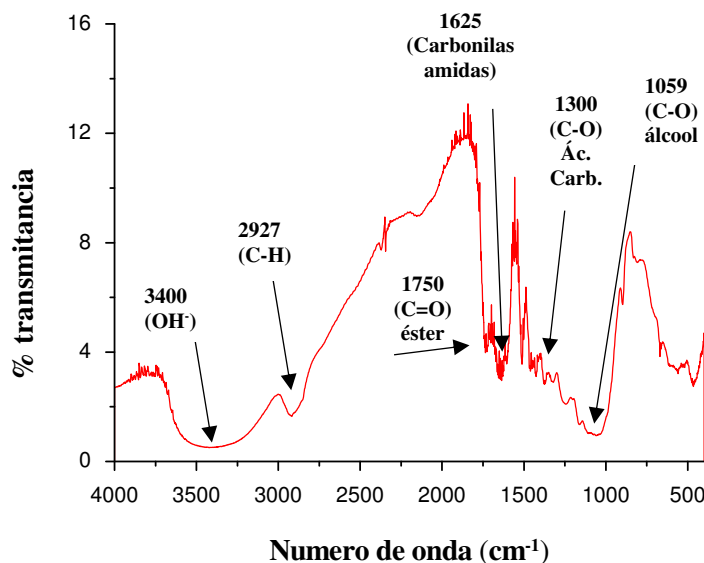
Fonte: (Autora).

Observando o comportamento do pH final em função do pH inicial das soluções, verifica-se uma faixa praticamente constante, entre o pH 5,00 e 5,50. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentam constante para o pH final, o valor encontrado para o adsorvente utilizado foi 5,30. Dessa forma, o gráfico nos permite supor que abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (5,30) o material adsorvente encontra com sua superfície carregada positivamente favorecendo a adsorção de espécies aniônicas e que acima desse pH sua superficial esteja negativamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas (DEOLIN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2010).

Pelo gráfico apresentado na Figura 7 em pH 6,00 (pH de trabalho) o material encontra-se negativamente carregado favorecendo, portanto, a adsorção do íon  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 6.1.2 - Espectroscopia de infravermelho

Os grupos funcionais presentes no adsorvente são os responsáveis pelas propriedades adsorptivas. A espectroscopia na região do infravermelho ( $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) foi útil na identificação destes grupos funcionais responsáveis pela adsorção da espécie metálica. O que pode ser observado na Figura 8.

**Figura 8** - Espectro no infravermelho da casca de arroz in natura.

Fonte: (Autora).

O espectro de infravermelho da casca de arroz (Figura 8), apresenta perfil de bandas de absorção característico dos grupos funcionais constituintes de celulose, hemicelulose e lignina.

A banda larga, compreendida na região de 3250 a 3750  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem ao grupo OH, provenientes da água adsorvida na superfície do material e pode corresponder também a grupos silanóis (SiOH) (TARLEY, 2004); além disso, essa banda pode estar relacionada também ao estiramento de N-H (BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2007; SILVERSTEIN *et al.*, 1998; TANG *et al.*, 2014). A banda em 3408  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída às vibrações de estiramento, da ligação (OH), pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose, que se constitui no principal componente dos materiais lignocelulósicos (JU *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2007).

O estiramento do OH ligado a radicais metilas também pode fornecer sinais de absorção na região de 2940 a 2820  $\text{cm}^{-1}$ . Estes grupos são evidentes na estrutura da lignina (TARLEY, 2004). As bandas ocasionadas pelos estiramentos em aproximadamente 2927  $\text{cm}^{-1}$ , (C-H), e bandas localizadas em 1326  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações do grupo  $\text{CH}_2$  presentes na celulose e hemicelulose (CAO; TAN, 2004). Os sinais entre 1750 e 1625 aproximadamente caracterizam os estiramentos de carbonilas de cetonas não conjugadas de ésteres (provenientes de carboidratos) ou de grupos carboxílicos (LIMA; LEANDRO; SANTELLI, 1996). A presença da banda, em aproximadamente 1625  $\text{cm}^{-1}$

são atribuídas aos estiramentos (C=C) de grupos aromáticos isolados da lignina (STEWART, 1998).

Bandas localizadas em  $1326\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações do grupo  $-\text{CH}_2$  presentes na celulose e hemicelulose (CAO; TAN, 2004). A banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações (C–O) de ésteres, éteres, ou grupos fenóis. A banda que surge em  $1059\text{ cm}^{-1}$  é designada para (C–O) de álcoois primários, C–N, C–C, C–O da glicose e C=O da celulose (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1998).

Para auxiliar na identificação dos grupos funcionais presentes na casca de arroz, a Tabela 7 traz os principais grupos funcionais de celulose, hemicelulose e lignina (BARBOSA, 2007; NETO, 2016; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1998) observados por espectroscopia de infravermelho em diferentes trabalhos.

**Tabela 7** - Bandas de absorção no IV de materiais lignocelulósicos\*.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda de absorção
3600-3100	Estiramento $-\text{OH}$ de álcool e de fenol, N-H, de água adsorvida e estiramento $-\text{OH}$ de celulose.
3000-2931	Estiramento C-H dos alcanos de carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina.
2939-2931	Estiramento $\text{CH}_2$ .
2374-2376	$\text{CO}_2$ adsorvido ou presente no momento de análise.
1850-1800 e 1790-1740	Estiramento da carbonila dos compostos acila: Anidrido alifático.
1830-1780 e 1770-1730	Anidrido aromático.
1750-1680	Ácidos carboxílicos.
1739-173	Estiramento C=O não conjugada da hemicelulose.
1750-1735 e 1730-1715	Ésteres.
1749-1747	Ésteres de lignina.
11690-1630	Amidas.
1660-1650	Estiramento de C=O de acetil e grupos amino (C=O) e vibração de deformação de água adsorvida.

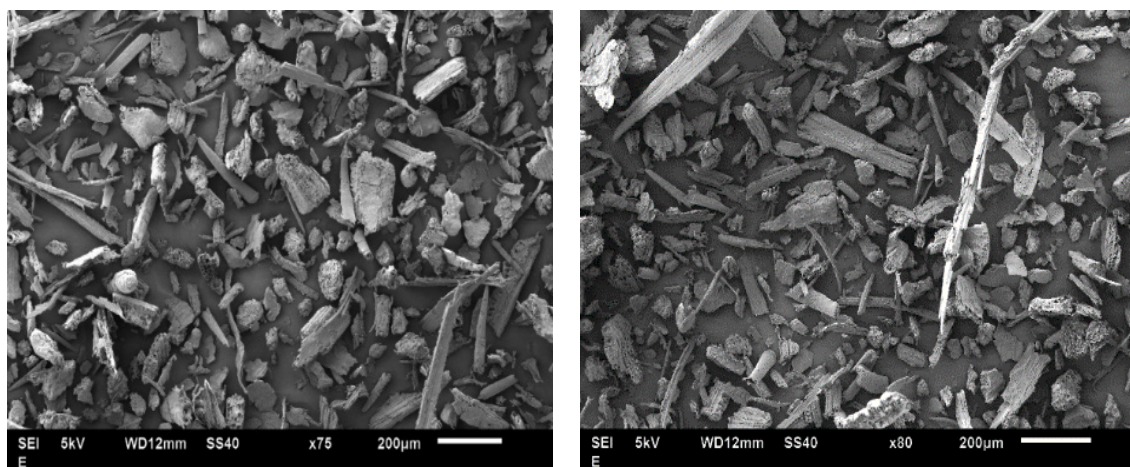
1656-1650	Estiramento conjugada da celulose e deformação H-O-H de água absorvida.
1640-1636	Deformação -OH.
1512-1508	Estiramento C=C de anel aromático de lignina.
1466-1460	Deformação C-H da lignina e carboidratos.
1459	Vibração do grupo C-H.
1337-1320	Deformação da celulose e lignina.
1180-1160	Estiramento C-O, C-C com estiramento de C=O do anel aromático e C-O-C de celulose e hemicelulose (1175-1163).
160-1081	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C da glicose e C=O da celulose.

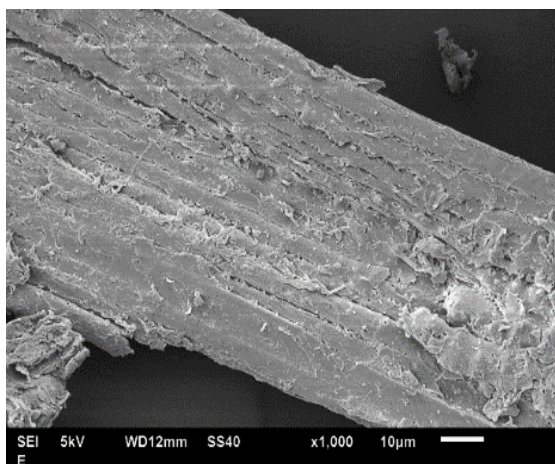
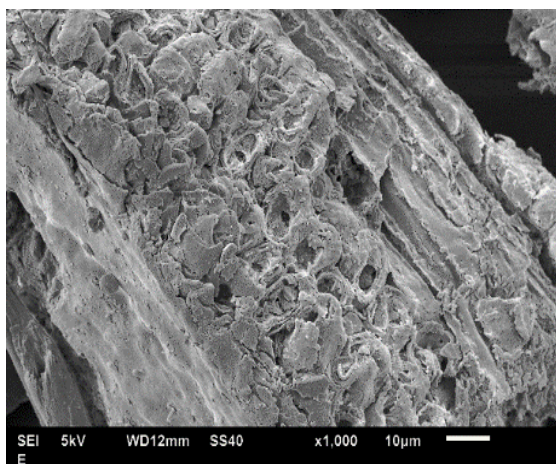
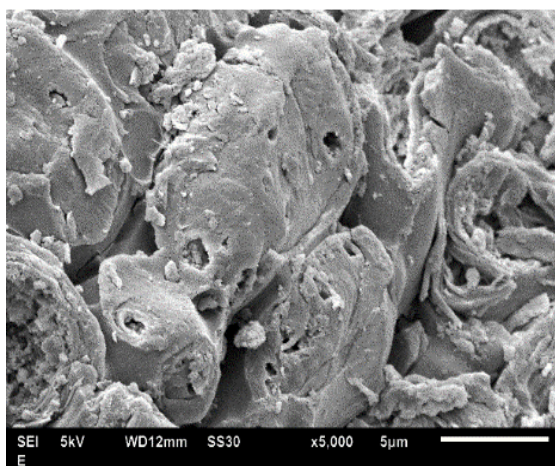
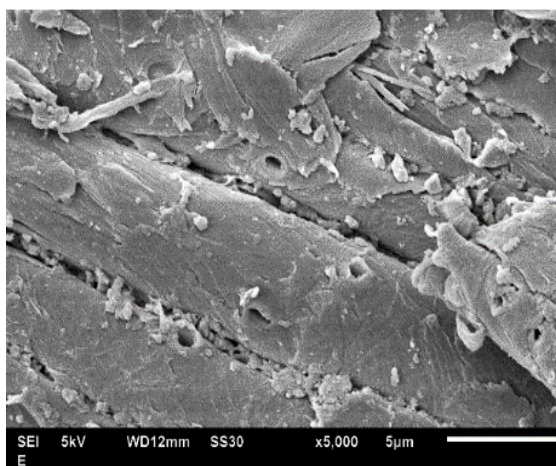
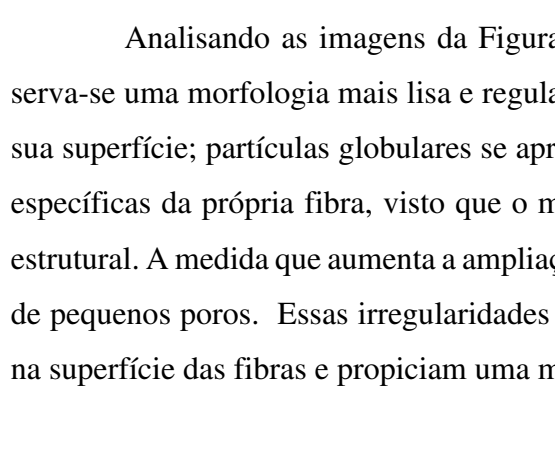
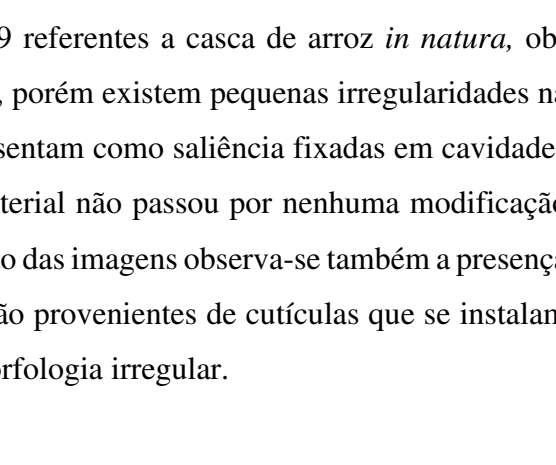
\*Fonte: SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 1998, p.72-108 apud NETO, 2016

### 6.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é uma técnica muito útil na investigação de fibras lignocelulósicas. Essa ferramenta é capaz de fornecer informações morfológicas necessárias para se analisar a superfície desses materiais. Foi analisada amostra do material adsorvente *in natura*, antes da adsorção. As imagens de superfície ampliadas 75x, 80x, 1000x e 5000x podem ser visualizadas nas Figura 9 (a, b, c, d, e, f).

**Figura 9** - Micrografias das partículas da casca de arroz *in natura*. Ampliação (K); escala ( $\mu\text{m}$ ): (a)75x; (b) 80x; (c, d) 1000x; (e, f) 5000x.



(a) K= 75; 200 $\mu$ m(b) K= 80; 200 $\mu$ m(c) K= 1000; 10 $\mu$ m(d) K= 1000; 10 $\mu$ m(e) K= 5000; 5 $\mu$ m(f) K= 5000; 5 $\mu$ m

Fonte: (Autora).

Analisando as imagens da Figura 9 referentes a casca de arroz *in natura*, observa-se uma morfologia mais lisa e regular, porém existem pequenas irregularidades na sua superfície; partículas globulares se apresentam como saliência fixadas em cavidades específicas da própria fibra, visto que o material não passou por nenhuma modificação estrutural. A medida que aumenta a ampliação das imagens observa-se também a presença de pequenos poros. Essas irregularidades são provenientes de cutículas que se instalam na superfície das fibras e propiciam uma morfologia irregular.

