

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
-REGIONAL CATALÃO-
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Unidade Acadêmica de Física e Química

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE EXTRAÇÃO E PRÉ-
CONCENTRAÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE
CÁDMIO EM AMOSTRAS DE INTERESSE ALIMENTÍCIO
UTILIZANDO A PALHA DO CAFÉ COMO ADSORVENTE**

Maria Dalva Americano Soares

Catalão – GO
2017

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

Soares; Maria Dalva Americano., Maria Dalva Americano Soares.
Desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração em fluxo para determinação de Cádmiio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente. [manuscrito] / Maria Dalva Americano Soares. Soares; Maria Dalva Americano. - 2017.

XII, 90 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves. Alves; Vanessa Nunes.; co-orientadora Dra. Dayene do Carmo Carvalho. Carvalho; Dayene do Carmo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2017.

Bibliografia. Apêndice.

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

1. Cádmiio. 2. Palha do café. 3. Adsorvente. 4. Extração em fase sólida. I. Alves; Vanessa Nunes. Vanessa Nunes Alves., orient. II. Título.

CDU 543

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
-REGIONAL CATALÃO-
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Unidade Acadêmica de Física e Química

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE EXTRAÇÃO E PRÉ-
CONCENTRAÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE
CÁDMIO EM AMOSTRAS DE INTERESSE ALIMENTÍCIO
UTILIZANDO A PALHA DO CAFÉ COMO ADSORVENTE**

Maria Dalva Americano Soares

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

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves
Co-orientadora: Profa. Dra. Dayene do Carmo Carvalho

Catalão - GO
2017

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

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

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

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Maria Dalva Americano Soares

Título do trabalho: Desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração em fluxo para determinação de Cádmio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

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

Maria Dalva Americano Soares
Assinatura do (a) autor (a) ²

Data: 13 / 04 / 17

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

² A assinatura deve ser escaneada.

Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidata: **Maria Dalva Americano Soares**

Aos 29/03/2017 às 09:00 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 um Método analítico para determinação de cádmio em amostras de interesses alimentício utilizando a palha do café como adsorvente**”, apresentada pela candidata: **Maria Dalva Americano Soares**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas	Titular	UFG – Catalão
Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho	Titular	UFU – Uberlândia

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

A banca sugere que as conexões sejam feitas no tempo de 30 dias.

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

Vanessa Nunes Alves
 Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Sílvia de Sousa Freitas
 Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas

Nívia M. M. Coelho
 Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Milana Jacob da Silva
 Representante do PPG Milana Jacob da Silva

() Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:

Desenvolvimento de um método de extração e pre-
 concentração em fluxo para determinação de cádmio
 em amostras de interesse alimentício utilizando a palha
 do café como adsorvente.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, luz do meu caminho, que está sempre presente na minha vida. Dias se passaram... Vitórias foram conquistadas, dificuldades foram superadas, amizades foram cultivadas e conhecimentos foram adquiridos.
- ✓ A minha intercessora Nossa Senhora da Abadia, que sempre roga por mim, junto a Deus Pai de Misericórdia, nos momentos difíceis.
- ✓ À minha família, meu alicerce, meu porto seguro... Em especial meu marido Miguel e minhas filhas Ana Clara e Isabela pelo amor incondicional, paciência, orações, confiança e compreensão nos momentos ausentes, por ser a razão da minha vida.
- ✓ Á minha Orientadora Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves e Co-orientadora Profa. Dra. Dayene do Carmo Carvalho, pela amizade, cumplicidade e paciência na forma de orientar. Minha eterna gratidão e respeito.
- ✓ Aos meus pais (in memória), minhas irmãs, sobrinhos e meu irmão, por serem tão importantes na minha vida. Obrigada, por fazerem parte da minha história.
- ✓ As minhas comadres Neuzinha, Marli e Frei Gilmar Donizete a quem já não chamo de amigos, mas irmãos, pelas orações, pelo otimismo e presença. Muito Obrigada!
- ✓ A Diretora da Escola Estadual Professor Zama Maciel, Silesia Aparecida Gomes, Vice-Diretora Maria Magda Silva Queiroz, colegas e aos meus queridos alunos, pelo apoio e compreensão durante essa trajetória.
- ✓ A UNIPAM - Patos de Minas, na pessoa do Prof. Dr. Fernando Dias da Silva, Profa. Me. Elizete Maria da Silva Moreira e monitores, pela parceria e disponibilidade do Laboratório para realização dos primeiros ensaios.

- ✓ A Universidade Federal de Uberlândia, na pessoa da Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pela parceria na realização da caracterização do material e análises.
- ✓ Aos professores da Unidade Acadêmica de Química - UFG/Catalão, em especial Vanessa Nunes Alves, Luciana Melo Coelho e Silvia de Sousa Freitas, minha eterna gratidão pela partilha dos conhecimentos, pelo profissionalismo, pela dedicação e amizade.
- ✓ Aos colegas de Pós-Graduação e Iniciação Científica José Alistor, Márcia, Josiane, Raphael, Francielle Lima, Evellyn, Evelise, Carolina, Absolon, Leonardo, Debora, Lizandra, Jordana, Alessa, Isabela, Bianca, obrigada pelo aprendizado compartilhado, pela convivência partilhada e apoio nos momentos difíceis.
- ✓ A todas as pessoas que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho. Deus os abençoe sempre!

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa ou como o címbalo que retine.

Mesmo que eu tivesse o dom da profecia e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, mesmo que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, se não tivesse amor, nada seria.

Ainda que distribuisse todos os meus bens para sustento dos pobres, e ainda que entregasse o meu corpo para ser queimado e não tivesse amor, nada disso me aproveitaria.

O amor é sofredor, é benéfico; o amor não é invejoso; o amor não se vangloria, não tem soberba, não se porta inconvenientemente, não busca os seus próprios interesses, não se irrita, não suspeita mal; não se regozija com a injustiça, mas se regozija com a verdade; tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta.

O amor jamais acabará, mais havendo profecias, serão aniquiladas; havendo línguas, cessarão; havendo ciência, desaparecerá; porque, em parte conhecemos e em parte profetizamos; mas, quando vier o que é perfeito, então aquilo que é em parte será aniquilado.

Quando eu era criança, falava como criança, pensava como criança; mas, logo que cheguei a ser homem, acabei com as coisas de criança.

Agora vemos como por um espelho, em enigma, mas então veremos face a face; agora conheço em parte, mas então conhecerei plenamente, como eu sou conhecido.

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança, e o amor – as três; mas o maior destes é o maior.”

(Coríntios 13, 1-13)

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre o uso da palha do café seca e palha do café melosa, também conhecida como “casca” do café como adsorvente para íons metálicos. Inicialmente os experimentos foram realizados em batelada e a quantificação dos metais antes e após os experimentos de adsorção foi feita utilizando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). A adsorção dos íons Cd(II), foi avaliada e os resultados apontaram que a palha do café seca *in natura*, apresentou melhor desempenho.

Os parâmetros de otimização estudados na adsorção do referido íon foram, pH da solução e tempo de contato, sendo que a máxima adsorção ocorre no valor de pH entre 5 a 9 e melhor tempo de contato a partir de 60 minutos. A caracterização físico-química do material foi feita através do uso da Espectroscopia de Infravermelho, Análise por Energia Dispersiva de Raios-X, Análise de Difração de Raios-X, Análise Elementar e determinação do ponto de carga zero. A cinética de adsorção ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas de adsorção desenvolvidas com o objetivo de determinar a capacidade máxima adsorviva apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

A partir dos dados obtidos nos experimentos em batelada, a palha do café seca foi utilizada no desenvolvimento de um método de extração em fase sólida para adsorção de íons cádmio. Com objetivo de avaliar as variáveis químicas e de fluxo que possivelmente influenciam o sistema foi empregado o método multivariado. As variáveis estudadas foram, massa do adsorvente, concentração do eluente, volume do eluente e vazão de pré-concentração, por meio de um planejamento fatorial 2^4 , apontando o volume do eluente e vazão de pré-concentração como sendo as variáveis significativas, sendo estudadas posteriormente por meio de um planejamento Doehlert. Assim, as melhores condições para o funcionamento do sistema em fluxo foram: massa do adsorvente 25 mg, concentração do eluente (HCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, volume do eluente 250 μL e vazão de pré-concentração $2,0 \text{ mL min}^{-1}$.

A fim de analisar a seletividade do método, foi feito um estudo dos possíveis interferentes, a partir do cálculo do fator de interferência (FI). Tendo sido analisados os íons Cu^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , K^{+1} , Cr^{+3} em diferentes proporções.

O fator de pré-concentração foi calculado como sendo igual a 20,4; Limite de detecção (LD) $7,86 \mu\text{g L}^{-1}$, Limite de quantificação (LQ) $26,20 \mu\text{g L}^{-1}$, precisão (DPR)

0,11%, faixa linear entre 26,20 - 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão do método foi testada através da análise do material certificado de referência de água (APS – 1071). Os testes de recuperação foram desenvolvidos em amostras de sucos de caju, abacaxi, laranja e goiaba, sendo que os valores encontrados apresentaram-se na faixa de 100,72 – 109,7%.

O método desenvolvido mostrou-se satisfatório para pré-concentração de íons Cd(II), pela simplicidade, eficiência, baixo custo e o adsorvente utilizado ser encontrado na natureza com facilidade bem como o seu reaproveitamento.

Palavras-chave: Cádmio, Palha do café, Adsorvente, Extração em fase sólida.

ABSTRACT

The present work presents a study on the use of dry coffee straw and straw from sticky coffee, also known as "bark" of the coffee as adsorbent for metallic ions. Initially, the experiments were carried out in batch and the metal quantification before and after the adsorption experiments was done using Atomic Flame Absorption Spectrometry (FAAS). The adsorption of the ions Cd (II), was evaluated and the results indicated that the coffee straw dried in natura, presented an outstanding performance.

The optimization parameters studied in the adsorption of the corresponding ion were the pH of the solution and time of contact, presenting the maximum adsorption occurrence in the pH value between 5 to 9 and better contact time starting from 60 minutes. The physical-chemical characterization of the material was done through the use of Infrared Spectroscopy, X-ray Dispersive Energy Analysis, X-Ray Diffraction Analysis, EDX Elemental Analysis and the zero load point determination. The adsorption kinetics best fit the pseudo-second order model and the adsorption isotherms developed with the objective of determining the maximum adsorptive capacity showed a better fit to the Langmuir model.

From data obtained in the batch experiments, the dry coffee straw was used in the development of a solid phase extraction method for adsorption of cadmium. In order to evaluate the chemical and flow variables that possibly influence the system, the multivariate method was used. The variables studied were adsorbent mass, eluent concentration, eluent volume and pre-concentration flow, through a factorial design 24, indicating the eluent volume and pre-concentration flow as the significant variables, which were studied later by means of Doehlert planning. Thus, the best conditions for flow system operation were: adsorbent mass 25 mg, (HCl) eluent concentration 1.0 mol L⁻¹, eluent volume 250 µL and pre-concentration flow 2.0 mL min⁻¹.

For the purpose of analyzing the selectivity of the method, a study of the possible interferences was done, based on the calculation of the interference factor (IF). The Cu⁺², Fe⁺², Mn⁺², Zn⁺², Ca⁺², Mg⁺², Na⁺¹, K⁺¹, Cr⁺³ ions were analyzed in different proportions.

The pre-concentration factor was calculated as being equal to 20.4; Limit of detection (LD) 7,86 µg L⁻¹, Limit of quantification (LQ) 26,20 µg L⁻¹, precision (DPR) 0,11, linear range between 26,20 - 2000 µg L⁻¹.

The accuracy of the method was tested through the analysis of the certified water reference material (APS - 1071). The recovery tests were carried out on samples of cashew, pineapple, orange and guava juices, and the values found were ranged from 100,72 to 109,7%.