A MEV forneceu informações morfológicas necessárias para analisar a superfície do material adsorvente. O material adsorvente apresentou-se com superfícies irregulares, camadas fibrosas e cavidades com pequenos poros, essas características podem estar associadas a adsorção dos íons  $Pb^{2+}$  devido a sua área superficial de contato.

#### 6.1.4 - Energia Dispersiva de raios X

A técnica de EDX é muito versátil e muito usada para análise elementar e caracterização de vários tipos de amostras, pois permite a identificação dos elementos químicos presentes. Esta é baseada na análise das interações entre a radiação eletromagnética e o material analisado. Cada elemento químico emite radiação característica quando submetido a uma excitação, o que permite sua identificação, assim é possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar de forma semiquantitativa a sua concentração (FERRETTI, 2009).

O material adsorvente casca de arroz foi analisado em diferentes momentos do estudo e os valores em porcentagem dos constituintes inorgânicos presentes foram identificados e apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Teores de elementos inorgânicos na amostra da casca de arroz in natura com adsorção e dessorção de  $Pb^{2+}$ .

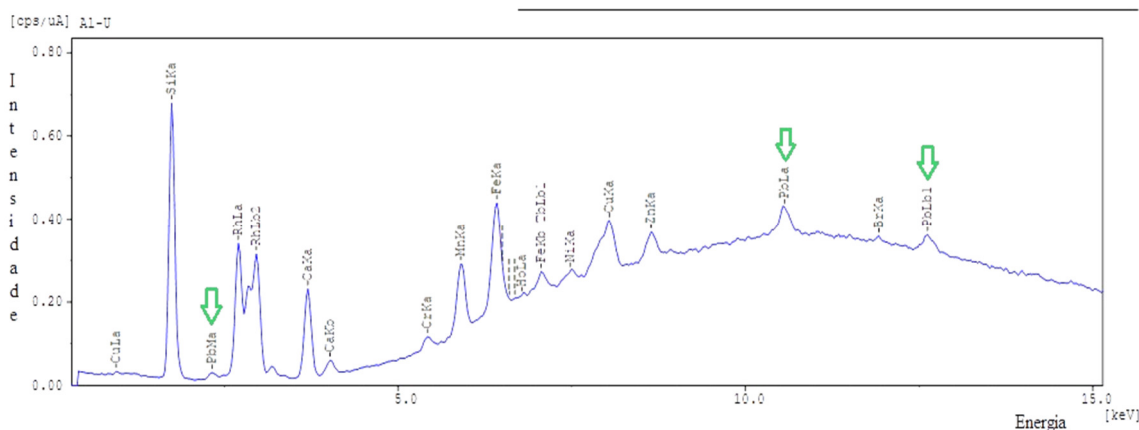
Elemento	<i>in natura</i>	<i>Adsorvida com <math>Pb^{2+}</math></i>	<i>dessorvida</i>
Si	89,158%	91,945%	91,775%
Ca	5,391%	4,341%	1,709%
K	2,178%	N.D*	0,848%
Mn	0,943%	0,657%	0,280%
S	0,870%	1,078%	1,215%
Fe	0,787%	0,802%	1,051%
Ho	N.D*	0,288%	N.D*
Cu	0,267%	0,277%	0,403%
Cr	0,171%	0,150%	0,175%
<b>Pb</b>	<b>N.D*</b>	<b>0,145%</b>	<b>N.D*</b>
Zn	0,116%	0,127%	2,191%
Ni	0,092%	0,099%	0,099%
Ag	N.D*	0,065%	0,148%
Br	0,027%	0,026%	0,053%

As	N.D*	N.D*	0,055%
----	------	------	--------

\*N.D = não detectado. Fonte: (Autora).

Com base nos resultados semi-quantitativos obtidos pelo EDX, observa-se que a maior concentração percentual obtida na casca de arroz *in natura*, adsorvida e dessorvida é do silício (Si) que se encontra presente na casca na forma de óxidos (SiO<sub>2</sub>), sendo a maior fração encontrada na epiderme externa da casca de arroz (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001). Verifica-se ainda um percentual da presença de chumbo no material após a adsorção do mesmo e sua ausência no material após a dessorção, isso nos indica que o íon Pb<sup>2+</sup> ficou retido na superfície do adsorvente, como pode ser verificado nas Figuras 10 e 11. Por meio do EDX, identificou- a presença de 0,145% de chumbo após o procedimento de adsorção, esse percentual estar relacionado com três níveis de energia identificados como sendo do chumbo. A análise dos constituintes é apenas qualitativa, não podemos afirma sua quantidade exata, pois a janela de análise utilizada pega apenas uma faixa de elementos com número atômico ≥ 11 e ≤ 92.

**Figura 10** - Energia dispersiva da casca de arroz após a pré-concentração do íon Pb<sup>2+</sup>.

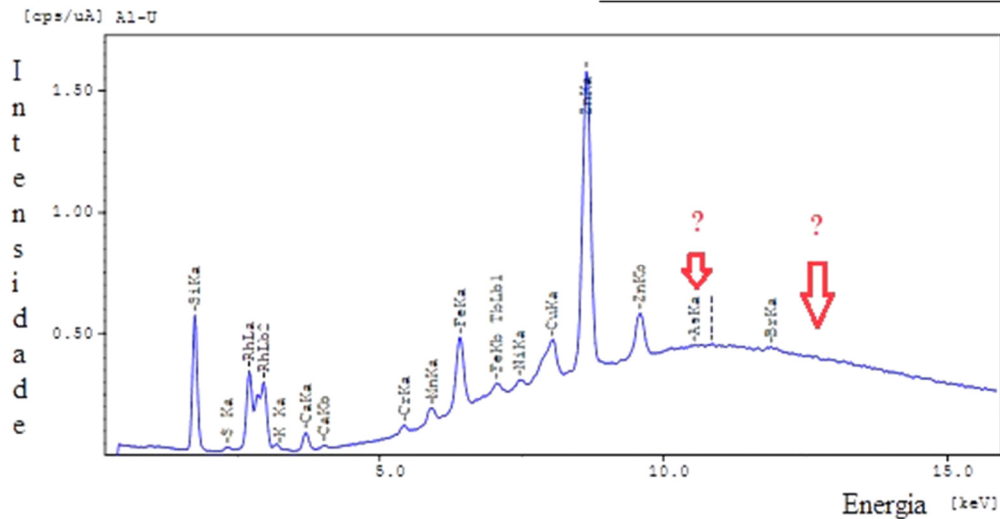


Fonte: (Autora).

Na Figura 10, podemos perceber a presença de três picos de energia, da menor para maior, identificados como sendo do chumbo: M<sub>α</sub>= 2,30; L<sub>α</sub>= 10,55 e L<sub>β1</sub>= 12,6. A presença desses picos de energia nos dá uma maior confiabilidade de que os picos de energia sejam realmente do chumbo, comprovando assim a adsorção do mesmo.

Energia dispersiva da casca de arroz após a dessorção do íon Pb<sup>2+</sup> está representada na Figura 11.

**Figura 11** - Energia dispersiva da casca de arroz após a dessorção do íon Pb<sup>2+</sup>.



Fonte: (Autora).

Na Figura 11, nenhum pico com energias típicas do chumbo é identificado, indicando-nos que ocorreu a dessorção do mesmo.

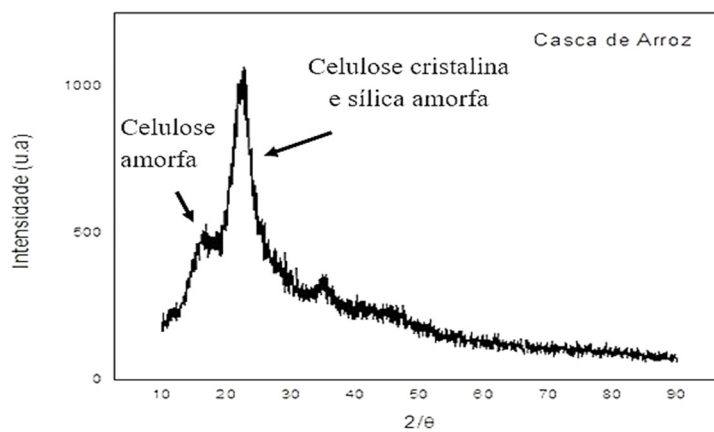
### 6.1.5 - Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite fazer a identificação de compostos cristalinos, bem como sua caracterização microestrutural.

Cada material possui de forma específica e individual planos cristalinos com suas distâncias interplanares, que através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados permite a identificação do material (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Ao analisar o difratograma da casca de arroz *in natura* (Figura 12), pode-se notar no espectro picos na região entre  $2\theta = 15$  e  $35^\circ$ , que mostra sinais poucos definidos com alargamento do sinal.

**Figura 12** - Difratograma da casca de arroz *in natura*.



Fonte: (Autora).

De acordo com o difratograma obtido (Figura 12) a casca de arroz *in natura* apresentou regiões amorfas. Materiais que têm em sua composição hemicelulose, lignina e celulose possuem uma alta taxa de regiões amorfas (TSERKI, 2005). O difratograma mostra um pico intenso, próximo ao valor de  $2\theta \approx 25^\circ$  referente à sílica amorfa da casca de arroz *in natura*, analogamente ao observado em difratograma da cinza da casca de arroz (DELLA, 2001) e para a casca de arroz *in natura* e modificada (TARLEY, 2004 e TARLEY; ARRUDA, 2004), que de acordo com Guimarães *et al.* (2010) corresponde ao p1 cristalográfico (002) (SPINACÉ *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010). O alargamento do sinal (em 15 a 35°) é típico de materiais amorfos, indicando cristalinidade parcial (PENHA *et al.*, 2016). Os picos de difração observados para valores de  $2\theta$  variando de 15 a 19° correspondem à porção amorfa da celulose. Segundo Troedec *et al.* (2008), o plano cristalográfico (002) corresponde à celulose nativa denominada celulose I.

A composição química do adsorvente e a quantidade de material amorfo presente podem influenciar na capacidade adsorviva do material adsorvente. Pelo fato do adsorvente apresentar uma grande presença de hemicelulose, celulose e lignina e como os mesmos não passaram por nenhum pré-tratamento químico; o material apresentou um pico muito pouco composto cristalino, indicando um desordenamento microestrutural do material adsorvente.

## **6.2 - Otimização dos parâmetros de adsorção**

Na literatura é mostrado que o pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais por adsorção, pois a carga dos sítios ativos na superfície do adsorvente devido aos grupos funcionais presentes pode mudar dependendo do pH (NGAH; HANAFIANH, 2008; ROLDAN *et al.*, 2003).

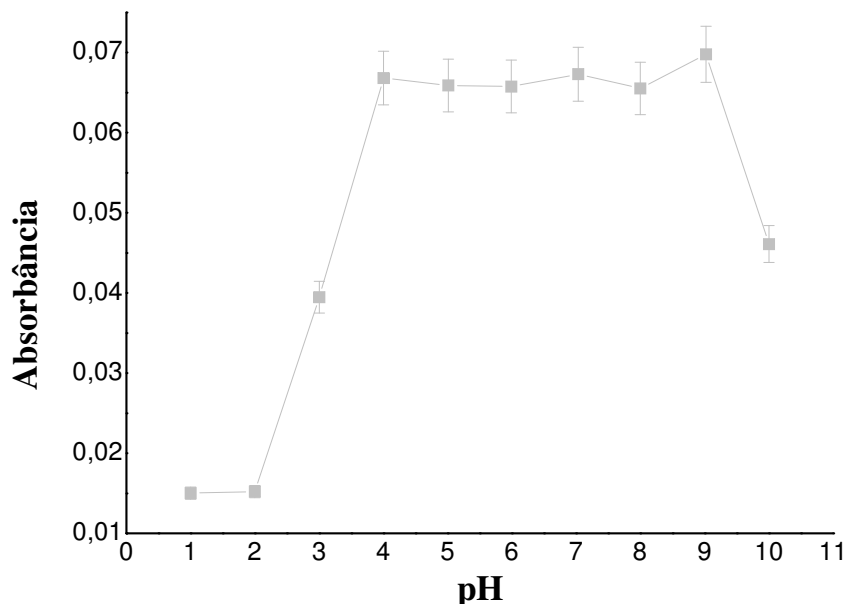
Os parâmetros que influenciam a adsorção de  $Pb^{2+}$ , como pH da solução e tempo de agitação, ambos foram estudados utilizando-se como estratégia de otimização o método univariado. O estudo do pH foi avaliado utilizando o sistema em fluxo, enquanto que a avaliação do tempo de agitação, foi realizado pelo sistema batelada.

### **6.2.1 - Estudo do pH**

Uma vez que o pH do meio influencia na carga superficial do adsorvente, fez-se necessário avaliar o efeito do pH da solução de  $Pb^{2+}$  na casca de arroz para verificar qual

faixa de pH obtém-se maior adsorção do íon em estudo. A avaliação do efeito do pH foi realizada variando o pH de 1,00 a 10,00. A Figura 13 ilustra os resultados obtidos.