The method developed was satisfactory for pre-concentration of Cd (II) ions, for the simplicity, efficiency, low cost. Also, the used adsorbent can be easily found in nature and it can be reused.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da adsorção física versus Quimiossorção.	12
Tabela 2: Valores de Kf e a capacidade de adsorção.	17
Tabela 3: Maiores produtores de café do Brasil.	22
Tabela 4: Estudos utilizando palha do café.	26
Tabela 5: Descrição dos materiais após o tratamento.	30
Tabela 6: Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 24 aplicado ao sistema de pré-concentração.	39
Tabela 7: Matriz de Doehlert para otimização do volume do eluente e vazão de pré-concentração.	40
Tabela 8: Concentração de Cd(II) às concentrações dos íons interferentes.	41
Tabela 9: Composição percentual dos elementos majoritários presentes em adsorventes naturais.	48
Tabela 10: Teores dos elementos inorgânicos presentes em amostras do material adsorvente palha do café tanto in natura quanto adsorvida com Cd(II). *N.D.=não detectado.	51
Tabela 11: Constantes de adsorção de Cd(II) utilizando palha do café seca in natura como adsorvente.	58
Tabela 12: Composição entre diferentes adsorventes para Cd(II).	
Tabela 13: Parâmetros cinéticos para remoção do Cd(II) 5 mg L ⁻¹ sobre a palha do café seca in natura.	62
Tabela 14: Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na pré-concentração de Cd(II) no sistema em fluxo.	64
Tabela 15: Matriz para otimização do volume do eluente e vazão de pré-concentração.	66
Tabela 16: Condições otimizadas de pré-concentração de Cd(II) em um sistema em fluxo.	67
Tabela 17: Dados da superfície de resposta - ANOVA.	68
Tabela 18: Proporções entre analito/interferente e fatores de interferência.	69
Tabela 19: Resultados dos testes de homogeneidade da coluna empacotada com palha do café seca in natura.	71
Tabela 20: Figuras de mérito do método de pré-concentração de Cd(II).	73
Tabela 21: Testes de recuperação de Cd(II) em amostras de sucos.	74
Tabela 22: Análise do material certificado.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resíduos contendo íons metálicos produzidos nos países desenvolvidos.	7
Figura 2: Metal Cádmiu. Disponível: <>acesso em 24 de abril de 2016.	9
Figura 3: Isotermas de adsorção. Fonte: MCCABE, 1993.....	13
Figura 4: Classificação das isotermas de adsorção (GILES)	14
Figura 5: Composição do grão de café. Fonte: http://www.pedecafe.com	23
Figura 6: Palha do café. Fonte: http://www.pedecafe.com	24
Figura 7: Sistema FIA (a) e sistema de detecção (b)	29
Figura 8: Mini-colunas utilizada no sistema FIA.	36
Figura 9: Diagrama representativo do sistema em fluxo das etapas de pré-concentração: (a) pré-concentração, (b) eluição, C mini-coluna empacotada com palha do café seca; L alça do eluente.	37
Figura 10: Avaliação da porcentagem de adsorção do íon Cu(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3)..	44
Figura 11: Avaliação da porcentagem de adsorção do Cr(III) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3)..	45
Figura 12: Avaliação da porcentagem de adsorção do Pb(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3)..	45
Figura 13: Avaliação da porcentagem de adsorção Cd(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3).....	45
Figura 14: Variação pH(pcz) a partir da palha do café seca in natura.....	47
Figura 15: Espectros da palha do café seca in natura.	49
Figura 16: Difratoograma de raios-X da palha do café seca in natura.	52
Figura 17: Avaliação da adsorção da espécie Cd(II) em função da variação do pH (n=3).....	52
Figura 18: Gráfico da especiação de Cádmiu em função do pH (PAGANINI, 2007).	55
Figura 19: Efeito da variação do tempo de agitação em função da adsorção dos íons Cd(II), utilizando a palha do café seca in natura como adsorvente. CONDIÇÕES: m=200mg, volume=10,0mL, [Cd(II)]=5mg L ⁻¹ , pH=8, (n=3).....	56
Figura 20: (A) Isoterma de adsorção de íons Cd(II) utilizando palha do café seca in natura como biosorvente (n=3) e (B) Isoterma classe, GREGG e SING (1967).	57
Figura 21: Linearização das isotermas de adsorção de Cd(II) aplicadas aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) (n=3).....	58

Figura 22: Efeito do tempo de agitação na remoção de Cd(II), $C_0=5\text{mg L}^{-1}$, 160rpm, pH=8, sob temperatura ambiente, (n=3).....	61
Figura 23: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Cd(II).....	65
Figura 24: Superfície de resposta par Matriz de Doehlert.	67
Figura 25: Gráfico do Valor Residual da Matriz de Doehlert.	68
Figura 26: Estabilidade da Palha do café seca in natura frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução de $500\ \mu\text{g L}^{-1}$ (n=3).....	72

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Contaminação por íons metálicos	6
2.2. Consumo de Sucos de Frutas	7
2.3. Cádmio	9
2.4. Adsorção	10
2.5. Isotermas de adsorção	12
2.5.1. Isotermas de Langmuir.....	14
2.5.2. Isotermas de Freundlich.....	16
2.6. Cinética de adsorção.....	17
2.6.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	18
2.6.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	18
2.6.3. Modelo Cinético de Elovich	19
2.6.4. Difusão intrapartícula	19
2.7. Adsorventes Naturais	20
2.8. Café.....	22
2.9. Palha do Café.....	24
3. OBJETIVOS	277
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	288
4.1. Padrões, reagentes e amostras	28
4.2. Instrumentação.....	28
4.3. Preparação do material adsorvente - palha do café	29
4.3.1. Preparo do adsorvente.....	29
4.3.2. Avaliação do potencial de adsorção da palha do café por íons metálicos.....	30
4.4. Caracterização da palha de café seca in natura	30
4.4.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	31
4.4.2. Análise Elementar (CHN)	31
4.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho	31
4.4.4. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	31
4.4.5. Difração de raios-X.....	32
4.5. Estudos de adsorção.....	32
4.5.1. Estudo das variáveis na capacidade de adsorção	333
4.5.2. Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cádmio.....	33

4.5.3. Avaliação do tempo de agitação	33
4.5.4. Construção das isotermas de adsorção	344
4.5.5. Cinética de Adsorção	344
5. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO	36
5.1. Preparação da mini-coluna.....	36
5.2. Sistema de extração em fluxo	36
5.3. Otimização das variáveis.....	38
5.3.1. Planejamento e superfície de resposta.....	38
5.4. Interferentes	40
5.5. Estabilidade e homogeneidade da coluna preenchida com palha do café seca	41
5.6. Figuras de Mérito.....	41
5.7. Testes de recuperação.....	422
5.8. Análise de material certificado.....	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	444
6.1. Avaliação do potencial adsorvente da palha do café.....	444
6.2. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	47
6.3. Análise elementar.....	488
6.4. Análises espectrométricas na região do infravermelho	49
6.5. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	50
6.6. Difração de raios-X.....	51
6.7. Avaliação do pH	53
6.8. Tempo de Agitação	55
6.9. Isotermas de adsorção	56
6.10. Cinética de Adsorção	60
6.11. Otimização das variáveis para o sistema de análise em fluxo	633
6.11.1. Planejamento e superfície de resposta	633
6.12. Interferentes	68
6.13. Estabilidade e homogeneidade da coluna preenchida com palha do café seca.....	71
6.14. Figuras de Mérito.....	72
6.15. Testes de recuperação.....	73
6.16. Análise do material certificado.....	74
7. CONCLUSÃO.....	75
8. REFERENCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

Uma dieta rica em sucos de frutas pode ser considerada uma importante fonte nutricional, por apresentar em sua composição carboidratos, proteínas, vitaminas, pectinas, cumarinas, antioxidantes, flavonoides, macroelementos, dentre outros. Devido à presença desses fotoquímicos funcionais e bioativos, os sucos de frutas, tornaram-se bebidas bastante consumidas, atraindo consumidores de diferentes faixas etárias no mundo (MADEJA, et al., 2014).

Entretanto, essa composição pode ser uma fonte em potencial de elementos tóxicos, alguns deles apresentando efeito acumulativo no organismo humano, podendo causar sérios riscos para a saúde (ACKAH, et al., 2014).

De acordo com ACKAN (2014), a presença de metais pesados em frutos e seus sucos, tem sido relatada em vários estudos nos países como, Polônia, Romênia, Gana, Nigéria, dentre outras nações. Como resultado desses estudos, foi notado a presença de íons de Ferro, Cobalto, Cromo e Cádmio, que em excesso são altamente tóxicos para a saúde. Mesmo quando encontrados em baixas concentrações nos sucos de frutas, esses e outros íons, podem causar efeitos tóxicos relevantes quando o volume de bebida ingerida for considerado alto.

A qualidade dos frutos e conseqüentemente dos sucos, reduz através do aumento da concentração de compostos tóxicos, poluentes ambientais como, pesticidas e fungicidas. Após a colheita, vários fatores podem contribuir nas variações dos níveis desses íons como, as condições de armazenamento, métodos de processamento, procedimentos de extração, dentre outros.

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer apontou o Cd como um carcinógeno humano, sendo absorvido pelo organismo principalmente através da ingestão de alimentos e pelo tabagismo (TORMEN, et al., 2001).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), Agência Internacional da Energia Atômica (AIEA) definiram a essencialidade de um oligoelemento ou elemento traço, da seguinte maneira: “Um elemento é considerado essencial para o organismo quando a exposição estiver abaixo de um certo limite e resultar consistentemente na deficiência de uma função fisiológica importante, ou quando o elemento for parte integrante de uma estrutura orgânica desempenhando uma função vital no organismo” (WHO, 1995). Diante desse caso, uma concentração menor que a ideal,

pode desencadear um desempenho anormal no organismo, desenvolvendo anormalidades estruturais e fisiológicas, enquanto que se for encontrado com concentração maior, pode apresentar efeitos nocivos no organismo, sendo até mesmo letal (COELHO, et al., 2015).

Nos últimos tempos, a análise direta dos íons metálicos, contaminantes e metais traço presentes em amostras ambientais e alimentares é considerada difícil através de técnicas analíticas simples e de baixo custo, como espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). No entanto, a determinação direta de íons metálicos e metais traço pela técnica (FAAS), torna-se limitada não apenas pela sensibilidade, mas também pelos interferentes presentes na matriz. Para superar essas dificuldades, deve ser desenvolvido um procedimento de pré-concentração dos oligoelementos a partir da matriz com o objetivo de melhorar o limite de detecção e a seletividade (MARAHÉL, et al., 2010).

As técnicas mais comuns para pré-concentração de íons metálicos incluem a co-precipitação, extração líquido-líquido, extração em nuvem, e a extração em fase sólida (MARAHÉL, et al., 2010). A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica universal, que apresenta uma série de vantagens como simplicidade, alto fator de enriquecimento, remoção de interferências e custo mínimo, por limitar o uso de solventes orgânicos que são frequentemente tóxicos e caros, podendo causar contaminação. Apresenta ainda a possibilidade de combinação com diferentes técnicas, associada a sistemas de análise por injeção em fluxo (TOKALIOGLU, et al., 2010).

Os procedimentos de extração em fase sólida baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode aumentar o custo do processo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, como os denominados biossorventes, os quais são adsorventes eficientes e de baixo custo (TARLEY & ARRUDA, 2004).

A adsorção utilizando adsorventes naturais é o processo de adsorção através de sítios químicos e funcionais, que possuem a capacidade de concentrar e imobilizar íons metálicos e compostos orgânicos (VOLESKY, 2001), podendo ser de origem animal, vegetal ou mineral.

Vários materiais adsorventes, como sílica modificada, carvão ativado e resinas de troca iônica, têm sido usados para pré-concentração de metais traços (TARLEY, et al., 2009). Todos os materiais usados na pré-concentração, devem

apresentar entre outras características, baixo custo e altos fatores de enriquecimento, com objetivo de permitir a determinação de íons metálicos que se encontram em baixas concentrações. Com base nesse fato, os adsorventes naturais estão recebendo atenção especial na etapa de pré-concentração (PEREIRA, et al., 2004).

Os subprodutos agrícolas, classificados de adsorventes naturais, como bagaço da cana, pele de cebola, cascas de amendoim, espigas de milho, cascas de arroz, bucha vegetal, dentre outros, tem sido usados com o intuito de adsorver íons metálicos devido à presença de grupos funcionais presentes nas estruturas de polissacarídeos, proteínas, lignina, celulose e hemicelulose (TARLEY, et al., 2009).

Dentre vários estudos realizados, TARLEY e seus colaboradores (2009), desenvolveram uma pesquisa usando a casca de arroz como adsorvente com o objetivo de pré-concentrar Cd(II), alcançando um limite de detecção de $14,1 \mu\text{g L}^{-1}$. PEREIRA e colaboradores (2004) usaram substâncias húmicas na pré-concentração de Cd(II), com resultados satisfatórios.

Sendo assim, a escolha de um material adsorvente alternativo não se baseia apenas em sua capacidade de adsorção, mas também pelo seu baixo custo, sua facilidade de obtenção e abundância na natureza. Dessa forma, o presente trabalho visa propor a palha do café, como adsorvente alternativo para íons metálicos, por apresentar várias características favoráveis e possuir poucos relatos na literatura sobre o assunto.

O Brasil é atualmente, o maior produtor mundial de café (ABIC, 2016). Diante da alta produtividade, é natural a geração de uma quantidade elevada de resíduos oriundos dessa cadeia produtiva. Estudos mostram que na década de 90, a indústria de café no Brasil produzia anualmente cerca de 21 milhões de toneladas de cascas, 310 mil toneladas de borra esgotada e 561 mil toneladas de dióxido de carbono (LIMA, et al., 2010).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Contaminação por íons metálicos

A poluição por íons metálicos é provocada através das atividades antropogênicas, englobando o uso de pesticidas, fertilizantes, mineração, operações metalúrgicas, queima de combustíveis fósseis, produção de cimento, galvanoplastia, curtimento de couro, fabricação de plásticos, baterias de Ni-Cd, tintas, pigmentos, dispositivos fotovoltaicos, dentre outros (NANCHARIAH, et al., 2014).

Os íons metálicos são considerados contaminantes de alta gravidade, devido a sua toxicidade, persistência e bioacumulação. A maioria desses íons, não são degradados quimicamente nem biologicamente, permanecendo no ambiente por longos períodos, podendo entrar na cadeia alimentar (SHREADAH, et al., 2015). Portanto, a cadeia alimentar acaba tornando-se a principal porta de entrada para as substâncias contaminadas por íons metálicos, desenvolvendo no ser humano várias doenças (BURGER, et al., 2002).

Embora, muitos íons metálicos sejam considerados essenciais para o metabolismo de organismos vivos, estes podem causar toxidade crônica, chegando a desenvolver doenças graves, quando se encontram em altas concentrações. Devido aos potenciais efeitos tóxicos e carcinogênicos, alguns estão incluídos na lista de contaminantes prioritários como, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Ti e Zn (NANCHARIAH, et al., 2014).

Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel apresentam alto poder de contaminação, e com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que servem de fontes de abastecimento para a população. Assim, várias doenças podem ser provocadas pela contaminação causada por esses metais, como: dores de cabeça, osteoporose, insônia, irritabilidade, infertilidade, depressão, perda de memória, fadiga crônica, dermatite alérgica, dores musculares e articulares, entre outras (SALGADO, 2003).