**Figura 13** - Avaliação da adsorção de  $Pb^{2+}$  em função da variação do pH.



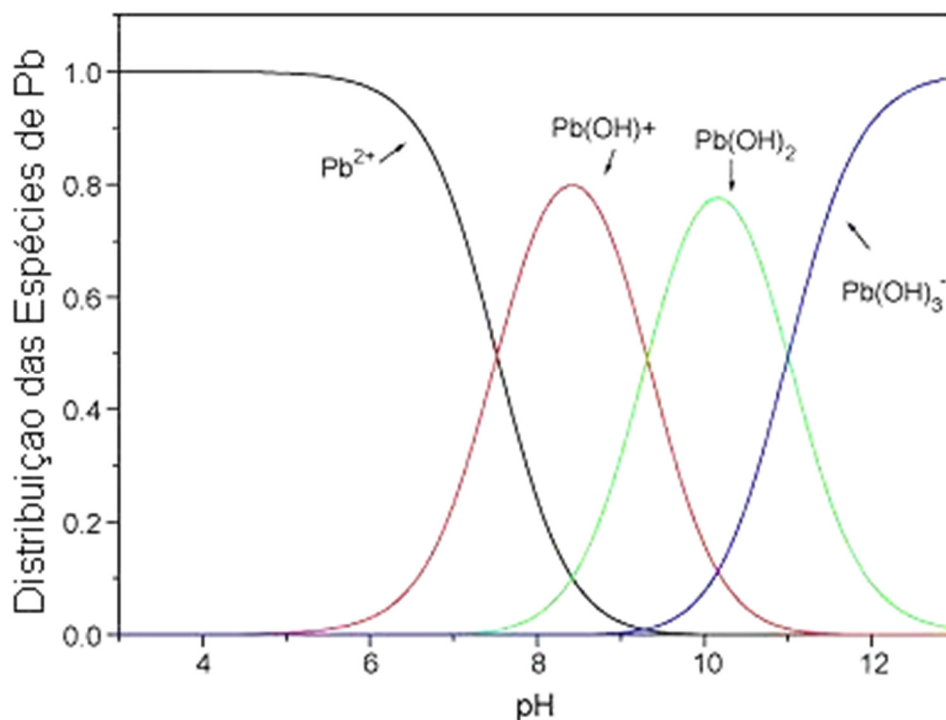
**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{massa}_{(\text{adsorvente})} = 70,0 \text{ mg}$ ;  $\text{volume}_{(\text{amostra})} = 10,0 \text{ mL}$ ; V.P.C. =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; eluente =  $\text{HNO}_3 (1 \text{ mol L}^{-1})$ ; volume e conc. (eluente) =  $1000,0 \mu\text{L}$  e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ ; pH = 1,00 a 10,0. Fonte: (Autora).

Observa-se que o pH da solução influenciou na adsorção do íon  $Pb^{2+}$  e isso se deve pela dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, que é composto basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. O pH influencia nessa dissociação, sendo que se o pH da solução estiver acima do ponto de carga zero do adsorvente, sua carga superficial estará negativa, ou seja, seus grupos funcionais estarão dissociados. Desta forma, terá afinidade para adsorver cátions através do processo de troca iônica ou de complexação por meio de interação com grupos aminas, carboxilas, carbonilas, hidroxilas entre outros (VERGLIO; BEOLCHINI, 1997).

Como pode ser confirmada por meio do EDX deste trabalho e através da literatura que também destaca a grande presença de sílica na casca de arroz, a presença desta sílica e, portanto, de grupos silanóis ( $-\text{SiOH}$ ) e outros grupos oxigenados na superfície do adsorvente são pontos responsáveis pela adsorção de espécies iônicas (DAIFULLAH; AW-WAD; EL-REEFY, 2004; DELLA *et al.*, 2006; SILVA; SILVA; BOHNEN, 2005).

Após análise dos diferentes valores de adsorção em relação ao pH, observa-se na Figura 13 que na faixa de pH 4,00 a 9,00 praticamente não houve diferença significativa na adsorção. Apesar do pH 9,00 ter apresentado um leve aumento não muito significativo no sinal analítico, o pH 6,00 foi o escolhido para dar continuidade no trabalho, pois nesse pH garante-se que a espécie catiônica Pb esteja presente majoritariamente, frente as outras espécies de Pb. Fazendo uma análise do diagrama de distribuição das espécies do chumbo em função do pH (Figura 14), observa-se que a espécie predominante a pH 9,00 é  $\text{Pb(OH)}^+$  seguida da presença em menor quantidade da espécie  $\text{Pb(OH)}_2$  que poderá precipitar e com pouca presença da espécie  $\text{Pb}^{2+}$ , que é a espécie em estudo deste trabalho. De acordo com o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , em  $\text{pH} \geq 6,00$  a superfície do adsorvente encontra-se carregada negativamente favorecendo a interação entre adsorvente e íon cátion ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

**Figura 14** - Distribuição da espécie de chumbo em função do pH baseado nas constantes.



Fonte: (XU *et al.*, 2008).

Em valores de meio muito ácidos, a superfície do material encontra-se positivamente carregada, enquanto que de acordo com a distribuição das espécies de Pb, este também encontra-se positivamente carregado, favorecendo a repulsão entre essa espécie e a superfície da casca de arroz. De acordo, com Marques *et al.* (2013) os valores de pH influenciam na adsorção por ocorrer uma competição entre os íons metálicos e os grupos funcionais da superfície do material adsorvente.

### 6.2.2 - Estudo do tempo de agitação

O tempo para a interação entre o cátion e o adsorvente é um importante parâmetro a ser estudado, visando avaliar o tempo de retenção necessária para que a adsorção ocorra com valores satisfatórios (YU *et al.*, 2013). Esse tempo é chamado como tempo de equilíbrio e é atingido quando a quantidade de contaminante adsorvida neste tempo representa a capacidade máxima adsortiva do adsorvato pelo adsorvente nas condições de estudo.

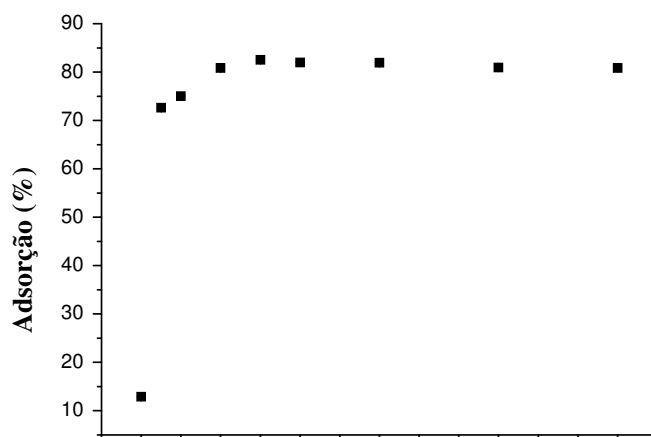
O efeito do tempo de agitação na adsorção de  $Pb^{2+}$  foi estudado na faixa de 5 a 120 min, como mostra a Figura 15.

A eficiência de remoção (ou adsorção) foi calculada usando-se a equação 5:

$$R = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, R é a eficiência de adsorção (%);  $C_0$  é a concentração inicial de íon  $Pb^{2+}$  ( $mg L^{-1}$ );  $C_f$  é a concentração final de íon ( $mg L^{-1}$ ) no tempo t.

**Figura 15** - Influência do tempo de contato na adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pelo adsorvente casca de arroz in natura (n = 3).



**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,50 mg L^{-1}$ ;  $volume_{(amostra)} = 10,0 mL$ ;  $massa_{(adsorvente)} = 70,0 mg$ ;  $pH_{(solução)} = 6,00$ ;  $n = 3$ . Tempo de contato 5 a 120 minutos, agitação a 150 rpm;  $n = 3$ . Fonte: (Autora).

A quantidade de íons  $Pb^{2+}$  retida pelo material adsorvente aumentou consideravelmente, nos primeiros 5 min., mostrando uma rápida adsorção. Entre 5 a 30 min., a quantidade de íons  $Pb^{2+}$  retido aumentou, mostrando um aumento pouco significativo na capacidade de adsorção, entretanto, de 30 a 120 min. praticamente não houve variação significativa de íons adsorvidos. Dessa forma, com o intuito de garantir a efetividade e

rapidez no processo, o tempo adotado para todos os ensaios foi de 30 minutos, devido ao bom resultado apresentado com 82% de remoção, e onde observa-se um equilíbrio do sistema.

A adsorção em um período curto de tempo é um indicativo de que o adsorvente é eficiente, além de econômico por se tratar de um resíduo industrial de fácil aquisição. De acordo com Choudhury *et al.* (2012), os fenômenos de transferência, inclusive nos processos de adsorção, o tempo de contato é um parâmetro fundamental para que o processo ocorra de forma eficiente.

A partir dos resultados do tempo de agitação, foi realizada uma avaliação do comportamento cinético para auxiliar a compreensão sobre os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção.

### 6.2.3 - Cinética de adsorção

No processo de adsorção, o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pelo material adsorvente (DOTTO; PINTO, 2011). O estudo cinético de adsorção descreve a velocidade de interação entre adsorvente e adsorvato, além de indicar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção (YU *et al.*, 2013). A adsorção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que o adsorvente é eficiente e sendo uma alternativa economicamente viável para tratamento de contaminantes.

Diversos modelos cinéticos têm sido utilizados para avaliar os fenômenos envolvidos nas etapas dos processos de adsorção. Segundo Ramana *et al.* (2013), os modelos matemáticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, modelo fracionário de Avrami, difusão intrapartícula e modelo cinético de Elovich são os mais utilizados para avaliar os mecanismos envolvidos nesse processo de adsorção.

Para obter informações sobre os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção, como transferência de massa na solução, para este trabalho o método não linear foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo fracionário de Avrami (ARAÚJO, 2013), usando o software OriginPro 8.0, os resultados são mostrados na Figura 16.

Os valores de  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foram obtidos através da equação 6:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} V \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:  $q_t$  = é a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min);

$C_i$  = é a concentração inicial do metal ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_t$  = é a concentração de metal ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa após o equilíbrio;

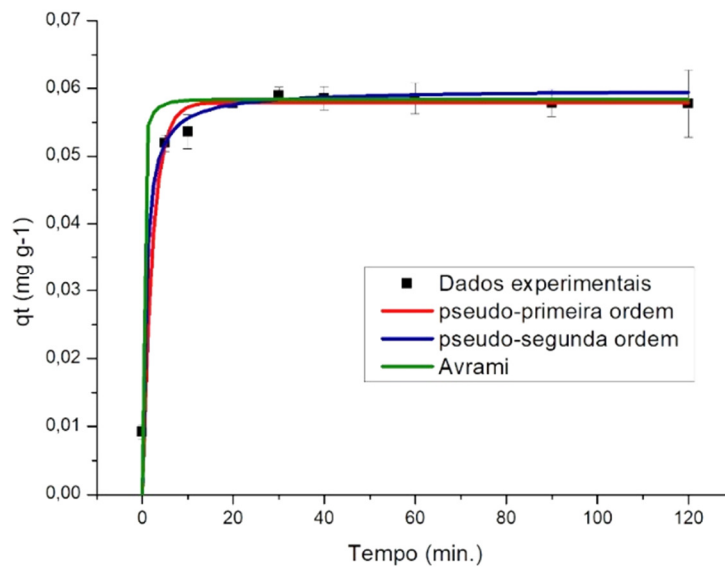
$V$  = é o volume da solução (L) em contato com o adsorvente;

$m$  = é massa do adsorvente (g) usada no ensaio.

**Tabela 9** - Modelos cinéticos de adsorção, aplicados.

Modelo cinético	Equação não linear
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$ e $h_0 = k_2 q_e^2$
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} t})^{n_{AV}}$

**Figura 16** - Aplicação dos modelos cinéticos não-lineares para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami ( $n = 3$ ).



**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,5 \text{mg L}^{-1}$ , agitação 150 rpm, pH 6,00, sob temperatura ambiente, ( $n=3$ ).  
 Fonte: (Autora).

Para avaliar as diferenças na quantidade de  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvido experimentalmente com aquela prevista pelos modelos cinéticos, utilizou-se o teste Chi-square ( $\chi^2$ ) (equação 7).

$$\chi^2 = \sum_i^n \left( \frac{(q_i \text{ experimental} - q_{\text{modelo}})^2}{q_{\text{modelo}}} \right) \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:  $q_{\text{modelo}}$  = é cada valor de  $q$  predito pelo modelo ajustado;

$q_{i \text{ experimental}}$  = é cada valor de  $q$  obtido experimentalmente;

$n$  = é o número de experimentos realizados.

Os parâmetros dos modelos cinéticos do processo de adsorção, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para cada modelo avaliado são mostrados na Tabela 10. A avaliação dos resultados foi realizada por meio de comparação entre os coeficientes de correlação obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

**Tabela 10** - Valores dos parâmetros cinéticos para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pela casca de arroz in natura.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>					
$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$	
0,4479	0,0579	0,0577	0,9507	11,118	
<b>Pseudo-segunda ordem</b>					
$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$h_0 \text{ exp}(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$
1,3819	0,0081	0,0590	0,0577	0,9496	$1,302 \times 10^{-5}$
<b>Avrami (ordem fracionada)</b>					
$k_{AV} (\text{min}^{-1})$	$n_{AV}$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$	$\chi^2$
0,3637	0,0668	0,0583	0,0577	0,9409	17,24

Fonte: (Autora).

Os resultados mostram que os dados experimentais, foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem. Tal ajuste é confirmado através do  $R^2$  e valores de  $\chi^2$  (Tabela 10). Os valores de  $R^2$  mais próximos de 1 foram obtidos pelos modelos pseudo-primeira ordem (0,9507) e pseudo-segunda ordem (0,9496). Para curvas não-lineares, valores de  $R^2 \geq 0,85$  podem ser considerados como um bom ajuste (PASSOS *et. al.*, 2006). Em relação aos valores de  $\chi^2$ , quanto menor esse valor menor será a diferença entre  $q_e$  calculado pelos modelos e  $q_e$  obtido experimentalmente. Porém, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem forneceu o menor valor de  $\chi^2$  sendo  $1,302 \times 10^{-5}$ , mostrando um melhor ajuste.

Na Tabela 10 observa-se que, de forma geral, não se observa diferenças significativas entre os valores calculados pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente. Os modelos matemáticos aplicados permitem verificar a correlação dos dados experimentais e os mecanismos controladores do processo de adsorção (PETRONI, 2004).

O modelo matemático denominado de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (HO; MCKAY, 1999).

Segundo Azizian (2004), o processo cinético de pseudo-segunda ordem se adequa melhor aos dados experimentais quando a concentração inicial do soluto é baixa, ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem.

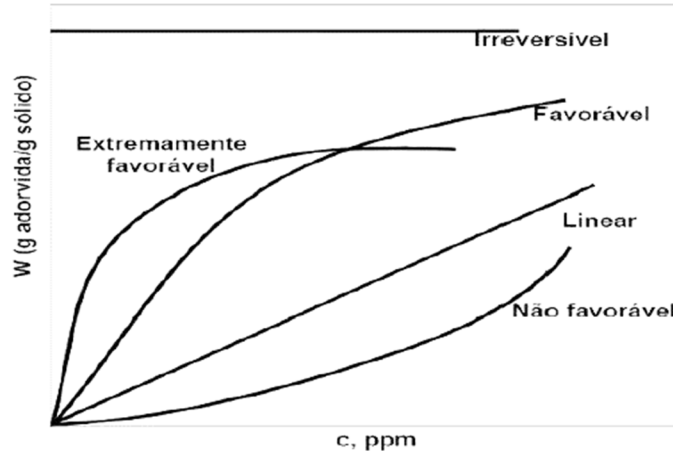
#### **6.2.4 - Isotermas de adsorção**

A adequação de um modelo teórico adsorptivo aos dados experimentais propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo (VERSIANI, 2008 apud ALMEIDA, 2010).