Segundo CÍCERO (1997), a produção de resíduos com metais tóxicos teve um aumento considerável nos últimos anos, e as estimativas para emissão global de metais tóxicos no solo, relativas à fase primária, mostram o cádmio com maior crescimento, devido ao seu intenso uso na indústria nos últimos 30 anos. É um elemento adicionado no solo através de restos de metais fundidos com zinco, ao qual se encontra associado na natureza, bem como através de resíduos de pneus,

óleos combustíveis e lubrificantes, lodos de esgoto, lixo urbano e fertilizantes fosfatados (RAIJ, 1991).

Aproximadamente 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são formados por íons metálicos. As quantidades de rejeitos produzidos nesses países são apresentadas na Figura 1.

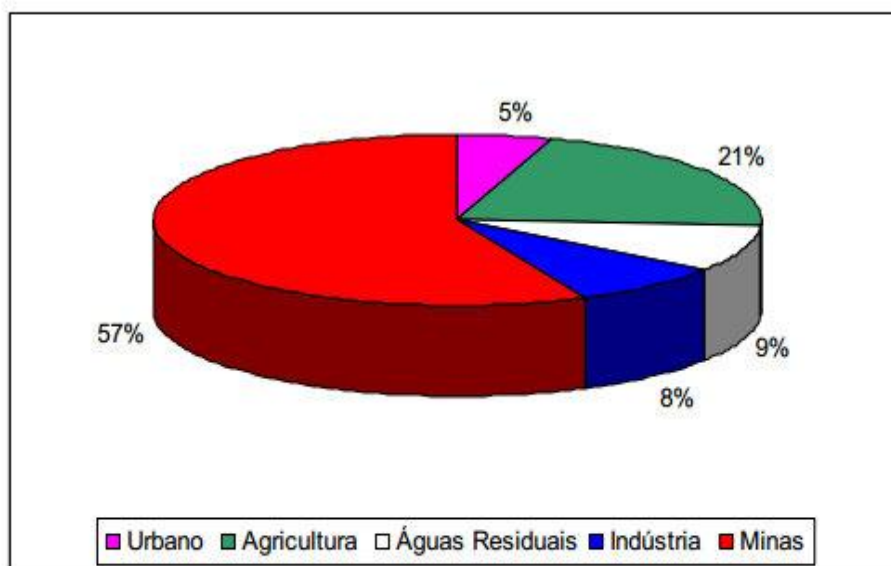


Figura 1: Resíduos contendo íons metálicos produzidos nos países desenvolvidos.

Fonte: (Miliarum, 2008)

Assim, no dia a dia e de forma involuntária temos contato com diversos íons metálicos. Na alimentação eles podem estar presentes, por exemplo, nas plantas, sendo oriundos de água contaminada, uso de fertilizantes nas lavouras, inseticidas, agrotóxicos, lodos de tratamento de esgoto industrial e urbano, processos de compostagem de lixo oriundos de diferentes tipos de resíduos industriais como descarte de embalagens, baterias e similares (SOARES, 2004).

2.2 – Consumo de Sucos de Frutas

O suco de fruta é a bebida não fermentada e não diluída, obtido da parte comestível da fruta, através de processo tecnológico adequado (PINHEIRO, 2006). O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, com colheita em torno de 40 milhões de toneladas por ano, participando somente com 2% do comércio global do setor, o que demonstra um forte consumo interno, (ANUARIO BRASILEIRO FRUTICULTURA, 2010).

Nesse sentido, o mercado brasileiro de sucos industrializados está em plena expansão, seguindo a tendência mundial do consumo de bebidas saborosas, por serem apontadas como refrescantes, saciam a sede e por agregarem vantagens nutricionais, o que contribui para uma boa aceitação no mercado (FERREIRA, et al., 2013).

Esse crescimento está associado às crescentes vantagens que a ciência tem atribuído para esses alimentos, devido principalmente ao baixo nível de calorias, e altas concentrações de vitaminas, fibras e sais minerais propiciando uma dieta eficaz em termos de nutrientes.

Destacam-se pelo seu sabor e valor nutricional, no entanto sua preparação a partir de frutas *in natura* tornou-se inconveniente ao ritmo de vida acelerado da população. Diante desse fato, o consumidor tem demonstrado interesse em ingerir produtos industrializados, o que impulsionou o surgimento de diversas marcas comerciais de sucos de variadas frutas que atualmente são comercializados no mercado, conquistando um espaço cada vez maior nas prateleiras dos supermercados, prontos para o consumo (LIMA, et al., 2000), disponível em embalagens Tetra Pack, garrafas PET, latas e embalagens de vidro (FROES, et al., 2009).

No entanto, os sucos, podem ser uma fonte em potencial de elementos tóxicos, sendo que alguns apresentam efeitos acumulativos no organismo, mesmo presentes em baixas concentrações, o que justifica o controle da composição mineral (DEHELEAN, et al., 2013).

A presença de metais traço nos sucos de frutas pode ser influenciada pela natureza do fruto (matéria prima), composição mineral, pH do solo, pela composição da água usada na irrigação, processo no preparo, condições climáticas, práticas agrícolas, quantidade de fertilizantes, emissões industriais, e higienização inadequada de equipamentos e utensílios, dentre outros (MADEJA, et al., 2014). Destaca-se também a embalagem como importante fator de contribuição para a qualidade do suco industrializado, que tem como função proteger o produto para o transporte, bem como evitar contaminações externas (FREITAS, et al., 2006).

2.3 - Cádmio

O Cádmio é um Elemento químico relativamente raro, de símbolo Cd, número atômico 48 e massa atômica 112,41. Na natureza, é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 ppm. Seu principal mineral fonte é a greenockita (CdS, sulfeto de cádmio) e a maior parte do Cd utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (ALLOWAY,1990). Pode ser encontrado na natureza em dois estados de oxidação (+1 e +2), no entanto, o estado +1 é raro. No estado sólido é insolúvel na água e nos solventes orgânicos usuais. Na presença de ar e umidade sofre oxidação, sendo considerado um metal pesado (SILVA, 2009).

O cádmio apresenta grande aplicabilidade como placa de eletrodo em baterias de níquel-cádmio, utilizado também em pigmentos, estabilizadores de plástico e revestimentos resistentes à corrosão na indústria aeroespacial. Como consequência de todos esses processos, o íon cádmio é liberado para o ar, água, sedimentos, solos e biota. A sua deposição resulta na poluição de áreas próximas, desencadeando risco para saúde humana (MARTINKOVÁ, et al., 2016).

É encontrado também em fungicidas, no processo de tratamento da borracha, produção de pigmentos, na indústria de galvanoplastia dando brilho e resistência à corrosão aos objetos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). Apresenta geralmente como mineral combinado com outros elementos, como oxigênio, cloro e enxofre. E é geralmente obtido durante a produção de outros metais (zinco, cobre e chumbo) e oxida-se com facilidade (PINO, 2005).



Figura 2: Metal Cádmio. Disponível: <>acesso em 24 de abril de 2016.

O elemento cádmio e seus compostos podem ser considerados carcinogênicos, por desenvolver vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose e doenças crônicas em idosos. Seu potencial tóxico ficou evidente com o crescente desenvolvimento industrial no início no século XX. As atividades mineradoras, contaminaram o rio Jinzu no Japão nessa época, com quantidades mínimas desse metal e outros elementos tóxicos, acarretando sua acumulação em lavouras de arroz. As pessoas das comunidades agrícolas foram acometidas pela doença de Itai-Itai, desenvolvida pela ingestão de arroz contaminado com este metal. A partir desse acontecimento, a intoxicação despertou a atenção com relação ao Cádmio, como um contaminante perigoso (SCHÄFER, et al., 1999).

Segundo CASTRO (2006), o cádmio apresenta grande mobilidade em ambientes aquáticos, e por ser bioacumulativo, entra na cadeia alimentar com facilidade. As principais vias de exposição ao cádmio vem do tabagismo, água, ar e ingestão de alimentos, que podem estar contaminados por fertilizantes agrícolas, esgotos, estrume e deposição atmosférica (FERREIRA, et al., 2007).

Devido à sua lenta excreção e longa meia vida (décadas) em todo organismo humano, o cádmio tornou-se um dos metais mais pesquisados, sendo descrito como um dos elementos mais perigosos para o homem mesmo em baixas concentrações (ALVES, et al., 2010, TARLEY, et al., 2004).

2.4- Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e uma sólida, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo uma tendência de acúmulo de uma substância (adsorvato) sobre a superfície da outra (adsorvente) (MCCABE, et al., 2001).

Adsorventes são, portanto, partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com uma alta capacidade adsortiva, é necessário escolher um adsorvente adequado (RUTHVEN, 1996), que possua capacidade de adsorção suficiente para o fim desejado.

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pelas suas propriedades texturais, sendo a química da superfície de um adsorvente igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de

soluções (YOUSSEF, et al., 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química (CARVALHO, 2013).

Na adsorção, à substância que sofre o processo dá-se o nome de adsorvato e àquela que o promove dá-se o nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície (CURBELO, 2002). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é físico ou químico (HO & MCKAY, 2000).

A adsorção física ou fisiossorção ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. A superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (ADAMSON & GAST, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato), o que faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (MELO, et al., 2000).

A tabela 1 apresenta as características básicas da adsorção física e da adsorção química (ROMANIELO, 1999).

Tabela 1: Características da adsorção física versus Quimiossorção.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de ligação	Forças de Valência secundárias (forças intermoleculares)	Forças de Valência Primária (forças intramoleculares)
Calor de adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Mono ou Multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a temperatura	Decresce com o aumento da temperatura	Complexa
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal aplicação	Sistemas de separação/Determinação de área superficial e distribuição de tamanhos dos poros	Catálise

2.5 - Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do analito que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do analito em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

Segundo MCCABE e colaboradores, (1993), as isotermas se classificam de acordo com as formas de suas curvas. Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido e estão representadas de forma esquemática na Figura 3. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As convexas são desfavoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

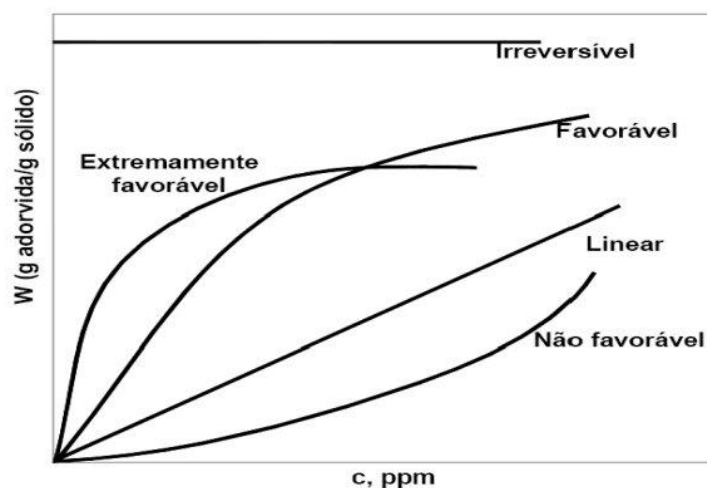


Figura 3: Isotermas de adsorção. Fonte: MCCABE, 1993.

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 (GILES, et al., 1960). Estudiosos como GILES em 1960, FALONE em 2004 e colaboradores, apresentam as isotermas divididas em quatro classes que estão relacionadas com a inclinação das curvas. Estas receberam os nomes de isotermas do tipo S, L, H e C, e são representadas na Figura 4.

- ✓ Isotermas do tipo S (Spherical): possuem inclinação linear e convexa em relação à abcissa, sendo que a adsorção inicial é geralmente baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ocorre uma adsorção associada.
- ✓ Isotermas do tipo L (Langmuir): apresentam inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.
- ✓ Isotermas do tipo H (High affinity): são um caso particular da curva do tipo L, pois a superfície do adsorvente apresenta alta afinidade pelo soluto adsorvido.
- ✓ Isotermas do tipo C (Constant partition): correspondem a uma constante partição do soluto entre a solução e o adsorvente formando uma curva de aspecto linear.

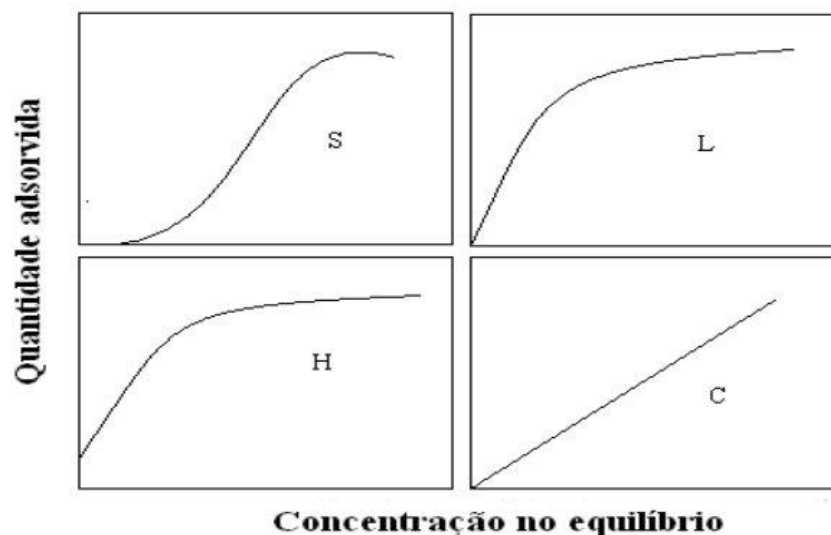


Figura 4: Classificação das isotermas de adsorção (GILES)

Existem vários modelos teóricos na literatura que descrevem o comportamento da concentração do adsorvato na superfície em função da concentração desta espécie no equilíbrio. Os modelos são representados por equações matemáticas que determinam parâmetros de adsorção, como: quantidade máxima adsorvida e constante de adsorção. Dentre os modelos de isotermas apresentados, os mais utilizados são os de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Brunauer-Emmett-Teller (1938), sendo denominados pelos respectivos nomes dos autores. Para os processos de adsorção sólido-líquido os dois primeiros modelos, são os mais utilizados (Volesky, 2003).

2.5.1 - Isotermas de Langmuir

Segundo ORTIZ (2000), Langmuir, considera que o adsorvente apresenta um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e nem entre elas e o meio.

Langmuir propôs em 1918, a primeira equação matemática com o objetivo de explicar as observações experimentais em relação as isotermas de adsorção. É um dos modelos mais simples e corresponde a um tipo de adsorção em

monocamada, apresentando como características básicas (ALBUQUERQUE, 2002 e ARAÚJO, 2009):

- ✓ A superfície do sólido é constituída por um número definido de sítios de adsorção nos quais as moléculas adsorvem;
- ✓ Cada sítio tem a capacidade de adsorver somente uma molécula;
- ✓ Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;
- ✓ Não apresentam interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo proposto por Langmuir apresenta a seguinte fórmula geral:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_f}{1 + b C_f} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

Q_e é a quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

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

b é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção.

C_f é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio (mg g^{-1}).

Os dois fatores da isoterma de Langmuir b e Q_{\max} contemplam a natureza do material adsorvente e podem ser usados para verificar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir, Q_{\max} está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b com as forças de interação adsorvente-adsorvato (ARAÚJO, 2009).

A principal característica da isoterma pode ser enunciada pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L). Seu valor corresponde ao grau de adsorção, e é utilizado para analisar se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável, sendo esse fator definido pela equação abaixo, (RAO, et al, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio mais alta do metal (mg g^{-1}) e b é a constante de Langmuir. Associando os valores de R_L apresentados, as isotermas podem ser classificadas em: $R_L > 1$ -(Desfavorável), $R_L = 1$ -(Linear) e $0 < R_L < 1$ -(Irreversível) (RAO, et al, 2006).

2.5.2 - Isotermas de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou uma equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Foi introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, permitindo uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um método válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorvato, considerando a existência de uma estrutura de multicamadas (MEZZARI, 2002, KALAVATH, et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsortivas. Teoricamente é possível analisar a isoterma em termos de adsorção em superfícies heterogêneas, sendo bem aplicado aos dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

O modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução (concentração no equilíbrio)

A isoterma de Freundlich considera que a sorção pode ser expressa pela equação:

$$Q_e = K_f C_f^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

K_f é um indicador da capacidade de adsorção de material (mg g^{-1}).

n representa a eficiência do processo de adsorção.

C_f é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio (mg g^{-1}).

Aplicando logaritmos em ambos os lados da equação obtém a forma linearizada, representada a seguir:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_f \quad (\text{Equação 4})$$

A representação gráfica de $\log Q_e$ em função de $\log C_f$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e a interseção com o eixo $\log Q_e$ igual a $\log k_f$. A constante $1/n$ tem valor entre 0 – 1 e está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próxima do zero, mais heterogênea será a superfície. A constante k_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente,

quanto maior o seu valor, maior será a capacidade de adsorção. A tabela 2 mostra a relação entre k_f e a capacidade de adsorção (FALONE & VIEIRA, 2004).

A constante k_f (mg g^{-1} - capacidade de adsorção) indica a extensão da adsorção e a constante n (intensidade de adsorção) o grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. Enquanto valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável (PROPINO, 2009), os valores de k_f também possibilitam uma escala de classificação da capacidade adsorptiva do adsorvente. A classificação dos valores de k_f está representada na Tabela 2:

Tabela 2: Valores de K_f e a capacidade de adsorção.

Valor de k_f (mg g^{-1})	Adsorção
0 – 24	Pequena adsorção
25 – 49	Média adsorção
50 – 149	Grande adsorção
150	Elevada adsorção

2.6 - Cinética de adsorção

A cinética química é o ramo da Química que estuda as velocidades e os mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a dimensão da rapidez com que se formam os produtos e se consome os reagentes. (RUSSELL, 1994).

Segundo Soares (1988) o processo de adsorção acontece em etapas, sendo elas:

- ✓ O transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente;
- ✓ A difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente;
- ✓ A adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

Segundo o autor, a primeira etapa pode ser atingida pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão do adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, principalmente no caso dos adsorventes microporosos.

A cinética de adsorção seria mais rápida no início, devido à adsorção se processar principalmente na superfície externa do adsorvente. À medida que a adsorção vai ficando mais lenta o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, e o transporte é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de

sorção. Se o adsorvente apresentar baixa microporosidade, torna impossível o acesso das moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com volume muito grande de microporos (BARROS, 2001).

Cada modelo da cinética de adsorção apresenta suas próprias limitações que são derivadas de sua peculiaridade experimental e/ou suposições teóricas. Dos diversos tipos de modelos, os mais utilizados nos sistemas adsorvente-adsorvato são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo cinético de Elovich e a difusão intrapartícula (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008).

2.6.1 - Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem proposta por LAGERGREN (1898), assume que a biossorção de uma espécie ocorre em um único centro ativo da superfície do biossorvente e que todos os sítios ativos têm igual afinidade com o analito.

O modelo de pseudo-primeira ordem é calculado com base na equação:

$$\text{Log}_{10} (Q_e - Q) = \text{log}_{10} Q_e - k_1 / 2,303 t \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

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

2.6.2 - Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO & MCKAY, 1999). Pode ser expressa na forma linearizada pela equação:

$$t/Q = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Q_e e Q representam as quantidades do soluto adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo $t(\text{min})$, respectivamente.

A partir da reta do gráfico de $t/Q \times t$, os valores das constantes k_2 e Q_e podem ser calculados. A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$), para t_0 , como apresenta a seguir: $h=k_2Q_e^2$

2.6.3- Modelo Cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, de acordo com HO e MCKAY (1999), este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG, et al., 2003). O modelo cinético de Elovich pode ser apresentado pela seguinte equação:

$$Q_e = A + B \ln t \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

A é uma constante, sendo A correspondente a velocidade de quimiossorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

B é uma constante que indica o número de sítios adequados para a adsorção que está relacionada com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (g mg^{-1}) (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.6.4 - Difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos processos cinéticos apresentados acima, sendo, portanto, o modelo da difusão intrapartícula empregado. A etapa da difusão intrapartícula caracteriza-se pelo deslocamento das moléculas do fluido nos poros do adsorvente, ocorrendo a penetração do soluto nos espaços capilares do sólido. A etapa de difusão externa pode ser afetada pela concentração do fluido, pois a mesma consiste no movimento

das moléculas do sorvato através da interface, anteriormente à retenção nos sítios superficiais externos. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. Por outro lado, a etapa de adsorção do soluto depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (BORBA, 2006; SOARES, 1998). O modelo da difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser apresentado pela seguinte equação (WEBER e MORRIS, 1963).

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \text{ (Equação 8)}$$

Onde:

Q_e é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}).

t é o tempo de agitação (min).

C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido pela inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico $Q_t \times t^{1/2}$.

2.7 - Adsorventes Naturais

Existe uma variedade de materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para remoção dos resíduos metálicos produzidos, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas, etc) ou inorgânicos (zeólitas, argilas, etc), podendo ser naturais ou sintéticos (AKLIL, et al., 2004).

O termo adsorvente natural é indicado a qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica. São considerados materiais de fácil obtenção, e em alguns casos estão presentes nos subprodutos de processos industriais. Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram desmembrados nas seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais, adsorventes húmicos e lignocelulósicos (ALVES, 2013).

Algas, fungos, leveduras, bactérias dentre outros, são considerados uma classe importante dentre os biossorventes naturais, por possuírem vários sítios de ligação incluindo os grupos fenólicos, aminas, carboxilas, hidroxilas e fosfatos dentre

outros. Em geral, os biossorventes são menos vulneráveis a interferências, tornando-os mais seletivos que as resinas de troca iônica (BAG, et al., 1998 & CANUTO, et al., 2007).

Os adsorventes minerais são basicamente as zeólitas e as argilas, além de subprodutos industriais, tais como a lama vermelha originada da indústria de alumínio.

As zeólitas constituem uma grande família de alumínio-silicatos totalizando cerca de 40 espécies (BABEL; KURNIAWAN, 2003b). As argilas são materiais com características similares às das zeólitas, sendo importantes nos solos. De maneira geral, o termo argila significa um material natural de estrutura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com a água. As estruturas das argilas são compostas basicamente por camadas tetraédricas de silícios e octaédricas de alumínio (AGUIAR, et al., 2002).

Quanto aos adsorventes húmicos, exclusivo o vermicomposto, é produzido pela degradação biológica da matéria orgânica procedente de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas, sendo as mais comuns *Eisenia Foetida* ou *Lumbricus Rubellus* (ALVES, et al., 2008).

Os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Esses materiais possuem a habilidade de adsorver íons metálicos a partir de grupos funcionais, principalmente hidroxilas e carbonilas, que se encontram presentes em macromoléculas (ARAÚJO, 2009).

Vários resíduos agroindustriais entre eles resíduos de café (ORHAN; BUYUKGUNGOR, 1993); cascas de amendoim (JOHNSON, et al., 2002 & HASHEM, et al., 2006); caule de girassol (HASHEM, et al., 2006); folhas de milho (AHALYA, et al., 2003); cascas de laranja e banana (ANNADURAI, et al., 2003); casca de maçã (MARANON; SASTRE, 1991) e cascas de arroz (TARLEY, et al., 2004), bagaço da cana de açúcar (YAMAMURA, et al., 2005), resíduos de laranja (PÉREZ-MARÍN, et al., 2007), palha de sorgo (GARCIA-REYES, 2010), sabugo de milho quimicamente modificado (TANA, et al., 2010); casca de mandioca (SCHWANTES et al., 2013) foram investigados, como adsorventes naturais para adsorção de íons metálicos. Desta forma, a palha do café

por se tratar de um resíduo de processo agroindustrial, se enquadra dentro do conceito de adsorventes naturais, podendo ser utilizadas em processos adsorptivos.

2.8 - Café

O café chegou à Arábia nos séculos XIII e XIV, com a invasão etíope, no Yêmen. Anteriormente, já era utilizado na Etiópia, considerada a pátria do café, onde ficaram conhecidas diversas lendas a respeito de seus efeitos estimulantes, estando ainda presente em estado silvestre nas florestas da região (ABIC).

No Brasil, o café chegou em meados do século XVIII, trazido da Guiana Francesa pelo Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta, chegando primeiro no Pará e Estados vizinhos. Em 1825, chegou a Minas Gerais, sendo que em 1840 o Brasil atingiu a liderança do mercado cafeeiro mundial (ABIC).

O café pertence à família *Rubiaceae* e ao gênero *Coffea*. Existem descritas aproximadamente 100 espécies do gênero *Coffea*, mas são cultivadas somente a *Coffea arábica* e a *Coffea canephora*, conhecida como *Robusta* ou como Conilon (ILLY, 2002).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café - ABIC, o consumo de café, está estimado para crescer cerca de 3,5% ao ano nos próximos 10 anos. A previsão é que o país continue como o maior produtor mundial e principal exportador. Em 2014/2015 o Brasil apresentou uma produção de 60 milhões de sacas de café (CONABE, 2016).

Segundo a CONABE (Companhia Nacional de Abastecimento), a produção nacional de café apresenta o estado de Minas Gerais como o campeão de produtividade, seguido pelo estado do Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Paraná e o estado de Rondônia, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Maiores produtores de café do Brasil.

Estado	Percentual
Minas Gerais	52,80%
Espírito Santo	24,21%
São Paulo	9,99%
Bahia	4,30%
Paraná	3,37%

A Figura 5 apresenta o fruto do café, sendo o mesmo, composto pelo Exocarpo (casca, 29%) camada externa que cobre o grão do café, dependendo da espécie pode ser de cor amarelada ou avermelhada. Mesocarpo (Mucilagem, 5%) apresenta aspecto gelatinoso, é composto por água, pectinas, açúcares e ácidos orgânicos, razão pela qual possibilita a deterioração dos grãos do café. Endocarpo (pergaminho, 12%), membrana que reveste o grão. Endosperma (semente do café, 54%), película fina de cor prateada, que apresenta coloração esverdeada depois da secagem (BRESSANI; ESTRADA; JARQUIN, 1972).

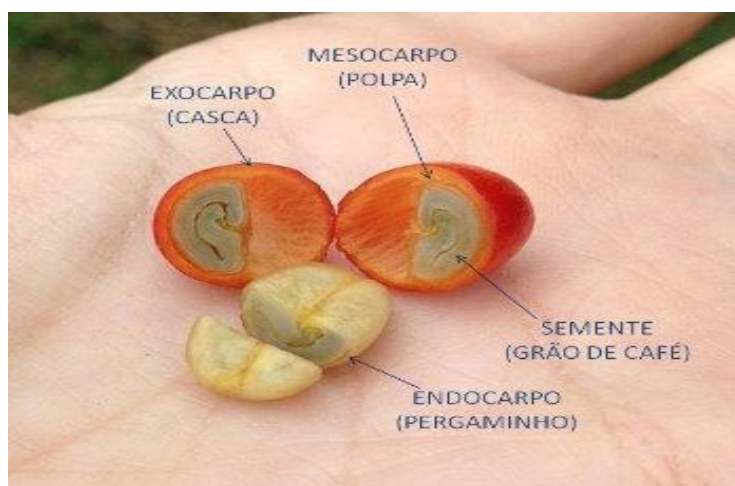


Figura 5: Composição do grão de café. Fonte: <http://www.pedecafe.com>

No país são encontrados dois métodos para o processamento do café: via seca e via úmida, sendo mais utilizado o processamento via seca, onde os frutos são secos em sua forma integral, (café em coco). Já o café processado por via úmida é denominado de café pergaminho. Quando o café já se encontra maduro é feita a colheita mecânica. Os frutos do café são colocados no tanque com água do equipamento denominado despulpador, onde é feita a separação por diferença de densidade. Os frutos do café seco ou “boia”, são separados e transportados para o processo de secagem que pode ser natural, nos terreiros (durante mais ou menos sete dias) ou em secadores artificiais. Quando estes atingem a secagem ideal, passam por debulhadores para retirada da palha que apresenta a composição (casca, polpa e pergaminho). Sendo esse processo denominado, via seca (BORÉM, et al., 2008).