O fenômeno da adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, no qual a superfície do adsorvente (fase sólida) pode reter espécies em solução (fase líquida). A superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada de adsorvato (LANÇAS, 2004; ROYER *et al.*, 2009). Assim, a espécie presente em um determinado efluente, ao final de um processo de adsorção, será concentrada no adsorvente.

As isotermas de adsorção permitem determinar parâmetros relacionados com o equilíbrio do processo de adsorção (GILES *et al.*, 1960). Segundo McCabe; Smith; Harriott (1993), as isotermas podem se apresentar de acordo com as formas de suas curvas (Figura 17), além de fornecerem importantes informações sobre o mecanismo de adsorção, relaciona a concentração do adsorvato no fluido e o que foi adsorvido pelo adsorvente.

**Figura 17** - Classificação das isotermas de adsorção.

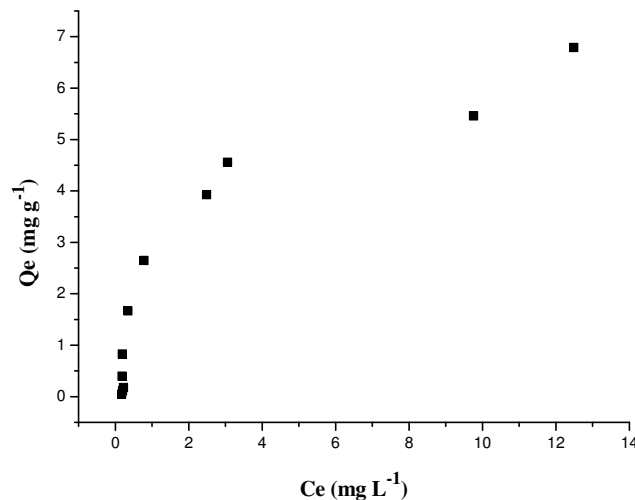


Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT (1993).

Segundo McCabe e colaboradores (1993), as isoterma consideradas desfavoráveis (isoterma côncavas) são quando a concentração de trabalho é baixa e há uma baixa capacidade de remoção do soluto. As isoterma de forma convexas são consideradas favoráveis, pois mesmo na presença de baixas concentrações obtêm-se grandes quantidades de soluto adsorvido. A isoterma linear indica uma proporcionalidade entre a concentração no fluido com a concentração adsorvida.

A isoterma para a casca de arroz *in natura* foi obtida graficamente, lançando no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e no eixo da ordenada a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg}$ ) pela massa do adsorvente  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), como mostra a Figura 18.

**Figura 18** - Isoterma de adsorção do íon  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando casca de arroz como adsorvente.



Fonte: (Autora).

De acordo com a Figura 18, que mostra a representação gráfica da isoterma de adsorção de íons  $Pb^{2+}$  utilizando a casca de arroz *in natura*, pode ser identificada como uma isoterma do tipo favorável, comparando com a classificação apresentada por MCCABE; SMITH; HARRIOTT (1993) ou tipo L (classificação segundo GILES *et al.*, 1960). Ainda de acordo com Giles *et al.* (1960) pelo formato da curva da isoterma, pode-se determinar o mecanismo de adsorção e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato.

As isotermas são divididas em quatro classes que estão relacionadas com a inclinação das curvas que a compõe. Sendo que, a forma L apresenta inclinação não linear e côncava em relação à abcissa, sendo que ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Segundo GILES *et al.* (1960), o formato da curva da isoterma de adsorção, indica a formação de monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente, a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente.

Na literatura é possível encontrar vários modelos representados por equações matemáticas para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Nos processos de adsorção sólido-líquido, os modelos de Langmuir (1918) e de Freundlich (1906) são os mais frequentemente usados para descrever isotermas (MOSQUETTA *et al.*, 2011; VOLESKY, 2003). Entre outros, tem-se ainda os modelos de Teller (BET) e Sips, que também têm sido bastante reportados.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram avaliados aplicando-se os modelos matemáticos de adsorção: Langmuir, Sips e Freundlich.

### ***Modelo de Langmuir***

O modelo de Langmuir descreve o equilíbrio entre os íons que ficam na solução ( $C_e$ ) e os íons adsorvidos no adsorvente ( $q_e$ ), considera que o adsorvente possui um limite de sítios disponíveis e que quando o equilíbrio é atingido não ocorre mais interações. Ou seja, considera uma sorção em monocamada na superfície, a adsorção acontece em sítios característicos e igualmente disponíveis (SHARIPOVA *et al.*, 2017). A expressão não linearizada do modelo é:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo:

$q_e$  é a quantidade da espécie adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$Q_{\text{max}}$  é o parâmetro relativo à capacidade máxima de adsorção.

$b$  é a constante relativa à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$C_e$  é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A constante de equilíbrio de Langmuir ( $K_L$  ( $\text{L g}^{-1}$ )) está relacionada com a constante  $b$  que expressa a interação adsorvente/adsorvato, é dado pela equação 9:

$$K_L = Q_{\text{máx}} \cdot b \quad (\text{Equação 9})$$

O parâmetro de equilíbrio é representado pela constante adimensional  $R_L$ , denomina o grau de adsorção na isoterma de Langmuir (RAO *et al.*, 2006), e é definida pela equação 10:

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_e} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) maior concentração de equilíbrio do íon e  $b$  constante de Langmuir.

Esses parâmetros possibilitam avaliar a configuração da isoterma (FOO; HAMEED, 2010). A relação entre o tipo de isoterma e o valor de  $R_L$ , estão representadas na Tabela 11 (RAO *et al.*, 2006).

**Tabela 11** - Limites de valores de  $R_L$  para o comportamento de processos de adsorção.

Valor de $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível
$R_L = 1$	Linear

### **Modelo de Sips**

O modelo de isoterma de Sips representa a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, modelo com três parâmetros (PRAUS; TURICOVÁ; VALÁSKOVÁ, 2008). Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo da isoterma de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas. Enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir de adsorção, considerando uma adsorção em monocamada, ou seja, considera um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade é 1, o modelo assume a Equação de Langmuir; para  $c > 1$ , considera-

se uma cooperatividade positiva e quando  $0 < c < 1$  se espera uma cooperatividade negativa de adsorção (PRAUS; TURICOVÁ; VALÁSKOVÁ, 2008; DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

A isoterma de Sips é representada pela equação 11:

$$q_e = \frac{K_s(C_e)^{1/n_s}}{1+K_s(C_e)^{1/n_s}} Q_{max} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

$q_e$  e  $C_e$  têm os mesmos significados que nas isoterma de Langmuir ( $q_e$  é a quantidade de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ));  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_s$  e  $1/n_s$  são os parâmetros de adsorção de Sips, sendo a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e o expoente adimensional, respectivamente. E  $n$  representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se  $n_s = 1$  significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir (PRAUS; TURICOVÁ; VALÁSKOVÁ, 2008) e,  $n_s < 1$  representa aumento da heterogeneidade. (NAGY *et al.*, 2014; GORGULHO *et al.*, 2006).

### ***Modelo de Freundlich***

A isoterma de Freundlich é um modelo estritamente empírico, que descreve um processo reversível, ou seja, não manifesta a saturação da superfície adsorvente. Devido a energias superficiais heterogêneas, a concentração adsorvente é uma função de potência da concentração de adsorvato (PRAUS; TURICOVÁ, VALASKOVÁ, 2008; SHARIPOVA *et al.*, 2017).

A equação não linearizada do modelo Freundlich é representada pela equação 12:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_F} \quad (\text{Equação 12})$$

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

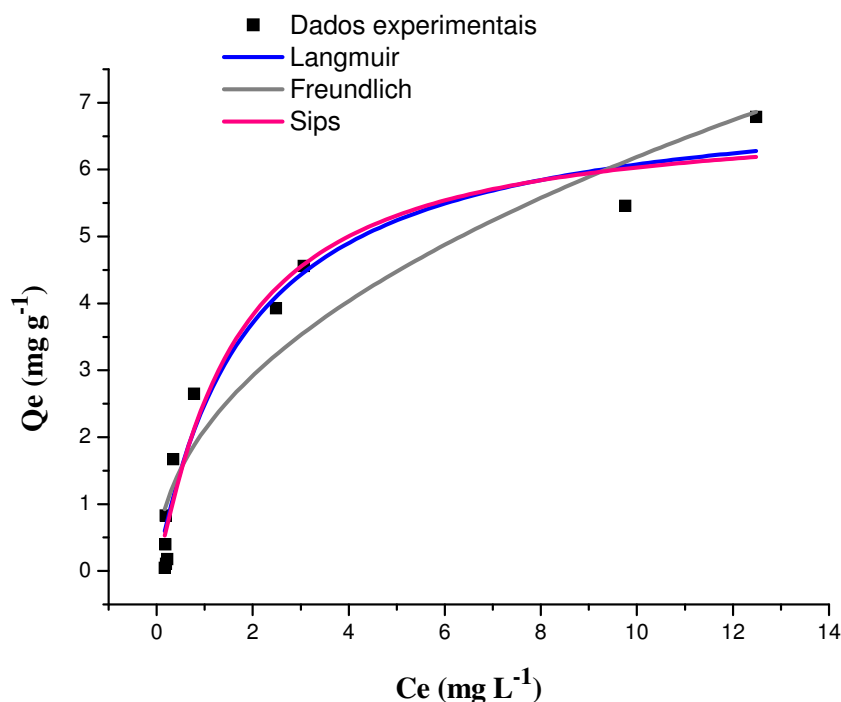
$C_e$  é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_f$  é a constante de equilíbrio de adsorção de material;

$n_F$  expoente adimensional, prevê a intensidade e eficiência do processo de adsorção.

Os dados experimentais foram analisados utilizando o método não linear dos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich (equações 10, 11 e 12), usando o software Origin-Pro 8.0 para o ajuste aos modelos. O gráfico obtido com o ajuste está representado na Figura 19.

**Figura 19** - Isotermas de equilíbrio de adsorção do íon  $Pb^{2+}$  pelo material adsorvente (casca de arroz in natura). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich,  $n = 3$ .



Fonte: (Autora).

O teste Chi-square ( $\chi^2$ ) (equação 7) também foi usado para determinar o melhor ajuste dos modelos às isotermas.

As constantes e parâmetros obtidos para cada modelo são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Sips e Freundlich.

Langmuir		Sips		Freundlich	
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,233	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,8342	$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,111
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,526	$K_s$ (mg L <sup>-1</sup> )	0,592	$n_F$	2,141
$R_L$	0,912	$n_s$	- 9,628	$R^2$	0,8996
$R^2$	0,9563	$R^2$	0,9522	$\chi^2$	0,5862
$\chi^2$	0,255	$\chi^2$	0,279		

Fonte: (Autora).

Observa-se que tanto o modelo de Langmuir quanto de Sips apresentaram equilíbrio de adsorção bastante semelhantes em alguns parâmetros, chegando a quase sobreposição dos dados preditos pelos modelos mencionados (Figura 19).

Uma vez que foram analisados os termos de  $\chi^2$  (menores valores de  $\chi^2$ : 0,255 e 0,279) e  $R^2$  (0,9563 e 0,9522), respectivamente. Uma menor diferença entre os dados experimentais e preditos pelos modelos pôde ser confirmados pelo baixo valor de  $\chi^2$ .

Para o índice de heterogeneidade ( $n_s = -9,628$ ), o valor encontrado ficou fora da faixa de valores considerados como ideal, que varia de 0 até 1. Nagy *et al.* (2014), diz que  $n_s = 1$ , o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir. Se  $n_s < 1$ , o sistema é heterogêneo; se  $n_s > 1$ , indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente. Visto que, o modelo de isoterma proposto por Langmuir considera a superfície do adsorvente como plana e homogênea, isso poderia ser uma possível justificativa pelo baixo valor de  $n_s$  obtido através do modelo de Sips.

Quando comparado o fator de separação adimensional,  $R_L$ , a isoterma de Langmuir prevê se a adsorção é favorável ou desfavorável. O  $R_L$  encontrado foi de 0,912, indicando que o processo de adsorção é favorável.

Os valores de  $Q_{\max}$  encontrados indicam um bom desempenho do material adsorvente na presença de baixas concentrações do analito. Fator importante para o desenvolvimento de métodos de extração e/ou pré-concentração, visto que na grande maioria de diferentes tipos de amostra, a concentração de contaminantes é muito baixa.

Comparado a outros adsorventes a capacidade máxima de adsorção obtida mostra um potencial considerável.

A modo de comparação a Tabela 13 apresenta alguns estudos realizados utilizando-se diferentes adsorventes e os valores dos  $Q_{\max}$  obtidos.

**Tabela 13** - Capacidade máxima adsortiva do  $Pb^{2+}$  com diferentes adsorventes.

Materiais adsorventes	$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
	$Pb^{2+}$	
Resíduos de maçã	8,0	HO <i>et al.</i> , 1998
Alga <i>Chlorella minutissima</i>	9,74	BAILEY <i>et al.</i> , 1999
Argila (bentonila)	6,00	
Folha ( <i>Quercus ilex L.</i> )	0,40	PRASAD; FREITAS, 2000
Talo ( <i>Quercus ilex L.</i> )	0,75	
Raiz ( <i>Quercus ilex L.</i> )	0,56	
Casca de arroz <i>in natura</i>	9,45	TARLEY, 2004
Casca de arroz modificada	21,55	

Macrófita aquática <i>Eichhornia crassipes</i>	$6,48 \times 10^{-5}$	ARAÚJO, 2011
Sementes integrais de <i>Moringa oleífera</i>	8,012	OLIVEIRA <i>et al</i> , 2017
Casca de arroz <i>in natura</i>	$\pm 7,20$	Este trabalho

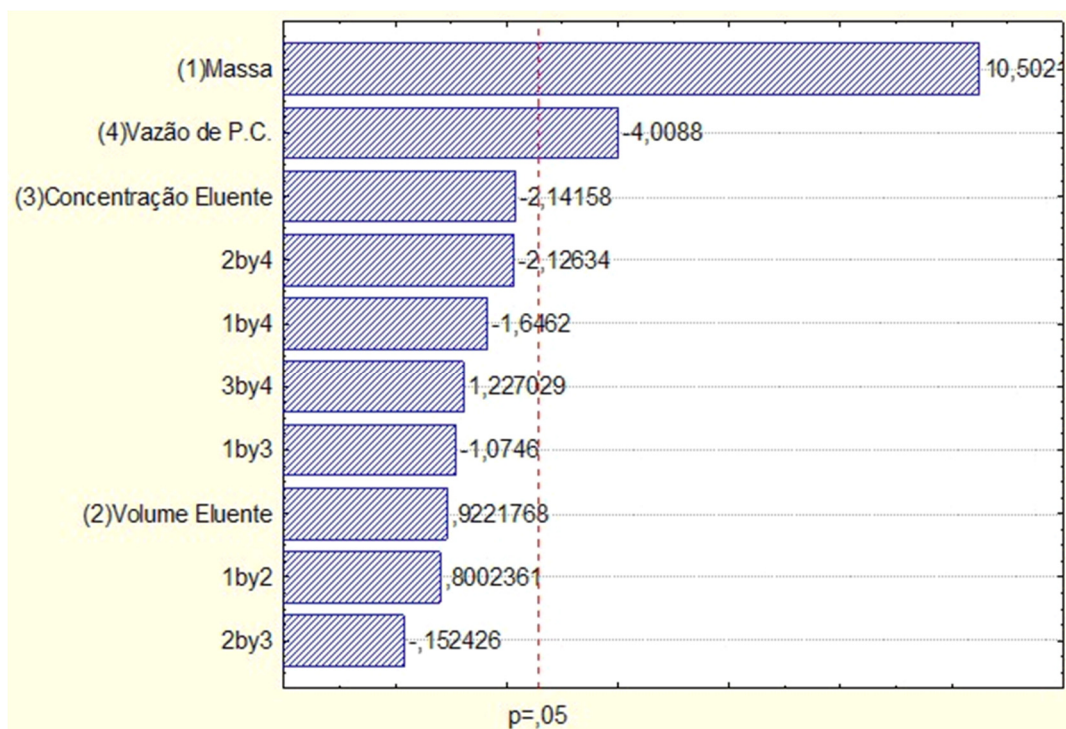
Fonte: (Autora).

### 6.3 - Otimização das variáveis para o sistema de análise em fluxo

#### 6.3.1 - Planejamento Fatorial

Definido o pH de trabalho e efetuado a caracterização do material no processo adsorptivo, foi avaliada a influência dos fatores do sistema de pré-concentração. Com o objetivo de avaliar a influência e interações das variáveis (massa do adsorvente, volume do eluente, concentração do eluente e vazão de pré-concentração) no sistema de pré-concentração, um planejamento fatorial  $2^4$  foi aplicado. Com os resultados obtidos uma análise no gráfico de Pareto (Figura 20), foi realizado.

**Figura 20** - Gráfico de Pareto com as variáveis do sistema de pré-concentração em fluxo de  $Pb^{2+}$ .



Fonte: (Autora), utilizando o programa OriginPro 8.0.

A partir do gráfico de Pareto, observa-se que as variáveis massa do adsorvente (1) e vazão de pré-concentração (4) foram consideradas significativas ao nível de confiança

de 95% ( $p > 0,05$ ) para o sistema em fluxo em estudo. As demais variáveis estudadas não apresentaram efeitos significativos.

As variáveis volume (2) e concentração (3) do eluente não apresentaram efeitos significativos no sistema, porém apresentaram efeito positivo (0,922) e negativo (-2,141), respectivamente; indicando que a variável (2) deve ser mantida em seu nível maior (1000,0 $\mu$ L) e a variável (3) pode-se manter seu menor nível estudado (0,50 mol L<sup>-1</sup>). A concentração de 0,50 mol L<sup>-1</sup> do eluente mostrou-se suficiente para conseguir uma eficiente eluição do analito. O volume de 1000,0  $\mu$ L do eluente foi mantido para garantir a máxima eluição possível do íon na amostra final coletada (2 mL).

A massa do adsorvente (1) apresentou efeito significativo e positivo (10,502), indicação de que um aumento da massa resultará em sinais analíticos maiores. Com o aumento da massa espera-se que ocorra um aumento na disponibilidade de sítios ativos. Analisando o efeito significativamente negativo da variável (4) vazão de pré-concentração (- 4,008) este indica que o nível mais baixo, sinais analíticos mais altos poderão ser alcançados.

Para as variáveis (1) e (4) fez-se necessário um estudo com maiores detalhes para melhor ajuste. Com o objetivo de otimizar essas variáveis com efeitos significativos e considerando que as mesmas, mostraram-se independentes uma da outra, ou seja não tiveram interação significativa entre si, a otimização univariada foi realizada para cada variável. A mesma aplicação por otimização univariada de variáveis significativas, porém sem nenhuma interação significativa observada entre os parâmetros avaliados foi realizado por Marques e Coelho, 2013.

### ***6.3.2 – Estudo Univariado da Vazão de Pré-concentração***

Seguindo o que o gráfico de Pareto nos indica sobre a variável vazão de pré-concentração com efeito significativo (- 4,008) (Figura 20), observa-se que um aumento na V.P.C. gera uma diminuição do sinal analítico.

Assim é necessário que essa variável seja estudada detalhadamente. Com o objetivo de obter a vazão ideal para pré-concentração do íon Pb<sup>2+</sup>, fez-se então o estudo univariado da vazão de pré-concentração.

**Figura 21** - Gráfico do estudo univariado de retenção no sistema em fluxo para pré-concentração de  $Pb^{2+}$ .



**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{volume}_{(\text{amostra})} = 10,0 \text{ mL}$ ;  $\text{massa}_{(\text{adsorvente})} = 70,0 \text{ mg}$ ;  $\text{volume}_{(\text{eluente})} = 1000,0 \text{ }\mu\text{L}$ ;  $\text{eluente} = \text{HNO}_3$ ;  $\text{conc.}_{(\text{eluente})} = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ; V.P.C. = 0,58 a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ;  $n=3$ .  
Fonte: (Autora).

Pela observação gráfica (Figura 21), percebe-se que o aumento do sinal analítico é obtido com vazões maiores (da faixa de estudo). Conseqüentemente, a utilização de vazões menores observa-se um abaixamento da absorbância, esse comportamento pode ser pelo fato de que a vazão lenta exceda o tempo de equilíbrio dinâmico, podendo desorver parte dos íons ligados à superfície do adsorvente, pois no processo de adsorção, o tempo de contato é importante (DOTTO; PINTO, 2011). Para Choudhury e colaboradores (2010), para todos os fenômenos de transferência, incluindo a adsorção, o tempo de contato é um parâmetro fundamental.

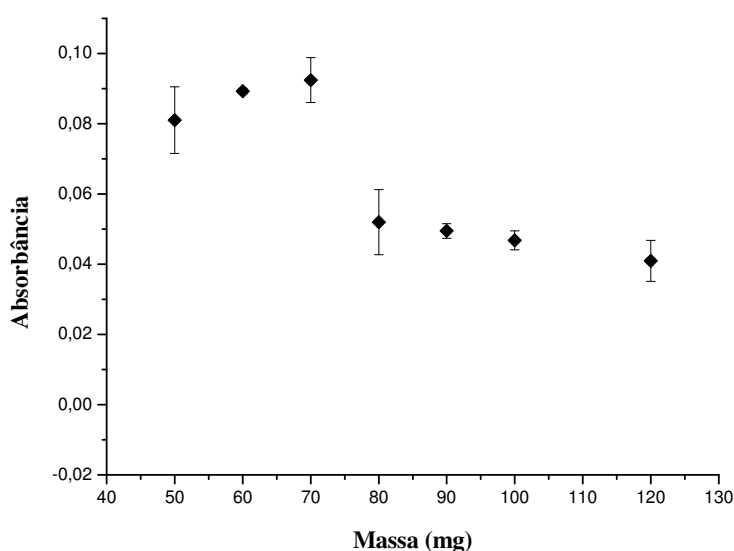
A vazão de  $2,0 \text{ mL L}^{-1}$ , foi a que apresentou maior sinal analítico o que vai de encontro com o estudo do gráfico de Pareto (Figura 20), que indicou efeito negativo (-4,0088) para essa variável (V. P. C.), isso indica que sinais analíticos mais altos poderão ser alcançados, quando esta variável é mantida em seu nível baixo ( $2,0 \text{ mL L}^{-1}$ ) espera-se um aumento no sinal analítico. Assim, a vazão de  $2,0 \text{ mL L}^{-1}$  foi mantida nos demais estudos realizados.

### 6.3.3 – Estudo Univariado da Massa

De acordo com o valor do efeito da variável massa do adsorvente (10,502) dada pelo gráfico de Pareto (Figura 20), observa-se que um aumento de sinal analítico poderá

ser obtido se aumentar a massa, entretanto, para melhor ajuste e verificação de qual a melhor massa para se obter o máximo de adsorção do íon  $\text{Pb}^{2+}$  fez-se o estudo univariado da massa (Figura 22).

**Figura 22** - Gráfico da variação do sinal analítico em função da massa do adsorvente para pré-concentração em fluxo de  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume (amostra) = 10,0 mL; massa(adsorvente) = 50,0 a 120,0 mg; volume e conc.(eluente) = 1000,0  $\mu\text{L}$  e 0,50  $\text{mol L}^{-1}$ ; eluente =  $\text{HNO}_3$ ;  $V_{\text{(retenção)}}$  e  $V_{\text{(eluição)}}$  = 2 e 1  $\text{mL min}^{-1}$ ; n = 3. Fonte: (Autora).

Observa-se no gráfico do estudo da massa (Figura 22) que a maior absorbância é alcançada com a massa do adsorvente igual a 70,0 mg. O emprego de massas maiores que 70,0 mg há uma queda gradativa do sinal analítico. Isso pode estar relacionada com aumento no comprimento da coluna tornando a eluição mais difícil, deixando de eluir todo o íon retido na coluna.

Visto que a casca de arroz é majoritariamente composta por matéria orgânica e, de acordo com Yin *et al.*, (2002), a adsorção de metais por matéria orgânica é rápida, enquanto a dessorção ocorre de modo mais lento. Assim, supõe-se que a liberação do íon tende a ser lenta e/ou incompleta dependendo das condições de dessorção. E que um estudo detalhado da dessorção pode ser necessário.

Na Tabela 14, estão apresentados os valores otimizados para cada variável analisada, para determinação de  $\text{Pb}^{2+}$  usando o planejamento fatorial e o estudo das variáveis com efeitos significativos.

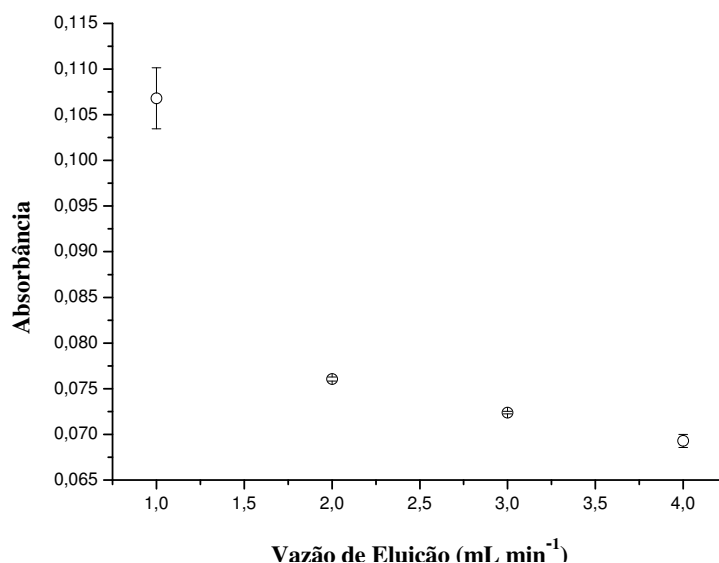
**Tabela 14** - Condições otimizadas do sistema em fluxo para pré-concentração de  $Pb^{2+}$ .

<i>pH</i>	<b>6,00</b>
<i>Massa adsorvente (mg)</i>	70
<i>Volume do eluente (<math>\mu\text{L}</math>)</i>	1000
<i>Concentração do eluente (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</i>	0,5
<i>Vazão de pré-concentração (<math>\text{mL min}^{-1}</math>)</i>	2,0

Fonte: (Autora).

### 6.3.4 - Avaliação da vazão de eluição

Com o objetivo de obter um rendimento máximo no processo de dessorção, um estudo da vazão de eluição foi realizado (Figura 23). Mantendo-se as condições já otimizadas, variou-se diferentes vazões de eluição: 1, 2, 3 e 4  $\text{mL min}^{-1}$ .

**Figura 23** - Avaliação da vazão de eluição.

**Condições experimentais:**  $C_0 = 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume (amostra) = 10,0 mL; massa(adsorvente) = 70,0 mg; volume e conc.(eluente) = 1000,0  $\mu\text{L}$  e 0,50  $\text{mol L}^{-1}$ ; eluente =  $\text{HNO}_3$ ; V.P.C. = 2  $\text{mL min}^{-1}$ ;  $V_{\text{(eluição)}} = 1 \text{ a } 4 \text{ mL min}^{-1}$ ; n = 3. Fonte: (Autora).

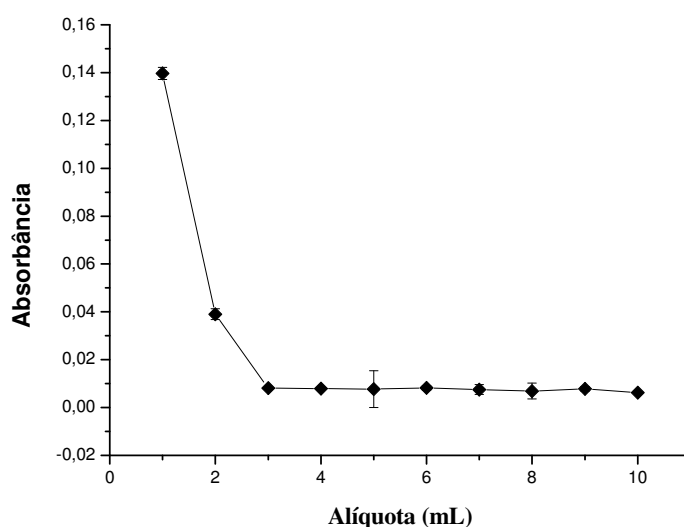
O gráfico da Figura 23 apresenta os resultados obtidos a partir dos dados experimentais do estudo da vazão de eluição. É possível observar a partir dos valores de absorbância, que um sinal analítico bastante significativo quando comparado aos demais, foi identificado para a vazão de 1  $\text{mL min}^{-1}$ . Aos 2  $\text{mL min}^{-1}$  o sinal teve um decaimento

bastante acentuado mantendo-se praticamente constante nas vazões 3 e 4 mL min<sup>-1</sup>. Assim sendo, determinou-se a vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, como sendo a ideal e mantendo-a como a vazão de eluição dos demais estudos desenvolvidos neste trabalho.