Os frutos do café mais densos ou “maduros” permanecem no despulpador e passam por uma prensa onde se encontram as peneiras, que retiram a casca e a

polpa, permitindo a passagem dos grãos de café com o pergaminho. A palha do café maduro “melosa” é composta pelo exocarpo e por parte do mesocarpo, sendo o resíduo da despolpa úmida dos frutos do café. (LO MONACO, et al., 2005).

2.9 - Palha do Café

A cafeicultura dá origem a um elevado volume de resíduos, particularmente a palha do café, cuja utilização tem sido objeto de vários estudos. A crescente preocupação com os problemas ambientais tem direcionado a um aumento do interesse sobre a destinação desses resíduos gerados pelo processamento agroindustrial do café (VILELA, et al., 2001). A palha do café é o subproduto do beneficiamento do café em coco (composta pela mucilagem e casca) altamente disponível em algumas regiões do Brasil. Representa cerca de 40% do fruto maduro sendo este material retornado às lavouras como adubo orgânico. Nos casos em que ele não é utilizado como adubo, vem produzindo grandes volumes de resíduos, geralmente lançados de maneira indevida no meio ambiente, causando prejuízo (OLIVEIRA, 1999).

A palha do café ilustrada na Figura 6 foi escolhida como bioadsorvente neste trabalho, uma vez o Brasil é o maior produtor mundial de café, com uma safra de 60 milhões de sacas colhidas no ano de 2015, em uma área de 2,4 milhões de hectares, gerando por ano várias toneladas de resíduos que são desperdiçados e queimados nas lavouras (CARVALHO, 1992).



Figura 6: Palha do café. Fonte:<http://www.pedecafe.com>

Existem dois tipos de palha do café resultantes do tipo de fruto colhido na lavoura e do processamento, a palha do café seca e a palha do café melosa. A palha do café melosa tem como peculiaridade em relação à palha do café seca a

ausência de um componente fibroso, o pergaminho (pois este adere ao grão de café) (OLIVEIRA, 2001).

Já a Palha do café seca é composta de pele seca externa, polpa e do pergaminho, provavelmente os principais resíduos da manipulação e processamento do café. Para cada tonelada de grãos do café produzidos, aproximadamente uma tonelada de palhas são geradas durante o processamento a seco, enquanto que para o processamento úmido e semi-úmido esta quantidade de resíduos passa para 2 toneladas (FONTANALS, 2005). Assim, devido à alta produtividade brasileira de grãos de café, o resíduo é considerado um problema ambiental (SOCCOL, 2002).

Atualmente, a preocupação com os problemas ambientais tem levado a um aumento do interesse sobre a destinação dos resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. Um maior conhecimento da composição destes resíduos, resultantes de trabalhos científicos, possibilita a ampliação da aplicação econômica. (VEGRO; CARVALHO, 1994).

A utilização de resíduos do café conforme GOMES-BRENES e colaboradores (1988) têm sido visto nos países produtores como uma prioridade, tanto por razões ecológicas como por razões econômicas e sociais, e esforços tem sido realizados para reciclá-los, através da elaboração de compostagens, produção de fertilizantes orgânicos, biogás e utilização na alimentação animal, como fonte de energia (PULGARIN, et al., 1991).

A possibilidade de utilizar resíduos agrícolas como bioissorventes para a remoção de íons metálicos de sistemas aquosos parece bastante apropriado. Desta forma, os resíduos processados do café são potenciais candidatos para uso como bioissorventes, uma vez que nos principais países produtores de café, como o Brasil, este tipo de resíduo satisfaz os critérios, por serem produzidos em grande escala (FEIZI & JALALI, 2015), ser renovável, não poluente, altamente poroso, além de apresentar em sua composição hemicelulose (31,51%), celulose (43,805%) e lignina (24,35%) (SILVA, 2012).

Estudos realizados têm mostrado que resíduos agrícolas, tais como a casca de arroz, as fibras de palha de milho e a palha de café podem ser transformadas em adsorventes com potencial significativo, para serem usados no tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos e/ou óleos e graxas (GORGULHO, 2007).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para avaliar o potencial de utilização de subprodutos agrícolas. Mas especificamente, a palha do café tem sido estudada com o objetivo de agregar valores aos resíduos produzidos, transformando-os em material alternativo evitando dessa forma o acúmulo no meio ambiente (VEGRO & CARVALHO, 1994). A Tabela 4 apresenta trabalhos utilizando a palha do café, os quais enfatizam o uso deste material em potencial.

Tabela 4: Estudos utilizando palha do café.

Título	Referencia
Cinética de adsorção de íons de chumbo e zinco por resíduos de café.	Wu, 2014.
Aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos.	FERREIRA, 2014
Remoção de cobre a partir de sistemas aquosos com resíduos de café como materiais de baixo custo.	KYZAS, 2013.
Resíduos de café comercial como materiais para adsorção de metais pesados em soluções aquosas.	KYZAS, 2012.
Efeito da casca do café (<i>coffea arábica</i> , l.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria.	FILHO, 2000.
Cascas do café não tratadas, como biossorventes para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas.	OLIVEIRA, 2008.
Estudo da casca/palha do café como adsorvente natural para remoção de corante têxtil.	RAYMUNDO, 2008.

Para o material em estudo, ainda que bastante investigado, não foi reportado na literatura nenhuma publicação até o presente momento, empregando a palha do café seca no desenvolvimento de um método visando a extração e/ou pré-concentração de Cádmiio em amostras de interesse alimentício.

3. OBJETIVOS

- ✓ Investigar e analisar a estrutura e as propriedades presentes na palha do café, visando o reaproveitamento desse resíduo agrícola como possível adsorvente alternativo.
- ✓ Caracterizar a palha do café por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X e ponto de carga zero.
- ✓ Avaliar a capacidade adsorptiva da palha do café na remoção dos íons metálicos: Cobre, Cádmio, Crômio e Chumbo.
- ✓ Analisar o sistema de adsorção através da construção de isotermas de adsorção, bem como avaliar o comportamento cinético do sistema.
- ✓ Otimizar os parâmetros que afetam a adsorção, tais como pH e tempo de contato.
- ✓ Desenvolver um método analítico de pré-concentração de Cd(II) em sistemas de análise por injeção em fluxo utilizando mini-coluna preenchida com a palha do café seca com a finalidade de determinar metais em sucos de frutas.
- ✓ Otimizar as variáveis pertinentes como massa do adsorvente, concentração do eluente, volume do eluente e vazão de pré-concentração que possam influenciar no método proposto.
- ✓ Avaliar as figuras de mérito, bem como a aplicação da metodologia desenvolvida.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Padrões, reagentes e amostras

As soluções utilizadas em todos os experimentos desse trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Gehaka. Todas as soluções dos íons investigados, Cobre, Cádmiu, Crômo e Chumbo, foram obtidas pela diluição apropriada de padrão 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck®). Quando necessário o pH foi ajustado com solução de NaOH 0,1mol L⁻¹ e/ou solução de HNO₃ 0,1mol L⁻¹.

4.2 - Instrumentação

- ✓ Balança Analítica - Modelo ATX 224, SHIMADZU (São Paulo, Brasil).
- ✓ Mesa Agitadora – Mesa Agitadora Orbital TG-141 – Tecnal.
- ✓ Liquidificador doméstico (Black e Decker do Brasil Ltda).
- ✓ Sistema purificador/deionizador de água (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- ✓ Peneiras Tyler (BERTEL – Indústria Metalúrgica Ltda, SP-Brasil).
- ✓ pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- ✓ 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).
- ✓ Analisador elementar (CHN/S 2400 series II, PerkinElmer, EUA).
- ✓ Vidrarias.
- ✓ Bomba peristáltica Micronal B332II (6 canais de tubos Tygon).
- ✓ Injetor comutador de acrílico tipo circular.



(a)



(b)

Figura 7: Sistema FIA (a) e sistema de detecção (b)

4.3 - Preparação do material adsorvente - palha do café

4.3.1 - Preparo do adsorvente

As palhas do café foram coletadas, na Fazenda São João Grande, região do Alto Paranaíba-MG. Com objetivo de avaliar se ocorrem diferenças significativas no potencial adsorptivo do material, inicialmente foram coletadas a palha do café seca e a palha do café melosa. O material foi transportado para o laboratório, lavado várias vezes com água deionizada e seco em estufa à temperatura de 45°C, posteriormente foi triturado no liquidificador e peneirado (Mesh 18) para promover a uniformidade do material.

Os adsorventes (palha do café seca e palha do café melosa) foram inicialmente avaliados em quatro formas: in natura, tratado com ácido nítrico (HNO_3), tratado com hidróxido de sódio (NaOH) e tratado com metanol (CH_3OH), tendo sido os tratamentos realizados da seguinte forma:

Foram preparadas soluções de HNO_3 e NaOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e o CH_3OH foi usado P.A.. Tanto a palha do café seca quanto a palha melosa, foram colocadas separadamente com as soluções descritas acima sob agitação durante 60 minutos,

posteriormente o material foi filtrado, lavado com água deionizada até atingir pH neutro e levado para estufa, a temperatura de 45°C para secagem.

A Tabela 5 apresenta os materiais obtidos, após os tratamentos descritos acima.

Tabela 5: Descrição dos materiais após o tratamento.

Palha de café seca	Palha do café seca in natura	PCSIN
	Palha do café seca tratada com NaOH	PCSOH
	Palha do café seca tratada com HNO ₃	PCSH
	Palha do café seca tratada com CH ₃ OH	PCSM
Palha do café melosa	Palha do café melosa in natura	PCMIN
	Palha do café melosa tratada com NaOH	PCMOH
	Palha do café melosa tratada com HNO ₃	PCMH
	Palha do café melosa tratada com CH ₃ OH	PCMM

4.3.2 - Avaliação do potencial de adsorção da palha do café por íons metálicos

Após o tratamento da palha do café seca e palha do café melosa, foi verificado o potencial de adsorção desses materiais para os seguintes íons metálicos: cobre, cádmio, cromo e chumbo.

Foram preparadas soluções de cada íon metálico de concentração 5 mg L⁻¹. O pH de cada solução foi ajustado para 2, 7 e 9 usando ácido nítrico e hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol L⁻¹.

Para avaliar o potencial adsorativo de cada um dos materiais, 200 mg de cada adsorvente foi colocado sob agitação por 2 horas a 160 rpm com 10 mL de solução de cada íon metálico sob diferentes condições de pH (2, 7 e 9), posteriormente a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Esses experimentos forneceram resultados sobre o material com melhor potencial adsorativo, tendo sido a palha de café seca *in natura* escolhida para os estudos seguintes.

4.4 - Caracterização da palha de café seca in natura

4.4.1 - Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do pH_{PCZ} foi descrita por BALISTRERI, et al., (1998). O procedimento consiste em misturar 50 mg da biomassa com 10 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e com pH básico a partir de diluições de NaOH 1,0 mol L⁻¹, já que ambos os reagentes possuem atividades próxima a sua concentração.

4.4.2 - Análise Elementar (CHN)

A determinação do teor dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio no adsorvente foi realizada em um analisador elementar (CHN/S 2400 series II, PerkinElmer, EUA). As amostras foram pesadas (1,5 – 2,5 mg) em cápsulas de estanho em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados simultaneamente, mediante curva analítica obtida com padrões secos e de alta pureza, com tempo de queima de 600 segundos, entre temperatura de 926-1000 °C e fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada análise obtiveram-se os valores percentuais de C, H e N presentes em cada amostra.

4.4.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

A identificação dos grupos funcionais foi realizada por espectroscopia de infravermelho utilizando um espectrofotômetro de infravermelho associada a transformadas de Fourier (FTIR) - modelo IR Prestige-21. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção 100:1 (KBr: amostra) e irradiadas a uma faixa de radiação variando de 4000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra. Esta técnica permitiu avaliar os principais grupos funcionais observadas na palha do café seco *in natura*.

4.4.4 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O material adsorvente foi submetido a um mapeamento por EDX, antes e após a execução do procedimento de adsorção com o objetivo de avaliar se o íon cádmio havia sido efetivamente adsorvido.

De modo independente ou conjugado as técnicas de Raio-X, EDX e MEV, são capazes de promover identificação imediata e o mapeamento dos elementos químicos presentes no material. Além da identificação, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos presentes no material, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia 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).

4.4.5 - Difração de raios-X

A difração de raios-x é uma técnica utilizada na caracterização de materiais pela reflexão dos planos de uma rede cristalina, pois ao incidir um feixe de raios-x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, formando o fenômeno de difração (ALBERS, et al., 2002). A difração de raios X ocorre Segundo a Lei de Bragg (SUN, 2004).

A possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases cristalinas e amorfas é uma das vantagens da técnica de difração de raios X. Destaca-se também a simplicidade, rapidez do método e confiabilidade dos resultados obtidos (ALBERS, et al., 2002)

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

4.5 - Estudos de adsorção

4.5.1 - Estudo das variáveis na capacidade de adsorção

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

A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento da quantidade de íons Cd(II) (adsorbato) adsorvida.