### 6.3.5 - Avaliação do sinal analítico

Com as variáveis do sistema de pré-concentração em fluxo otimizadas, foi feito um estudo para avaliar a melhor alíquota a ser coletada, visando a obtenção do maior sinal analítico. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24.

**Figura 24** - Avaliação do sinal analítico em função da alíquota.



Fonte: (Autora).

Como observado graficamente, o maior sinal analítico é obtido na primeira alíquota coletada. Observa-se uma queda bastante significativa do sinal analítico até a segunda alíquota coletada e a partir da terceira alíquota o sinal analítico fica praticamente constante. Nesse sentido, para melhores resultados, as duas primeiras alíquotas (1,0 e 2,0 mL) que apresentaram maior sinal analítico, são coletadas e levadas para leitura no FAAS.

## 6.4 – Avaliação do desempenho analítico

### 6.4.1 - Interferentes

Para se definir os interferentes foi considerado algumas espécies presentes em matriz (ANA: Agência Nacional de Águas, 2015) de sedimentos de região de mineração.

Portanto, para avaliar o comportamento dos interferentes nas condições otimizadas, foi considerado uma possível aplicação do procedimento em sedimentos.

Os resultados representados na Tabela 15, foram analisados através do cálculo do Fator de Interferência (FI), sendo definido matematicamente pelo quociente entre o sinal analítico para a solução de  $Pb^{2+}$  contendo o interferente a ser avaliado e o sinal analítico para a solução contendo apenas o  $Pb^{2+}$ .

O fator de interferência, FI, pode ser definido pela seguinte fórmula:

$$FI = \frac{A'}{A} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:  $A'$  refere ao valor da porcentagem de adsorção do íon de interesse na presença do interferente.

$A$  quando a adsorção ocorre na ausência do possível interferente.

**Tabela 15** - Estudo de íons interferentes em diferentes proporções na determinação do íon  $Pb^{2+}$ .

Interferente	Proporção - Pb:Interferente – FI*			
	1:5	1:10	1:50	1:100
Cu (II)	2,64	2,66	1,71	1,53
Ni (II)	2,86	2,32	2,72	2,48
Co (II)	0,87	1,58	1,68	1,72
Fe (III)	1,04	0,62	0,39	0,32
Zn (II)	1,99	1,96	2,19	3,82

FI\* - Fator de interferência encontrado para cada íon. Solução de  $Pb^{2+} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ; eluente = 1000  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ); V. P. C. =  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão de eluição =  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume da amostra = 10 mL.  
Fonte: (Autora).

Assim, se o Fator de Interferência for igual a 1,00 indica que não ocorre interferência, ou seja, o interferente estudado não perturba o sistema. Um Fator de Interferência maior ou menor que 1,00 considerando a concentração dos íons interferentes e que há efeito de interferência para alterações nos valores de absorbância acima de 10%, logo, quando  $FI > 1,10$  ou  $FI < 0,90$  tem-se respectivamente um aumento ou decréscimo do sinal analítico provocado pelo interferente (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Diante disso, e de acordo com os resultados, a determinação dos íons chumbo é influenciada por todos os íons interferentes dentro das concentrações estudadas. Os íons Cu (II), Ni (II) e Zn (II) interferem em todas as proporções, provocando um aumento no sinal analítico, além do Co (II) somente a partir das proporções 1:10. Co (II) na proporção

1:5 e Fe (II) a partir da proporção 1:10 provocam uma redução no sinal. Apenas o Fe (II) na proporção de 1:5 praticamente não apresentou interferência.

A partir dos dados obtidos, observa-se que a presença de interferentes influenciam no sinal analítico obtido. Essas interferências podem ocorrer tanto na fase aquosa quanto na fase gasosa. Na fase líquida, esse comportamento, sugere que ocorre uma competição entre os íons (analito/interferente), pelos sítios ativos presentes na casca de arroz durante o processo de adsorção. Vale ressaltar que, os sítios adsorptivos de adsorventes naturais atraem espécies com elevado caráter eletronegativo, assim sendo os concomitantes mais eletronegativos terão maior afinidade com o adsorvente, ou seja, a adsorção ocorrerá preferencialmente da espécie de maior para a de menor caráter eletronegativo (TARLEY *et al.*, 2004). Isso esclarece a ocorrência da interferência quando se compara a eletronegatividade dos interferentes estudados.

As interferências no estado gasoso acontecem na etapa de atomização na chama, pois a presença de interferentes altera o equilíbrio termodinâmico reduzindo assim a quantidade de radicais livres H no atomizador (TAKASE *et al.*, 2002). Isso leva a interferências positivas no sinal analítico, efeito observado na presença dos íons Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Co (II).

Embora os íons testados apresentem interferência, vale ressaltar que a concentração das espécies na matriz, normalmente apresentam-se em níveis muito baixos de concentrações e nos ensaios realizados a maioria das concentrações estudadas estão com valores muito acima do encontrado em matriz.

#### 6.4.2 - Homogeneidade e Estabilidade da coluna

Os resultados relacionados na Tabela 16 revelam que os sinais analíticos médios obtidos entre diferentes colunas não apontam diferenças significativas com intervalos de confiança de 95% (teste t), apontando que a heterogeneidade da casca de arroz *in natura* não influencia na pré-concentração do Pb<sup>2+</sup>.

**Tabela 16** - Avaliação da homogeneidade entre diferentes minicolunas de casca de arroz usada na concentração de Pb<sup>2+</sup>.

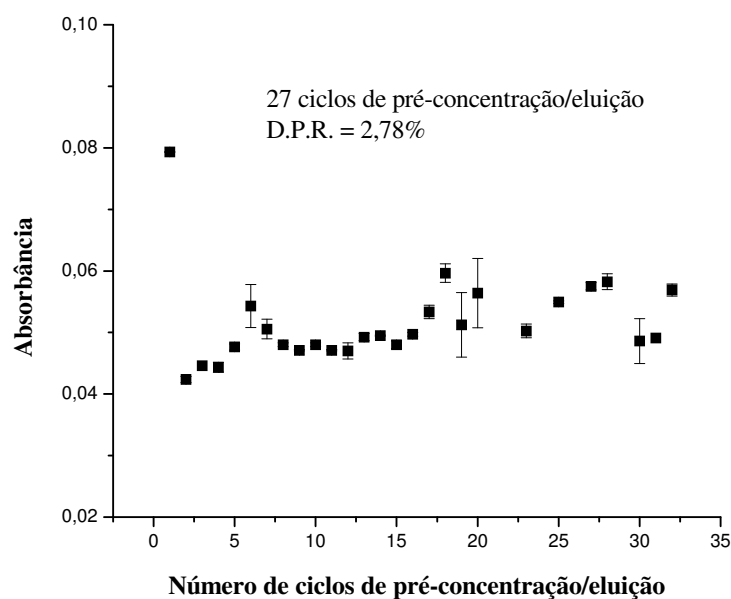
Coluna	Absorbâncias			Média	DPR (%)
1	0,0590	0,0586	0,0591	0,0589	0,45
2	0,0582	0,0580	0,0580	0,0581	0,21
3	0,0524	0,0521	0,0516	0,0520	0,78
4	0,0568	0,0568	0,0567	0,0568	0,12

5	0,0502	0,0504	0,0514	0,0507	1,27
---	--------	--------	--------	--------	------

Sinais analíticos obtidos a partir de uma solução de  $\text{Pb}^{2+}$  0,5 mg  $\text{L}^{-1}$ .

Na Figura 25 estão representados o resultado do teste de estabilidade. Como pode ser notado, 27 ciclos foram efetuados resultando em um valor de D.P.R. de 2,78%.

**Figura 25** - Estabilidade da casca de arroz in natura frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução de 0,50 mg  $\text{L}^{-1}$ .



Fonte: (Autora).

Observa-se que no primeiro ciclo, o sinal analítico é grande quando comparado aos demais ciclos, isto é esperado, pois espera-se que os sítios ativos do adsorvente estejam disponíveis se não na totalidade pelo menos na sua grande maioria. A partir do segundo ciclo o teste demonstra estabilidade razoável frente a sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição utilizando  $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os resultados indicam que os sítios adsorptivos podem sofrer algumas alterações durante as injeções avaliadas, nas condições especificadas. A estabilidade do adsorvente apresenta um ciclo de vida útil não muito grande; porém pode ser apontada como razoável, quando comparada com outros adsorventes. Um estudo utilizando bactéria (*Escherichia Coli*) imobilizada sobre sepiolita, foi apresentado por BAG e seus colaboradores, propuseram um sistema de pré-concentração de Cd, Cu, Fe, Ni e Zn, as colunas utilizadas foram estáveis até 20 ciclos de concentração/eluição quando utilizado soluções de  $\text{HCl}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  como eluente. Utilizando a

mesma bactéria imobilizada em Amberlite XAD-4 concentraram Fe, Co, Mn e Cr, obtiveram uma estabilidade com 15 ciclos de concentração/eluição.

No entanto, isso não caracteriza uma desvantagem, uma vez que a capacidade adsorptiva mostrou-se eficaz e boa, além de ser um material de resíduo agroindustrial com grande disponibilidade.

#### 6.4.3 - Figuras de mérito

O desempenho analítico do método proposto foi avaliado sob as condições otimizadas. Os parâmetros: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), faixa linear, precisão, fator de pré-concentração ( $F_{PC}$ ), índice de consumo (IC) e exatidão, foram determinados.

A precisão do método foi avaliada pelo desvio padrão relativo (D.P.R.), calculado a partir de dez ciclos consecutivos de pré-concentração/eluição de uma solução de  $Pb^{2+}$  ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e este apresentou um valor de 6,8 %. Segundo Silva (2004), sempre que o valor calculado do D.P.R. for menor que 7%, a precisão pode ser considerada adequada.

A curva de calibração obtida pela metodologia desenvolvida apresentou uma faixa linear de trabalho com coeficiente de correlação de 0,9650 e faixa linear de trabalho de  $0,05 - 2 \text{ mg L}^{-1}$ .

A eficiência da pré-concentração foi avaliada por meio do fator de pré-concentração. Deste modo, a eficiência de concentração é definida, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré-concentração (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). A Tabela 17 apresenta as figuras de mérito para o método proposto.

**Tabela 17** - Figuras de mérito.

<b>Figuras de mérito</b>	<b>Valores obtidos</b>
Faixa de linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,05 - 2,00
D.P.R. (%)	6,821
Limite de detecção ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,015
Limite de quantificação ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,051
Equação da reta	$\text{Abs} = 0,6038[Pb^{2+}] + 0,0367$
Coeficiente de correlação	0,9650
Fator de pré-concentração	49,5

---

Índice de consumo (mL)	0,20
------------------------	------

---

O fator de pré-concentração, apresentou-se satisfatório quando comparado a outros reportados na literatura, como casca de arroz modificada, que apresenta fator de pré-concentração de 46,0 para  $Pb^{2+}$  (TARLEY, 2004). É importante ressaltar que o método proposto foi executado no modo off-line, podendo interferir no rendimento de forma a diminuir o fator de pré-concentração quando comparado a métodos em fluxo on-line.

#### **6.4.4 - Exatidão e aplicação do método**

A exatidão do método apresentado para pré-concentração de  $Pb^{2+}$  foi confirmada a partir da análise de amostras de sedimentos coletados na Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Uma vez que a concentração do íon nessas amostras, encontram-se abaixo do LD do método, testes de recuperação foram efetuados pelo método da adição padrão, pois é uma metodologia muito utilizada especialmente quando a composição da amostra é complexa ou até mesmo desconhecida, afetando o sinal analítico (RIBANI *et al.*, 2003).

Para a determinação e quantificação de chumbo, o extrato obtido na digestão ácida foi submetido ao método proposto neste trabalho. A porcentagem de recuperação (% Rec) obtida compreende o intervalo de 87,86 – 103,03%.

Os valores calculados indicam que o procedimento aplicado não apresentou efeito de matriz, uma vez que, estes se enquadram dentro da faixa aceitável de 80 - 120%, (AOAC International, 2014).

Para prever contaminação em matrizes, embora não sendo definitivos, valores guias de qualidade de sedimentos são importantes ferramentas. Pois permitem identificar áreas que possam apresentar possíveis efeitos adversos à biota. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 344/2004 (2004) estabelece critérios para sedimentos a serem dragados e dispostos em águas nacionais. Essa norma estipula dois valores de referência principais para chumbo: um limite abaixo do qual provavelmente não se observa efeito adverso à biota que corresponde a  $35,0 \text{ mg Kg}^{-1}$  e o valor acima do qual provavelmente será observado efeito adverso à biota, correspondendo a  $91,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

A Tabela 18 apresenta os resultados da análise de sedimentos em dois pontos coletados na Bacia Hidrográfica do Rio Doce.

**Tabela 18** - Testes de recuperação de  $Pb^{2+}$  em amostras de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.

Amostras	Pb ( $mg\ Kg^{-1}$ )		Recuperação %
	Adicionado	Encontrado	
Ponto 1	0,50	$0,439 \pm 0,0006$	87,8
	1,00	$1,030 \pm 0,0002$	103,0
Ponto 2	0,50	$0,472 \pm 0,0019$	94,4
	1,00	$1,005 \pm 0,0019$	100,5

Dos pontos coletados, nenhum apresentou concentração de chumbo que pode provocar um efeito adverso à biota. Todos os pontos apresentam valores abaixo do limite mínimo que não observa um efeito sobre o ambiente aquático, que pode ser devido à atividade mineradora, como também por outras interferências antropogênicas. Assim, se espera que este metal não cause efeitos prejudiciais à biota nos locais da amostragem.

Os dados do presente método apresentam bons resultados, principalmente por apresentar um fator de pré-concentração considerado bom. Comparando com as demais técnicas, a adsorção por análise em fluxo é uma técnica que apresenta baixo custo e consumo de reagentes, é de fácil acesso aos laboratórios de pesquisa, tornam o trabalho proposto como uma ótima alternativa para determinação de chumbo em amostras de sedimentos.

## 7 - CONCLUSÕES

A metodologia analítica proposta avaliou a casca de arroz *in natura*, como adsorvente. Esta atendeu aos critérios de validação estabelecidos e mostrou eficiência para a quantificação de íons  $Pb^{2+}$ . Com base nos dados acerca da caracterização, foi possível elucidar a composição química e o perfil morfológico da casca de arroz.

A otimização multivariada dos parâmetros realizada por meio do planejamento fatorial  $2^4$ , juntamente com o estudo univariado da massa e da vazão de pré-concentração permitiram avaliar as melhores condições para extração do  $Pb^{2+}$ . Os valores otimizados foram: volume e concentração eluente de 1000,0  $\mu\text{L}$  e 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, massa = 70 mg e V.P.C. = 2  $\text{mL min}^{-1}$ .

Observou-se uma cinética de adsorção rápida com 5 minutos, com o equilíbrio sendo atingido em 30 minutos. A cinética de adsorção apresentou melhores resultados para o modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros de adsorção ajustaram-se melhor para os modelos de isotermas de Langmuir e Sips, possibilitando a determinação da capacidade máxima de adsorção em torno de 7,233 e 6,834  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

A otimização multivariada das variáveis foi realizada por meio de planejamento fatorial  $2^4$ , foi possível verificar quais variáveis apresentaram efeito significativo na pré-concentração por adsorção, bem como suas interações. Permitiu ainda, avaliar as melhores condições para o funcionamento do sistema em fluxo com um número menor de experimentos e menor geração de resíduos, indicando que o método proposto possa ser empregado na determinação de chumbo. Além do que, o adsorvente apresentou boa estabilidade frente a 27 ciclos de pré-concentração/eluição, um fator de pré-concentração igual a 49,5 e baixo índice de consumo.

Para a avaliação dos sedimentos coletados após o acidente com a barragem de rejeitos de mineração, o método mostrou-se eficiente no teste de recuperação.

Tento em vista a obtenção de novos métodos que possam ser utilizados como métodos alternativos na pré-concentração de metais, o adsorvente em estudo mostrou ser viável quando acoplado ao sistema FIA. Mostrou-se simples, econômico, rápido e ecologicamente correto com diminuição do consumo de reagentes e geração de resíduos durante as análises, colaborando com os princípios da “Química Verde”.

## REFERÊNCIAS

- ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, 48 (305), p. 34-37, 2002.
- ALLOWAY, B. J.; JACKSON, A.P.; MORGAN, H. The accumulation of cádmium by vegetable grown on soils contaminated from a variety of sources. **The Science of Total Environment**, v. 9, p. 223-236, 1990.
- ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleífera para Btex em amostras aquosas**. Uberlândia, Instituto de Química - UFU, 2010. Dissertação de mestrado, 88 p.
- ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – USP, 2011. Dissertação de mestrado, 117 p.
- ALVES, V. N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de *Moringa oleífera* como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas**. Uberlândia, Instituto de Química - UFU, 2010. Dissertação de mestrado, 113 f.
- ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleífera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.109, p.16-22, 2013.
- ANA: Agência Nacional de Águas. **Monitoramento especial do Rio Doce**. 2015. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/Riodoce/default.aspx>>. Acesso em: 2018-05-11. Citado 3 vezes nas páginas 32, 87 e 88.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of limit detection. **Analist**. v. 112, 199 p. 1987.
- AOAC International. **Official Methods Of Analysis of AOAC International**. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 2014. ISBN 0-935584-87-0. Citado na página 92.
- ARANTES, T.M. **Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação - Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009. Dissertação de mestrado, 147 p.
- ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando *Moringa oleífera* Lam**. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química – UFU, 2009. 186 f. Tese de doutorado, 186 f.
- ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *Moringa oleífera* Lam. Seeds as a Natural Solid Adsorbent for Removal of AgI in Aqueous Solutions. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1727-1732, 2010.
- ARAÚJO, R.R.L. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizando macrofita aquática *Eichhornia crassipes***. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPR, 2011. Dissertação de mestrado, 105 p.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p.

- BAG, H.; TURKER, A. R.; LALE, M. Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia Colli* immobilized on sepiolite. **Talanta**, v. 51, p. 1035-1043, 2000.
- BARBER, D. L.; LOTT, J. N. A.; YANG, H. Properties of rice (*Oryza sativa* L.) faecal protein particles: light and electron microscopic observations. **Journal of Cereal Science**, v. 27, p. 83-93, 1998.
- BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BARBOSA, S. **Determinação de Resíduos de Pesticidas em Produtos de Origem Vegetal por GC-ECD**. 2012. 1-31pag. Tese (Mestrado em Biologia Humana e Ambiental) - Departamento de biologia animal, Universidade de Lisboa faculdade de ciência, 2012.
- BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BAIRD, C. Environmental chemistry, 2 ed. W.H. Freeman and Company, New York, EUA, p. 557.1999.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, Vol. 31, Nº 2, 394-400, 2008.
- BORGES, D. L. G.; CURTIS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. “Fundamentos de espectrometria de absorção atômica com fonte contínua”. **Analytica**, 18, 58-66, 2005.
- Bowker Associates, Science & Research In The Public Interest. **Samarco dam failure largest by far in recorded history**. 2015. Disponível em: <<https://lindsaynewlandbowker.wordpress.com/2015/12/12/samarco-dam-failure-largest-by-far-in-recorded-history/>>. Acesso em: 2015-10-08. Citado na página 24.
- BRASIL**. Ministério do Meio Ambiente. 2011. Disponível em: <[http://www.rio-doce.cbh.gov.br/bacia\\_caracterizacao.asp](http://www.rio-doce.cbh.gov.br/bacia_caracterizacao.asp)>. Acesso em: 12 maio 2018.
- BUCKERIDGE, M. S., SILVA, G. B.; CAVALARI, A. A. Parede Celular. **In**: Kerbauy, G.B. 2ed. Fisiologia Vegetal, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro. p. 165-181, 2008.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta Part B** 58, p. 1177-1233, 2003.
- CAMPOS, M. J. A. Metais Pesados e seus efeitos. Disponível em: <[http://www.mundo-doquimico.hpg.ig.com.br/metais\\_pesados\\_e\\_seus\\_efeitos.htm](http://www.mundo-doquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)>. Acesso em: 10 Jul 2017.
- CAO, Y.; TAN, H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. **Journal of Molecular Structure**, v. 705, p. 189-193, 2004.
- CARVALHO, D.S. **Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado**. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UEM, 2013. Dissertação de Mestrado.
- CASTRO, H. F. Processos Químicos Industriais II. Faculdade de engenharia química de Lorena. Departamento de engenharia química. Anotações Apostila 4, 2001.
- CBH-DOCE. **A BACIA**. 2014. Disponível em: <<http://www.cbhdoce.org.br/a-bacia/>>. Acesso em: 2018-10-05. Citado na página 33.
- CHEREM, L.F.S. **Morfopedogênese das bordas dos planaltos escalonados do sudeste mineiro**. Tese (phDthesis) – Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, 2012.

- CHOUHDURY, T. R.; PATHAN, K. M.; AMIN, M.; N.; ALI, A.; QURAIISHI, S. B.; MUSTAFA, A. L. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. **Journal of Environmental Science and Water Resources**. v. 1, n.6, p. 144-150, 2012.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, décimo segundo levantamento, setembro 2013**. Brasília, DF, 2013. 29 p.
- COELHO, A. L. N. **Alterações hidrogeomorfológicas no médio – baixo Rio Doce/ES 2007**. Niterói, Instituto de Geociências, Departamento de Geografia - UFF, 2007. Tese de doutorado.
- CONAMA nº 344/2004. **Resolução nº 344 de 17 de março de 2004. Estabelece diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências**. 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: 15 maio 2018.
- CONAMA nº 375/2005. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”**. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2018.
- CONCEIÇÃO, G. **Distribuição de elementos-traço em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim em Santa Catarina**. Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - FURB, 2004. Dissertação de Mestrado, 108p.
- COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.
- COSTA, A. T. **Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do quadrilátero ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral**. Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais - UFOP, 2001. Dissertação de Mestrado.
- COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo UFRGS, 2002. Tese de doutorado.
- CRNKOVIĆ, D. M.; ANTANASIJEVIĆ, D. Z.; POCAJT, V. V.; PERIĆ-GRUJIĆ, A. A.; ANTO-NOVIĆ, D.; RISTIĆ, M. Unsupervised classification and multi-criteria decision analysis as chemometric tools for the assessment of sediment quality: A case study of the Danube and Sava River. **CATENA**, v. 144, p. 11 – 22, 2016. ISSN 0341-8162. Citado na página 24.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DAIFULLAH, A. A. M.; AWWAD, N. S.; EL-REEFY, S. A. Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, p. 193, 2004.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

- DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, p. 1175, 2006.
- DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.
- DEOLIN, M.H.S.; FAGNANI, H.M.C.; ARROYO, P.A.; BARROS, M.A.S.D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá- PR, 2013
- DERMIBAS A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.
- DILTS, R. V. Analytical Chemistry: methods of separation. D. Von nostrand Co., 1974.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. D. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.
- DUARTE, R. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- DUFFUS, J. H. Heavy metals a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 793-807, 2002.
- ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998, 602 p.
- EUCLYDES, H. P.; FERREIRA, P. A.; FARIA FILHO, R. F.; OLIVEIRA, E. P. de. Atualização dos estudos hidrológicos na bacia hidrográfica do rio Doce. 2011. Disponível em: <[http://www.atlasdasaguas.ufv.br/doce/resumo\\_doce.html](http://www.atlasdasaguas.ufv.br/doce/resumo_doce.html)>. Acesso em: 2018-05-08. Citado na página 32.
- FAO. **FAOSTAT** Database. Rome, 2011. Disponível em: <http://faostat.fao.org>. Acesso em: 16 jul, 2017
- FENG, N.; GUOA, X.; LIANGA, S.; ZHUB, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 49-54, 2011.
- FERNANDES, A. A. **Síntese de Zeólita e Wolastonita a partir de cinza de casca de arroz**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – USP, 2006. Tese de Doutorado, 108 p.
- FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios estradiol e etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FERREIRA, C.S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz**. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFSC, 2005. Dissertação de Mestrado, 88 p.
- FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista do Centro de Preservação Cultural**, São Paulo, n. 7, p. 74-98, nov. 2008/abr. 2009.

- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Disponível em: <[http://www.fao.org/waicent/portal/statistics\\_en.asp](http://www.fao.org/waicent/portal/statistics_en.asp)>. Acesso em: 04 jul. 2017.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 5, p. 385-470, 1906.
- GILES, C. H.; MACEWAAN, T. H.; NAKHWA, S. A.; SMITH, S. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.
- GORGULHO, H.F.; GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, 1226-1232, 2006.
- GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F.; SAUL, C.K.; RAMOS, L.P.; SATYANARAYANA, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130–138, 2010.
- GUO, Y.; QI, J.; YANG, S.; YANG, S.; WANG, Z.; XU, H. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbono. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 132, 2002.
- GUPTA, S.; MADAN, R.N.; BANSAL, M.C. Chemical composition of Pinus caribaea hemicelluloses. **Tappi Journals**, 1987.
- GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – UFOP, 2007. Dissertação de mestrado, 203 f.
- GOYER, R. A. Toxic effects of metals lead. Em: Amdur MO, Dull J, Klaassen CD, eds. Casareh and Doull's toxicology the basic science of poisons. 4ª ed. New York: **Pergamon Press**; p. 639-646, 1991.
- HAGIWARA, K.; INUI, T.; KOIKE, Y.; AIZAWA, M.; NAKAMURA, T. Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks. **Talanta**, v. 134, p. 739 – 744, 2015. ISSN 0039-9140. Citado na página 23.
- HAMEED, B. H.; TAAN, I. A. W. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of basics dye on activated carbono derived from oil palm empty fruit bunch. **Journal of applied Sciences**, v. 10, p. 2565-2571, 2010.
- HAN, J. Properties of non wood fibers. Disponível em: <<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/han98a.pdf>>. Acesso em 15 de maio de 2015.
- HAN, X.; LIANG, C.; LI, T.; WANG, K.; HUANG, H.; YANG, X. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B - Biomedicine & Biotechnology**, v. 14, n. 7, 640-649, 2013.

- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Editora LTC, Estados Unidos – USA, 2008.
- HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v.9, p. 276, 2013.
- HO, L.S.; JUNG, C.H.; HONGSUK; LEE, M.Y.; YANG, J. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. **Process Biochemistry**, v. 33, p. 205-211, 1998.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HOAREAU, W.; TRINDADE, W.G.; SIEGMUND, B.; CASTELLANA, A.; FROLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567- 576, 2004.
- HUDSON, T. L.; FOX, F. D.; PLUMLEE, G. S. Metal Mining and the Environment; 1<sup>st</sup> ed, **American Geological Institute**: Virginia, 1999.
- IBAMA- **Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. Brasília, 26 de novembro de 2015.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\_Agricola/Fasciculo\_Indicadores\_IBGE/estProdAgr\_201701.pdf> Acesso em: 05 de julho de 2017.
- IGAM. **Instituto Mineiro das Águas. Monitoramento da qualidade das águas superficiais da bacia do Rio Doce - Relatório Anual 2009**: IGAM: 444 p. 2010.
- IUPAC Recommendations. **Pure and applied. Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo. Brasil, 2011. Citado na página 63.
- JESUS, H. C.; COSTA E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.
- JU, Y.; HUYNH, L.; KASIM, N.S.; GUO, T.; WANG, J.; FAZARY, A.E. Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 591-599, 2011.
- JULIANO, B. O.; BECHTEL, D.B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, 1985. Cap.2, p.17-57.
- JULIANO, B. O. **Rice: Chemistry and Technology**. 2<sup>a</sup> edição. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, p. 774, 1985.
- KENNEDY, G.; BURLINGAME, G.; NGUYEN, B.N. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v.51, p.33-42, 2002.
- Kondo, T. The relation ship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 717-723, 1997, 35, 717.