4.5.2 - Avaliação do efeito do pH na adsorção de íons cádmio

Para a avaliação da influência do pH na adsorção de íons Cd(II) pela palha do café seco *in natura*. Os valores de pH foram investigados variando de 1 a 10, ajustados com soluções de ácido nítrico (HNO₃) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos com concentração de 0,1 mol L⁻¹. 0,2 g do material foram colocados sob agitação mecânica a 160 rpm, durante 60 minutos com 10 mL de soluções de Cd(II) (5 mg L⁻¹) à temperatura ambiente, posteriormente, a mistura foi filtrada e o sobrenadante analisado pelo FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O comprimento de onda utilizado foi 228,8 nm, com comprimento da fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 7,0 mA e chama ar/acetileno.

4.5.3 - Avaliação do tempo de agitação

Com o propósito de determinar o tempo ideal para que o equilíbrio ocorra entre o adsorvente e os íons Cd(II) no processo de adsorção e conhecer os mecanismos que controlam esse processo, foram realizados testes de adsorção em função do tempo de contato.

Na proporção que os sítios de adsorção na superfície se findam, a quantidade adsorvida de íons metálicos passa a ser controlada pela velocidade à qual o adsorbato é transportado do exterior para o interior dos sítios ativos das partículas do adsorvente (SENTHILKUMAR, et al., 2012).

O efeito do tempo de agitação sob a adsorção dos íons Cd(II) na palha do café seca *in natura* foi investigado, sendo o tempo avaliado em minutos: 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180. A massa do adsorvente de 0,2 g foi colocada sob

agitação a 160 rpm, durante os tempos pré-determinados com soluções de Cd(II) com concentração de 5 mg L^{-1} e com pH ajustado para 9,0.

Posteriormente, as misturas foram filtradas e o sobrenadante analisado por FAAS.

4.5.4 - Construção das isotermas de adsorção

Com o objetivo de calcular a capacidade máxima adsortiva (CMA) do adsorvente em estudo pelos íons Cd(II), foram construídas isotermas de adsorção aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.

Neste experimento, 50,0 mg do material adsorvente (palha do café seca in natura) foi colocado em frascos de polietileno a temperatura ambiente, em seguida foram adicionados 20 mL de soluções contendo o íon Cd(II), em concentrações crescentes de 1,0 a 100 mg L^{-1} . Posteriormente foram submetidos a filtração e o sobrenadante foi analisado por FAAS. Os valores de pH e tempo de agitação utilizados para a construção das isotermas, foram determinados em experimentos anteriores com valor 9,0 para pH e 60 minutos respectivamente.

As isotermas foram construídas lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_0) da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação, dividido pela massa do adsorvente em (g) e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,02L).

4.5.5 - Cinética de Adsorção

Os ensaios para verificação do comportamento cinético do íon Cd(II) pela palha do café seco in natura foram efetuados em sistema batelada. Neste estudo, 10 ml da solução contendo íons Cd(II) na concentração de 5 mg L^{-1} foram adicionados a 0,2 g da palha do café seco *in natura* em frascos de polietileno. As misturas foram agitadas a 160 rpm em intervalos de tempo entre 5 a 180 minutos. Após o intervalo de tempo determinado, foi feita a filtração e o sobrenadante levado para determinar

a concentração do íon Cd(II) por FAAS. Os ensaios foram realizados em triplicata, temperatura ambiente de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, todas as soluções com $\text{pH} = 9,0$.

A quantidade de íons Cd(II) adsorvida sobre o adsorvente Q_e (mg g^{-1}) foi calculada conforme a seguinte equação:

$$Q_e = (C_0 - C_f) \cdot m(\text{g})/V_s(\text{L}) \quad \text{(Equação 9)}$$

onde V_s (L) é o volume da solução de íons de cádmio, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução de íons de cádmio, C_f (mg L^{-1}) é a concentração final da solução de íons de cádmio obtida após um tempo t e m (g) é a massa da palha do café seco in natura. Posteriormente, os dados obtidos foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

5. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

5.1 – Preparação da mini-coluna

As colunas usadas no presente trabalho foram confeccionadas com a palha do café *in natura*, que foi triturada em liquidificador de uso doméstico sem tratamento prévio, passadas em peneiras Tyler de diferentes granulometrias para uniformização das partículas. A mini-coluna foi confeccionada utilizando tubos de polietileno ISMATEC (diâmetro interno 2,20 mm e diâmetro externo 3,2 mm), com partículas de tamanho entre 850 μm e 1400 μm , pois foi observado que com partículas de tamanhos menores, ocorria o entumescimento da coluna, o que ocasionava vazamentos nas conexões, impedindo a passagem do fluxo da solução.

As extremidades das mini-colunas usadas foram vedadas com pequenos pedaços de bucha sintética, com a finalidade de evitar a perda do adsorvente pelos canais do sistema de separação. A massa do material adsorvente usado na confecção das mini-colunas após a otimização do sistema foi de 25 mg. A Figura 8 apresenta mini-colunas que foram usadas nos primeiros testes.



Figura 8: Mini-colunas utilizada no sistema FIA.

5.2- Sistema de extração em fluxo

O sistema de pré-concentração em fluxo foi composto por um módulo equipado por uma bomba peristáltica de seis canais Micronal B332II, tubos Tygon® de polietileno para executar o bombeamento das soluções e um injetor confeccionado em acrílico, no qual foi acoplado uma minicoluna de 60 mm x 3 mm preenchida com material adsorvente. Os ensaios do sistema de detecção foram

realizados na forma *off line*. O esquema do sistema FIA utilizado neste trabalho, está representado na Figura 9.

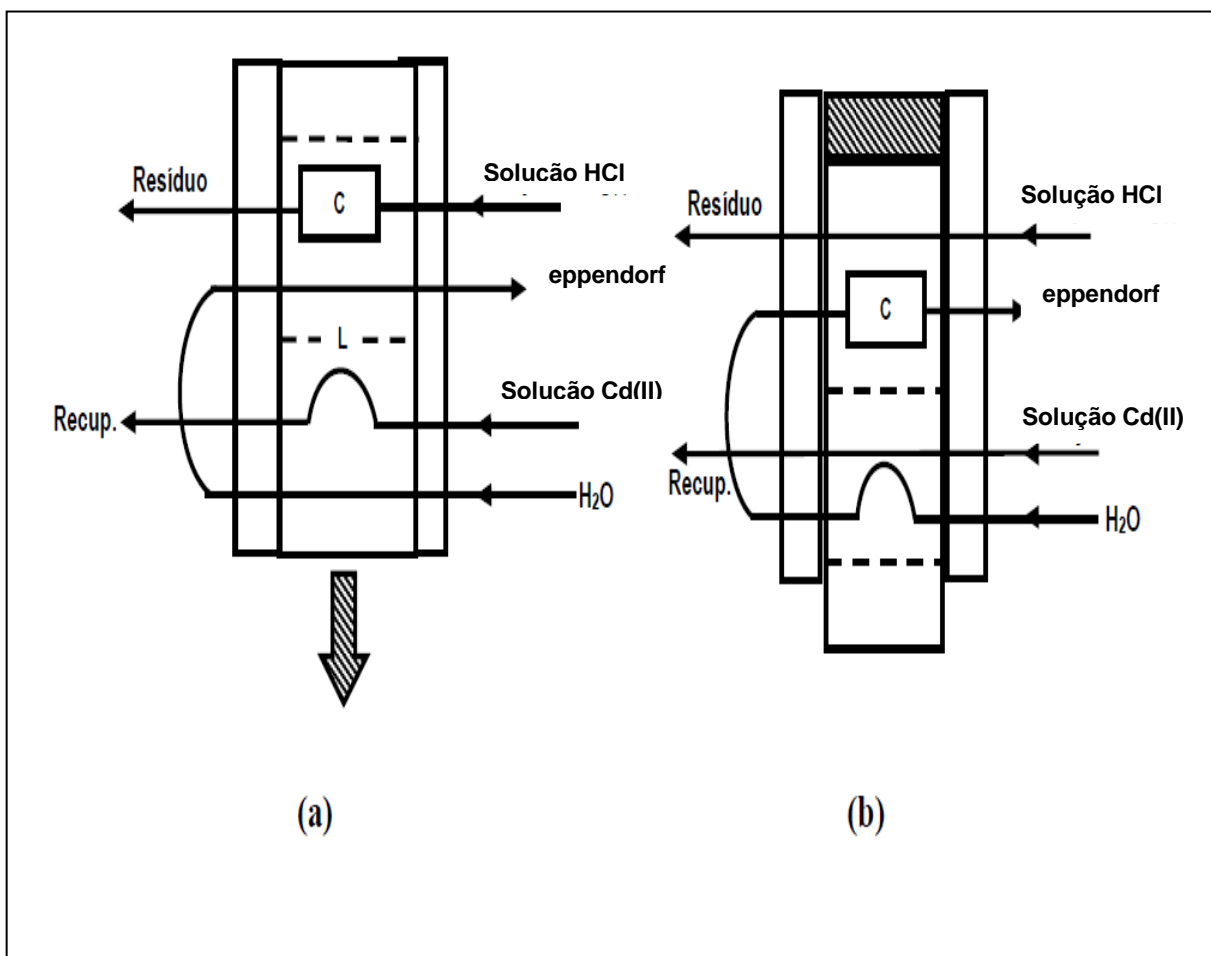


Figura 9: Diagrama representativo do sistema em fluxo das etapas de pré-concentração: (a) pré-concentração, (b) eluição, C mini-coluna empacotada com palha do café seca; L alça do eluente.

Para melhor compreensão do sistema de extração em fluxo, representado na figura acima, o mesmo foi dividido em duas etapas devido à mudança de posição provocada ao impulsionarmos uma alavanca presente no injetor: posições (a) e (b). Na etapa (a), denominada etapa de separação, a solução amostra é impulsionada pela bomba peristáltica que passa através da minicoluna (C), sob vazão controlada, a qual se encontra preenchida com o material adsorvente. Nesta etapa, o íon metálico fica retido no adsorvente e a solução matriz avança para o descarte. O eluente ($\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$) preenche o loop (alça de eluição), sendo o seu volume excedente, recolhido em um frasco para ser reaproveitado, enquanto que a água destilada (solução carregadora) foi diretamente para um recipiente de descarte.

Ao modificar a posição do injetor comutador para posição (b), ou posição de eluição, a linha do eluente passa diretamente para recuperação e o eluente presente no loop é carregado no sentido inverso pela solução carregadora até alcançar a minicoluna, promovendo a dessorção dos íons Cd(II) adsorvidos no material. Neste exato momento forma o denominado eluato (mistura do analito com eluente), essa mistura é recolhida em tubos do tipo eppendorf de 2,0 mL para subsequente análise por FAAS. É imprescindível ressaltar que a eluição é efetuada em sentido contrário ao da pré-concentração, no intuito de reduzir a dispersão do analito através do eluente (TARLEY, 2004). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

5.3- Otimização das variáveis

5.3.1- Planejamento e superfície de resposta

Na atualidade a possibilidade de obtenção de uma quantidade significativa de dados numéricos tem aumentado em vários campos da ciência, incluindo a química analítica. Neste contexto, a utilização de ferramentas estatísticas é de suma importância, especialmente para investigar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema (BIANCHIN, et al., 2008).

O planejamento para um experimento pode ser do tipo multivariado, em que todos os experimentos são realizados antes da análise dos resultados, e do tipo univariado, em que o resultado do experimento anterior determina as condições a serem usadas no experimento seguinte (VALE, et al., 2004). As principais desvantagens da análise univariada é o grande número de ensaios necessários para otimização e a falta de informações acerca das interações entre a variável em estudo e as demais variáveis que afetam o sistema.

Neste trabalho, o método de otimização multivariado foi escolhido, por permitir otimizar simultaneamente todas as variáveis que influenciam o sistema, com reduzido número de experimentos.

Com a finalidade de avaliar a influência dos fatores, (massa do adsorvente, concentração do eluente, volume do eluente e vazão de pré-concentração) e suas interações no sistema de pré-concentração, um planejamento fatorial 2^4 foi usado. A tabela 6 apresenta os níveis escolhidos, onde os valores codificados (-1) e (+1) representam os níveis baixo e alto do respectivo planejamento. Os experimentos

foram realizados em triplicata, o volume da solução que percola a coluna foi mantido em 15,0 mL, a concentração de Cd(II) em 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, e o pH da solução mantido em 9,0.

Tabela 6: Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 aplicado ao sistema de pré-concentração.

Experimento	Massa do adsorvente (mg)	Concentração do eluente (mol L^{-1})	Volume do eluente (μL)	Vazão de pré-concentração (mL min^{-1})
1	25,0 (-1)	0,1 (-1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
2	50,0 (+1)	0,1 (-1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
3	25,0 (-1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
4	50,0 (+1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	2,0 (-1)
5	25,0 (-1)	0,1 (-1)	1250,0 (+1)	2,0 (-1)
6	50,0 (+1)	0,1 (-1)	1250,0 (+1)	2,0 (-1)
7	25,0 (-1)	1,0 (+1)	1250,0 (+1)	2,0 (-1)
8	50,0 (+1)	1,0 (+1)	1250,0 (+1)	2,0 (-1)
9	25,0 (-1)	0,1 (-1)	100,0 (-1)	6,0 (+1)
10	50,0 (+1)	0,1 (-1)	100,0 (-1)	6,0 (+1)
11	25,0 (-1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	6,0 (+1)
12	50,0 (+1)	1,0 (+1)	100,0 (-1)	6,0 (+1)
13	50,0 (-1)	0,1 (-1)	1250,0 (+1)	6,0 (+1)
14	50,0 (+1)	0,1 (-1)	1250,0 (+1)	6,0 (+1)
15	25,0 (-1)	1,0 (+1)	1250,0 (+1)	6,0 (+1)
16	50,0 (+1)	1,0 (+1)	1250,0 (+1)	6,0 (+1)

As variáveis significativas estabelecidas para o sistema de pré-concentração, volume do eluente e vazão de pré-concentração, foram otimizadas através da construção de uma superfície de resposta, mediante o uso de um conjunto de técnicas matemático-estatísticas. A tabela 7 apresenta sete experimentos desenvolvidos pela Matriz Doehlert, onde o número total de pontos

experimentais no planejamento é igual a $K^2 + K + pc$, onde K corresponde ao número de fatores e pc o número de experimentos.

Tabela 7: Matriz de Doehlert para otimização do volume do eluente e vazão de pré-concentração.

Experimento	Volume do eluente (μl)	Vazão de pré-concentração mL min⁻¹
1	125,0	1,0
2	125,0	1,5
3	200,0	1,25
4	125,0	0,5
5	50,0	0,75
6	50,0	1,25
7	200,0	0,75

5.4- Interferentes

O desempenho da capacidade adsorptiva da palha do café seca na presença de íons metálicos diferentes do íon de interesse Cd(II), foi avaliada após o processo de otimização das condições que apresentaram melhor adsorção. Esse procedimento é realizado com o propósito de obter informações acerca da aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras.

O efeito dos íons Cu(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Cr(III) e Co(II), foi avaliado com o objetivo de verificar o potencial de interferência desses íons na adsorção de 500 μ g L⁻¹ de Cd(II).

Os ensaios foram preparados em triplicata, empregando as variáveis otimizadas no sistema em fluxo, pH 8,0; concentração do eluente, 1,0 mol L⁻¹; vazão de pré-concentração, 2,0 mL min ; volume do eluente, 250 μ L e massa do adsorvente, 25mg. Os testes foram preparados usando soluções binárias com a presença do possível interferente e o íon de interesse, que se encontra descrito na Tabela 8.

Tabela 8: Concentração de Cd(II) às concentrações dos íons interferentes.

Solução	Elemento de interesse/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Interferente/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Proporção Cd(II)/ interferente
01	$\text{Cd}^{2+} / 500$	-----	-----
02	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Cu}^{2+}/500$	1:1
03	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Fe}^{3+}/167$	3:1
04	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Mn}^{2+}/50$	10:1
05	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Zn}^{2+}/50$	10:1
06	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Ca}^{2+}/250$	2:1
07	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Mg}^{2+}/250$	2:1
08	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Na}^{+}/500$	1:1
09	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{K}^{+}/250$	2:1
10	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Cr}^{3+}/167$	3:1
11	$\text{Cd}^{2+} / 500$	$\text{Co}^{2+}/500$	1:1

5.5- Estabilidade e homogeneidade da coluna preenchida com palha do café seca

Para o referido teste, cinco colunas foram confeccionadas com 25 mg do adsorvente empregado no trabalho, com partículas com granulometria uniforme. Em cada coluna foram efetuados cinco ciclos de pré- concentração/eluição. O desvio padrão relativo (%DPR) entre as medidas de cada grupo de cinco colunas foi empregado como indicador da homogeneidade.

Para o teste da estabilidade, uma mesma coluna foi preenchida com 25 mg com a palha do café seca, vedada com bucha sintética e submetida a sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição, com o objetivo de avaliar os sinais analíticos.

5.6- Figuras de Mérito

A validação é um processo de investigação do desempenho de um método, tendo como objetivo avaliar se este, apresenta uma performance adequada para as condições nas quais será aplicado. O processo de validação deve ser realizado sempre que um procedimento analítico é proposto (EURACHEM/CITAC, 2002).

Os parâmetros, limites de detecção e de quantificação são essenciais para analisar o desempenho de um método analítico na determinação de espécies químicas a baixas concentrações. Segundo a IUPAC (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), o limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade do analito que um método pode detectar, e foi calculado como sendo três vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração.

A faixa linear da proposta desenvolvida foi avaliada no intervalo de 7,85 a 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cd(II). A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade após dez sucessivas análises da solução de Cd(II) 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.7- Testes de recuperação

A exatidão do método apresentado para pré-concentração de Cd(II) foi confirmada a partir da análise das amostras de sucos industrializados de caju, abacaxi, laranja e goiaba, fortificadas com solução padrão de Cd(II). Os testes de recuperação foram efetuados pelo método da adição padrão.

Na adição padrão, quantidades conhecidas do elemento de interesse são acrescentadas à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal, é possível inferir a quantidade deste elemento que estava presente na amostra original, conseqüentemente, o sinal é diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (HARRIS, 2008), pode-se observar que:

$$\frac{\text{Concentração do analito na solução inicial}}{\text{Concentração do analito mais o padrão da solução final}} = \frac{\text{Sinal da solução inicial}}{\text{Sinal da solução final}} \quad \text{Eq. 10}$$

5.8- Análise de material certificado

Material de Referencia Certificado (MRC), segundo definição da ISO Guide 35, é um material ou substância homogênea que tem uma ou mais propriedades bem estabelecidas para ser usado na calibração de um equipamento, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais. De acordo com INMETRO, o Material de Referência Certificado é sempre acompanhado de certificado de análise, especificando os valores das grandezas de interesse com as respectivas incertezas, para um nível de confiança estabelecido.

O avanço da tecnologia tem exigido Materiais de Referência Certificado em diversas áreas e com demandas cada vez maiores, sendo laborioso de ser atendida em todos os tipos e quantidades solicitadas, já que as etapas de certificações são demoradas, meticulosas e dispendiosas (ABNT, 2002). Os materiais de referência são os pilares de sustentação da normatização metrológica em Química.

Usando ainda o método da adção padrão, foram adicionadas concentrações conhecidas do elemento de interesse, Cd(II), na amostra do material de referência APS 1071, ajustando o pH para 8. A partir do aumento do sinal, pode-se inferir a quantidade do elemento presente na amostra original, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse.

O método de adição padrão é bastante poderoso quando utilizado adequadamente. É necessário ter uma boa medida do branco para que as espécies consideradas interferentes não venham interferir na resposta analítica (SKOOG, 2014). A adição padrão é pertinente, quando a composição da amostra é desconhecida e / ou complexa afetando o sinal analítico (Alves, 2013).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - Avaliação do potencial adsorvente da palha do café

As biomassas usadas, palha do café seca in natura e tratadas com HNO_3 , NaOH e CH_3OH bem como a palha do café melosa in natura e tratadas com HNO_3 , NaOH e CH_3OH , foram analisadas quanto ao potencial de adsorção frente aos íons cádmio, cromo, chumbo e cobre. A porcentagem de adsorção foi calculada com base na diferença das concentrações iniciais e finais. As Figuras abaixo apresentam a adsorção dos íons metálicos em função do pH.

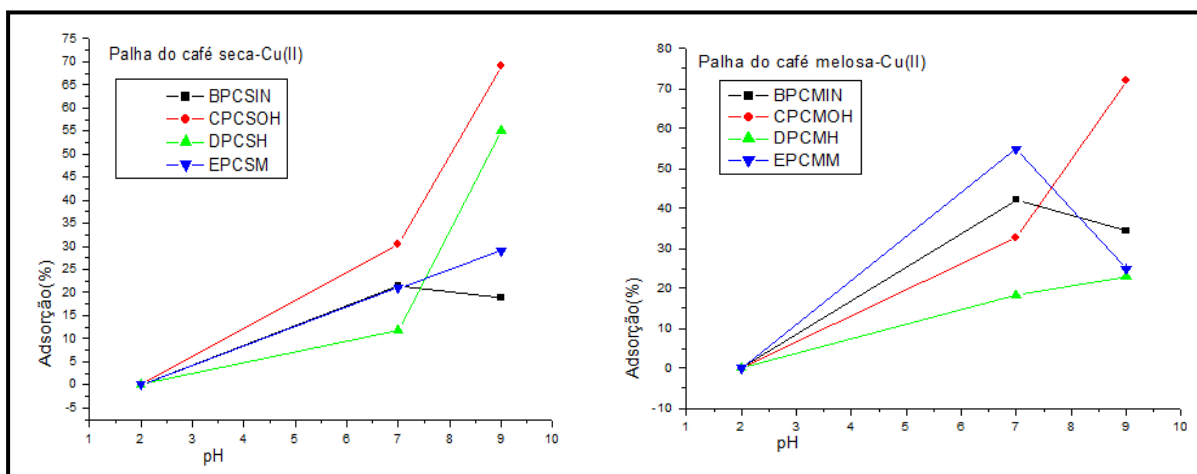


Figura 10: Avaliação da porcentagem de adsorção do íon Cu(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3)

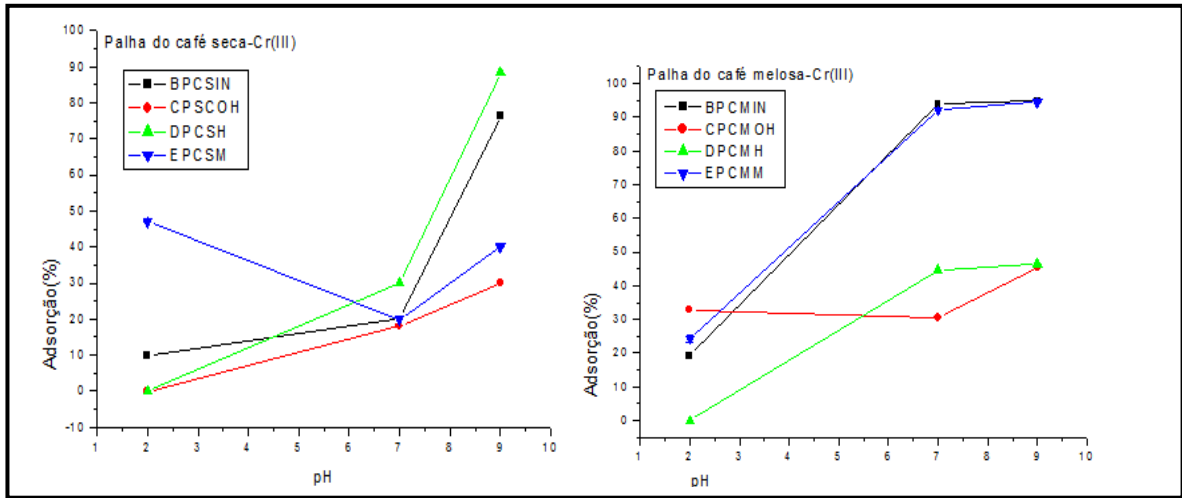


Figura 11: Avaliação da porcentagem de adsorção do Cr(III) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3).

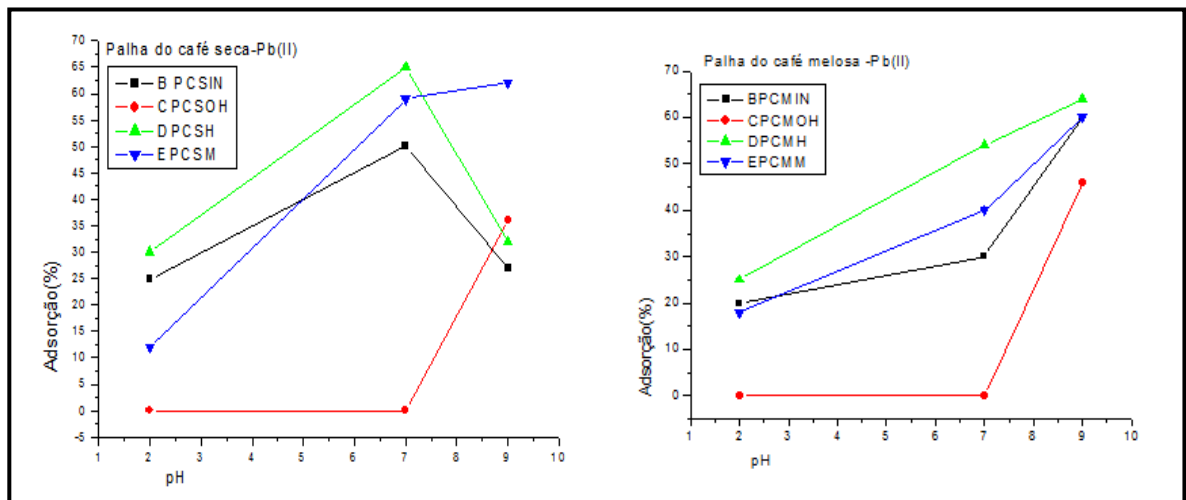


Figura 12: Avaliação da porcentagem de adsorção do Pb(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3).

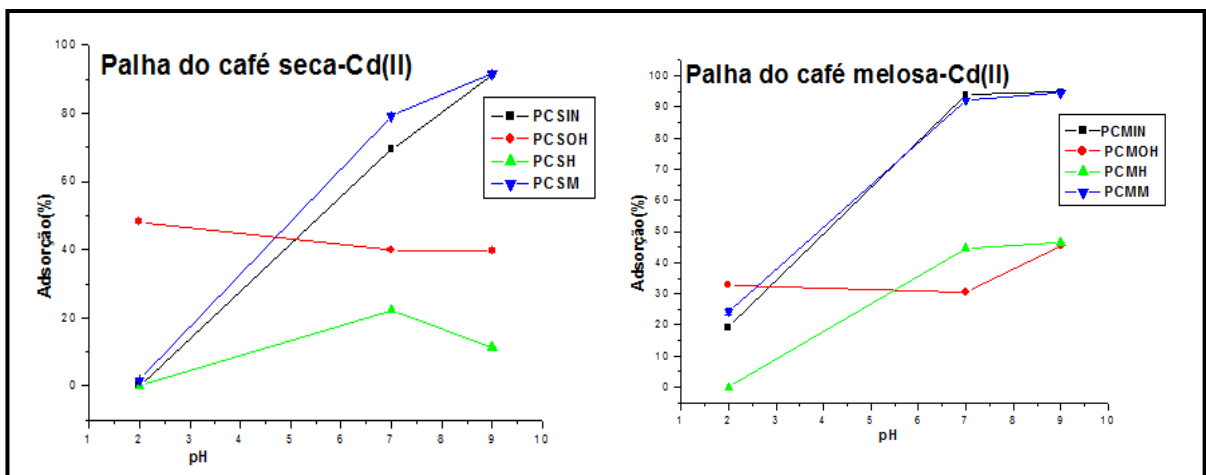


Figura 13: Avaliação da porcentagem de adsorção Cd(II) em função do pH utilizando a palha do café seca e a palha do café melosa como biosorvente (n=3).