- KONDO, T. Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 1229-1236, 1994.
- KRONKA, E. A. M.; REIS, B. F.; VIEIRA, J. A.; BLANCO, T.; GERVASIO, A. P. G. Multico- mutação e amostragem binária em análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de ortofosfato em águas naturais. **Química Nova**, Scielo, v.20, n.4, p.372-376, 1997. ISSN 1678-7064. Citado na página 42.
- KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª edição revisada. Piracicaba, SP:2010. 340.
- KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 366, p. 409-426, 2006.
- LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. Editora: Rima, são Carlos, Brasil, v. 4, 2004. ISBN-85-7656-003-8.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LEMOES, V. A.; SANTOS, W. N. L.; SANTOS, J. S.; CARVALHO, M. B. On-line pre-concentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta** 481, 283-290, 2003.
- LIMA, E. A. M. **Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Prognóstico Geoquímico Ambiental da Zona Estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco**. Recife, Programa de Pós-Graduação em Geociência do Centro de Tecnologia e Geociência - Universidade Federal de Pernambuco, 2008. Tese de Doutorado, 208 p.
- LIMA, R.; LEANDRO, K.C.; SANTELLI, R.E. Lead preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 43, p. 977-983, 1996.
- LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Revista Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, 2011.
- LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A.; ZOUBOULIS, A.I.; LIKOPOULOU-KYRIAKIDOU, M. Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass, **Water Research**, v. 37, p. 4544-4552, 2003.
- MACEDO, M.; **Gestão ambiental empresarial**. Pós-Graduação em Gestão Ambiental, Pontifícia Universidade Católica; p 2-10, 2000.
- MADRID, Y.; BARRIO-CORDOBA, M. E.; CÁMARA, C. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial Waters. **The Analyst**. v. 123, p. 1593-1598, 1998.
- MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.
- MARAHIEL, F.; GHAEDI, M.; MONTAZEROZOHORI, M.; BIYAREH, N. M.; KOKHDAN, S.S.; SOYLAK, M.; Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as

- chelating agent in some food samples. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 891-897, 2010.
- MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M. Assessment of the Use of *Moringa oleifera* Seeds for Removal of Manganese Ions from Aqueous Systems. **Bioresource Technology**, v. 8, p. 2738-2751, 2013.
- MARQUES, T. L.; COELHO, N. M. M. Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters. **Talanta**, v. 105, p. 69-74, 2013.
- MARTÍN-LARA, M.A.; PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; CALERO, M.; TORO, L. Chemical treatment of olive pomace: effect on acid–base properties and metal biosorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**. v. 156, p. 448–457, 2008.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. McGraw-Hill, Inc. 5th ed. 1993.
- MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- MCLAUGHLIN, M. J.; TILLER, K. G.; NAIDU, R.; STEVENS, D. G. Review: The behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal of Soil Research**, v. 34, p. 1-54, 1996.
- MCMICHAEL, A.J. The urban environment and health in a world of increasing globalization: issues for developing countries. **Bulletin of the World Health Organization**, 2000, v.78, n. 9, p. 1117, 2000. Disponível em: <[http://www.who.int/bulletin/archives/volume78\\_9/en/](http://www.who.int/bulletin/archives/volume78_9/en/)>. Acesso em: 16 jul. 2017.
- MEHTA, P.K. Rice husk ash - A unique supplementary cementing material. **In: Advances in Concrete Technology**. Ed. V.M. Malhotra, Canmet, Canada: Ottawa, 1992, p. 407-431.
- MEMON, J.R.; SAIMA, Q.M.; BHANGER, M.I.; MEMON, G.Z.; EL-TURKI, A.; GEORFFREY, C.A. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p. 260-265, 2008.
- MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES, A. C.; TARLEY, C. R. T.; STANGARLIN, J. R.; RUBIO, F.; NACKE, H. Studies of Pb<sup>2+</sup> adsorption by *Moringa oleifera* Lam. seeds from an aqueous medium in a batch system. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 163-169, 2014.
- MEZZARI, I. **Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas**. Florianópolis. Instituto de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Dissertação de mestrado, 41 p.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. **Química Nova**, vol.33, n.6, p.1279-1284, 2010.
- MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Maringá,. Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese de doutorado, p. 135
- MONTEIRO, M.S. Mesocarpo de coco verde (*Coco nucifera*) e pó de serragem da tajuba (*Bagassa guianensis aubl*) como adsorventes em meio aquoso. Maranhão, Programa de

Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Maranhão, 2010. Dissertação de Mestrado, 83 f.

MOSQUETTA, R.; RIBEIRO, G. C.; MUNOZ, R. A. A.; COELHO, N.M.M. Uso de amêndoas de baru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni (II) em etanol combustível. **Química Nova**, v.34, n.6, p. 923-927, 2011.

MURATA, L. T. F.; PASCUET, N. S.; NUNES, M. C. ALCÂNTARA, M.R.S.; SANDTNER, V.F. Importância do controle de metais pesados em alimentos. **Boletim do Instituto Adolf Lutz**, v. 9, p. 10-12, 1999.

NAGY, B.; MÂNZATU, C.; ANDRADA, M.; INDOLEAN, C.; BARBU-TIDORAN, L.; MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 3569-3579, 2017.

NAMIESNIK, I. Trace analysis – Challenges and Problems. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n.4, p. 271, 2002.

NEMR, A. E.; KHALED, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**, v. 238, p. 210-232, 2009.

NETO, J.A.S. **Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a *luffa cylindrica* como bioadsorvente**. Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química - UFG/RC, 2016. Dissertação de mestrado, 109 p.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

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

OLIVEIRA, F. M. **Avaliação de resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de corante em meio aquoso**. Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química – UFG/RC, 2016. Dissertação de mestrado, 163 p.

OLIVEIRA, J. A. N.; SIQUEIRA, L. M. C.; NETO, J. A. S.; COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N. Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using *Moringa oleifera* husks as a biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 327–332, 2017.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. Belo Horizonte, Programa de Pós-Graduação em Geologia – UFMG, 2007. Tese doutorado, 172 f.

ORTNER, H. M. Ultratrace analysis – facts and fiction. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 343, p. 695, 1992.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos. **Série Cadernos de Referência Ambiental**, v. 3, 2001.

PARIKH, A.; PATEL, K.; PATEL, C.; PATEL, B. N. Flow injection: a new approach in analysis. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Jaipur**, v. 2, n. 2, p. 118-125, 2010.

- PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J.J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos ( $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 588-604, 2016.
- PEREIRA, J. **Remoção de Pesticidas em Água Utilizando Adsorventes a Base de Borra de Café**. 2010. Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, UFG, 2010. Dissertação de Mestrado, 12 f.
- PERES, V. P. **Qualidade da água da microbacia do Córrego Fundo, municípios de Catalão e Ovidor (GO): uma análise geoquímica**. Catalão, Programa de Pós-Graduação em Geografia – UFG, 2010. Dissertação de Mestrado, 100p.
- PETRONI, S.L.G. **Avaliação cinética e de equilíbrio de processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2004. Dissertação de Doutorado.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005. Dissertação de Mestrado, p. 113.
- Política Nacional do Meio Ambiente – PNMA. **Resolução nº 6938, de 31 de agosto de 1981**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm)>. Acesso em: 15 Jul 2017.
- POOLE, C. F.; POOLE, S. K. **Chromatography today**. Elsevier, 1991. Cap.8 (Sample Preparation for Chromatographic Analysis).
- PRASAD, M.N.V.; FREITAS, H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex L.* (holly oak). **Environmental Pollution**, v. 110, p. 277-283, 2000.
- PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALÁSKOVÁ, M. Study of Silver Adsorption on Montmorillonite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 549-556, 2008.
- PROJAHN, H. D. E. A. Application of the reference-element technique for fast sequential flame atomic-absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 4, p. 1083-1087, 2004.
- RAMANA D. K. V.; Yu, S. J.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 806–815, 2013.
- RAO, M.; RAMESHB, A.; RAO, G.P.C.; SESHIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. **Journal of Hazardous Materials**. v. 129, p. 123-129, 2006.
- RATTENER, H.; *et al.*; **Impactos ambientais**, CETEM, Rio de Janeiro, dezembro 1993.
- REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas, cap. 4. p. 119-151, in REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação, 703 p. 2 ed. revisada e ampliada, São Paulo, 2002.

- REINHOLDS, I.; BARTKEVICS, V.; SILVIS, I. C.; VAN RUTH, S. M.; ESSLINGER, S. Analytical techniques combined with chemometrics for authentication and determination of contaminants in condiments: A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, Elsevier, v. 44, p. 56 – 72, 2015. ISSN 0889-1575.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RIBEIRO, A. P. **Determinação de elementos traço e outros de interesse em sedimentos lacustres da estação de tratamento de esgoto de Barueri, São Paulo, por ativação neutrônica**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002. Dissertação de Mestrado.
- RODRIGUES, K. L. T.; SANSON, A. L.; QUARESMA, A. V.; GOMES, R. P.; SILVA, G. A.; AFONSO, R. J. C. F. Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOFHRMS. **Microchemical Journal**, Elsevier, v. 117, p. 242 – 249, 2014. ISSN 0026-265X.
- ROCHA, O.R.S.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N.F.; SILVA, V.L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**. v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.
- ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M.; Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified sílica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, 574-577, 2003.
- ROSSI, E.; ERREA, M. I.; CORTALEZZI, M. M. F.; STRIPEIKIS, J. Selective determination of Cr (VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. **Microchemical Journal**, Elsevier, v.130, p. 88 –92, 2017. ISSN 0026-265X.
- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1213-1222, 2009.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- ŘUŽIČKA, J.; HANSEN, E.H. Flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.78, p. 145-157, 1975. ISSN0003- 2670. Citadonapágina 41.
- SADAO, M. Intoxicação por chumbo. Revista de Oxidologia. Jan/Fev/Mar 2002. Disponível em: <<http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/intoxicacao-sadao.pdf>>. Acesso em: 10 Jul 2017.
- SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses**. Berlin: Springer, 1995. ISBN 978-3-642-79418-6.
- SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 1996. cap. 3.2, p. 154-172.

- SANCHEZ, A.G; AYUSO, E.A.; Sorption of Zn, Cd, and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 539-547, 2002.
- SARACOGLU, S.; ELCI, L. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta** 452, 77-83, 2002.
- SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; BEKTURGANOVA, N. Y.; TLEUOVA, A.; KERIMKLOVA, M.; YESSIMOVA, O.; KAIRALIYEVA, T.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 97-101, 2017.
- SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa**, São Luis, v.17, n.3, 2010.
- SILVA, L. A. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia-MG)**. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Dissertação de Mestrado.
- SILVA, L. P.; SILVA, L.S.; BOHNEN, H. Componentes da parede celular e digestibilidade in vitro de palha de arroz (*Oryza sativa*) com diferentes teores de silício. **Ciência Rural**, v. 35, p. 1205-1208, 2005.
- SILVA, W.L.L.D.; OLIVEIRA, S.P.D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.8, p.1-9, 2012.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Tradução para o português: CÉLIO PASQUINI *et al* [Coord.]. 5<sup>o</sup> ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.G.; PAOLI, M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.
- STEWART, D. Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopies to plant science. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1998.
- STICKLEN, M. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. **Nature reviews genetics**, v.9, p.433-443, 2008.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions- A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017-6027, 2008.
- TABRIZI, A. B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions. **Journal of Hazardous Materials**, p. 260-264, 2007.
- TANG, C.; SHU, Y.; ZHANG, R.; LI, X.; SONG, J.; LI, B.; ZHANGA, Y.; OU, D. Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*. **RSC Advances**, v. 7, p. 16092-16103, 2017.

- TANG, X; ZHANG, Q; LIU, Z; PAN, Q; DONG, Y; LI, Y. Removal of Cu(II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, 191, p. 73-78, School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, 2014.
- TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Journal Microchemical**, 92, p. 58-67, 2009.
- TARLEY, C. R. T. **Concentração de Cd (II) e Pb (II) em materiais alternativos empregando Sistemas em fluxo e Espectrometria de Absorção Atômica**. Campinas, São Paulo, Programa de Pós-Graduação Instituto de Química- Unicamp, 2004. Tese Doutorado.
- TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n.7, p. 987-995, 2004.
- TAVARES, L. Q.; SOUSA, P. A. R.; COELHO, L. M.; SIQUEIRA, J. G. M. Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz *in natura*. In: STOPPA, M. H.; PITUBA, J. J. C. (Org.). **Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e bilógicas**. São Paulo: blucher, 2017. p. 43-58.
- TERNES, T.A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1, p. 91-99, 1999.
- TOKALIOGLU, S.; GÜRBÜZ. F.; “Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction”. **Food Chemistry**, v. 123, p. 183-187, 2010.
- TROEDEC, M.L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J.P.; SMITH, A.; GUIMEBRETIERE, R.; CLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composies Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 3; p. 514-522, 2008.
- TSERKI. V.; ZAFEIROPOULOS. N. E, SIMON. F.; PANAYIOTOU. C.; A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composies Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, 1110 - 118, 2005.
- TZANAVARAS, P. D.; THEMELIS, D. G. Review of recent applications of flow injection spectrophotometry to pharmaceutical analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 588, n. 1, p. 1-9, 2007.
- VALLS, M. e LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.
- VAUGHAN, T.; SEO, C.W.M.; WAYNE, E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 133, 2011.
- VERGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.

- VERSIANI, L. C. F. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes *Moringa Oleifera***. Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFOP, 2008. Dissertação de Mestrado.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. “Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica”. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.
- VIVA TERRA. Disponível em: <http://www.vivaterra.org.br>. Acessado em: 05 jan. 2018.
- VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. **Microbiology Reviews**, v. 14, p. 291-302, 1994.
- VOLESKY, B.; Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p. 179-190, 2003.
- WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. Disponível em: <<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7381/5/5M%C3%A9todos.pdf>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- XU, D.; TAN, X.; CHEN, C.; WANG, X. “Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 407–416, 2008.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. “Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis”. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- YE, H.; ZHU, Q.; DU, D. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 5175–5179, 2010.
- YU, X., TONG, S., GE, M., WU, L., ZUO, J., CAO, C., SONG, W. “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals”. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 933-943, 2013.
- ZANELLA, R.; PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B. Quechers – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.