Analisando os gráficos, os resultados que apresentaram melhor desempenho para os adsorventes usados foram:

✓ **Palha do Café Seca**

PCSIN, íon Cádmio, pH 7- 91,4%;

PCSIN, íon Cádmio, pH 9 - 92,4%;

PCSM, íon Cádmio, pH 9 - 91,6%;

PCSH, íon Crômio, pH 9 - 88,3%;

✓ **Palha do Café Melosa**

PCMIN, íon Cádmio, pH 7- 93,9%;

PCMM, íon Cádmio, pH 7- 92,1%;

PCMIN, íon Cádmio, pH 9- 94,7%;

PCMM, íon Cádmio, pH, 9- 94,4%;

O tratamento através do uso alguns reagentes químicos pode modificar a eficiência do material adsorvente (MONTANHER, 2009). O tratamento de adsorventes com reagentes químicos é conhecido como modificação química e pode ser realizado com o intuito de elevar a eficiência de retenção dos adsorvatos (MARTÍN-LARA, et al., 2008), facilitar o mecanismo de adsorção dos sítios que contribuem para o processo (MEMON, et al.; 2008) ou mesmo contribuir para uma pré-neutralização dos grupos presentes na superfície do material (CHAIB, et al.; 2007). A química superficial dos adsorventes apresenta influência sobre as propriedades de troca iônica, diante dessa condição, uma simples lavagem ou tratamento químico, pode alterar a composição química e conseqüentemente a capacidade de adsorção do adsorvente, como por exemplo uma dissolução residual da lignina ou hemicelulose que fazem parte da composição dos adsorventes naturais (CHAIB, et al.; 2007).

Após análise dos melhores resultados, a palha do café seca in natura foi o adsorvente que apresentou melhor porcentagem de adsorção (91,6%), em pH igual a 9. Assim, este material foi escolhido para dar continuidade aos estudos, por ser de fácil aquisição em qualquer período do ano, além de não ser necessário submetê-lo

a nenhum tipo de tratamento. Diante desses resultados, foram realizados ensaios com a finalidade de caracterizar o referido material.

6.2 - Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Com objetivo de melhorar o entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa, foram realizadas medições do Ponto de Carga Zero (PCZ, do inglês Point of Zero Charge), para compreender o comportamento do material quando em contato com soluções de caráter ácido e básico.

Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} , a superfície deste ficará carregada negativamente (DEOLIN, et al., 2013).

Segundo SILVA, et al., (2010), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro.

A Figura 14 apresenta o gráfico obtido para determinação do PCZ da palha do café seco in natura, onde é mostrado a $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_f$.

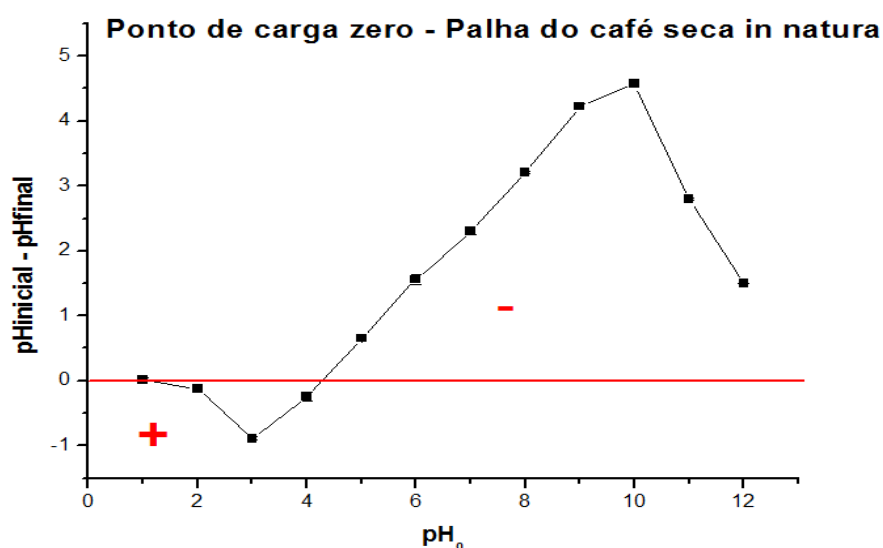


Figura 14: Variação $\text{pH}(\text{pcz})$ a partir da palha do café seca in natura.

A superfície da biomassa é composta principalmente de proteínas, lipídios e carboidratos que são responsáveis pela carga superficial das partículas devido à dissociação dos grupos funcionais presentes. A dissociação dos grupos funcionais depende do pH; se o pH da solução estiver acima do PCZ do adsorvente, a superfície deste apresentará cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Assim, exibirá uma habilidade para trocar cátions, enquanto que se a solução estiver em um pH abaixo de seu PCZ, os grupos funcionais mencionados não estarão dissociados. Nessas condições a biomassa atrairá principalmente ânions (VERSIANI, 2008).

A diferença entre o valor do pH inicial e do pH final $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$, foi plotado no gráfico. Foi tracejado, o $\text{pH}_{(\text{inicial})}$ zero versus o ponto de interceptação resultante nulo, a ΔpH corresponde ao ponto de carga zero, sendo esse valor 4,2 (pH_{pcz}).

6.3 - Análise elementar

A Tabela 9 apresenta os valores encontrados para a análise elementar da palha do café seco “*in natura*”, bem como os valores encontrados na literatura para outros adsorventes naturais.

Tabela 9: Composição percentual dos elementos majoritários presentes em adsorventes naturais.

Bioadsorvente	C%	H%	N%	Referência
Palha do café seca <i>in natura</i> .	40,84	5,68	1,33	Presente trabalho
Bagaço de cana.	43,42	5,71	1,23	Seye, et al.; 2003
Madeira	48,06	6,30	0,70	Seye, et al.; 2003
Café pergaminho.	44	5,4	0,7	BRUM, et al.; 2006
Pó do mesocarpo coco verde.	45,94	5,79	0,3	PHAN, 2006
Torta de mamona.	31,1	3,1	8,9	SAMPAIO, 2010
Fibra natural de bambu.	45,63	6,75	0,04	JUNIOR, 2012
Casca de arroz tratada com ácido fosfórico.	40,2	5,3	0,27	PENHA, et al.; 2016
Casca de arroz <i>in natura</i> .	39,7	5,5	0,29	PENHA, et al.; 2016

A palha do café seca “*in natura*”, apresenta um alto teor de hemicelulose e celulose em sua composição, sendo possivelmente os principais responsáveis pelos elevados teores dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados no material.

6.4 - Análises espectrométricas na região do infravermelho

A técnica, espectroscopia na região do infravermelho é importante na análise orgânica qualitativa, sendo bastante usada nas áreas de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, por ser uma ferramenta importante na identificação dos grupos funcionais que podem estar presentes nas substâncias (LOPES, 2004).

A capacidade de adsorção de íons metálicos depende da composição química da superfície do material adsorvente, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela adsorção (YANG & LUA, 2003). O espectro na região do infravermelho médio (FTIR) é ilustrado na Figura 15.

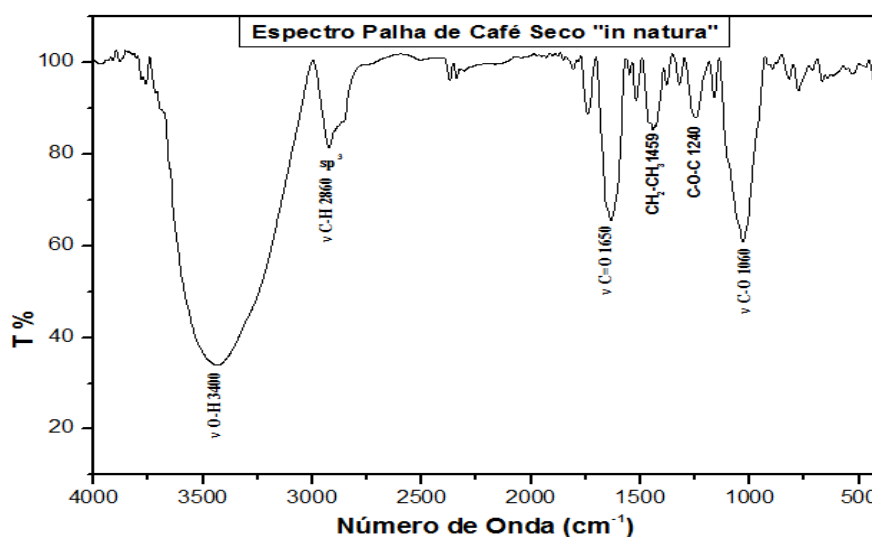


Figura 15: Espectros da palha do café seca *in natura*.

O espectro ilustrado apresenta picos observados no material adsorvente, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. As principais bandas foram observadas nos seguintes números de ondas: banda larga, forte e centrada aproximadamente em 3400 cm^{-1} , característica de vibrações referentes aos grupos hidroxilas ligados intermolecularmente, dos grupos alcoólicos e fenólicos presentes na estrutura da celulose e lignina. Essa banda pode estar relacionada também ao estiramento deste grupo associado à presença de água na superfície da biomassa da celulose e ao estiramento de N-H (TANG, et al., 2010; BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2007; SILVERSTEIN, et al., 1998; SUÁREZ-GARCIA, et al., 2002; DAIFULLAH, et al., 2003).

O sinal observado em aproximadamente 2860 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico de C-H de grupos alifáticos, associados à estrutura da celulose, hemicelulose e lignina (SILVERSTEIN, et al., 1998).

Os picos observados entre 1650 cm^{-1} a 1740 cm^{-1} estão associados ao grupo C=O da celulose (SILVERSTEIN, et al., 1998). Já na região de menor comprimento de onda ($1020\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$) as bandas são atribuídas ao estiramento de C-O em alcoóis, ácidos carboxílicos e fenóis (PUZIY, et al., 2005)

As bandas mais significativas na análise de materiais lignocelulósicos são observadas nos espectros em torno de 3400 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} (VERSIANI, 2008, ZHANG, et al., 2014), esses dados ajudam na interpretação dos espectros e identificação de alguns grupos presentes na palha do café seca “*in natura*”, os quais, provavelmente, estão envolvidos no processo de sorção dos íons metálicos, pois toda biomassa vegetal é composta pelas espécies citadas anteriormente (OLIVEIRA, 2007).

6.5 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS) é muito versátil e permite a análise elementar ou a caracterização de elementos químicos presentes em vários tipos de amostras. É possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar sua concentração com grande precisão. Além disso, oferece ainda a vantagem de ser (dependendo do processo de preparação das amostras) um método analítico não destrutivo, permitindo que uma mesma amostra seja analisada também por outras técnicas. Por essa razão a técnica é largamente utilizada em pesquisas na área de materiais como, geociências, química, física, biologia e medicina, mas também na indústria para o controle da qualidade de processos e produtos em geral (petroquímicos, farmacêuticos, metalúrgicos e de mineração, etc.) (JEKINS, 1981).

A palha do café seca, *in natura* e após adsorção do íon Cd(II) foram analisadas por EDX e os valores em porcentagem encontrados de seus constituintes inorgânicos estão representados na Tabela 10.

Tabela 10: Teores dos elementos inorgânicos presentes em amostras do material adsorvente palha do café tanto in natura quanto adsorvida com Cd(II). *N.D.=não detectado.

Elementos	In natura %	Adsorvida com Cd(II) %
Cd	N.D	24,459
K	50,077	22,256
Ca	33,821	37,333
Fe	9,853	10,554
S	1,593	2,648
Si	1,356	N.D
Ti	1,021	0,492
Cu	0,697	0,696
Sr	0,413	N.D
Mn	0,379	0,392
Zn	0,31	0,664
P	0,285	0,507

Segundo RIBEIRO, (2012), a partir da análise dos dados pode-se prever quais cátions podem ser liberados para o meio e competir pelos sítios ativos durante a adsorção do íon metálico, permitindo perceber se algum metal tóxico será dispensado em concentrações significantes durante o processo de eluição.

Com base na avaliação dos resultados, é possível concluir que o íon Cádmio ficou retido na superfície do material adsorvente. Mediante os resultados apresentados no EDX, identificou-se a presença de 24,459% de Cádmio após o procedimento de adsorção, sendo que o mesmo não foi encontrado anteriormente.

6.6 - Difração de raios-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é indicada para avaliação da presença de fases cristalinas presentes em materiais naturais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (ALBERS, et al., 2002).

A difração de raios-x é uma técnica utilizada na caracterização de materiais pela reflexão dos planos de uma rede cristalina, pois ao incidir um feixe de raios-x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. Ao incidir um

feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, formando o fenômeno de difração (ALBERS, et al., 2002). A difração de raios X ocorre Segundo a Lei de Bragg (SUN, 2004).

De acordo com CLARK e TERFORD (1965), em um sistema sólido constituindo uma molécula de celulose, o arranjo das cadeias moleculares pode apresentar-se de inúmeras maneiras, das quais se podem distinguir dois casos limites. No primeiro caso ter-se-ia uma agregação completamente isotrópica e amorfa de cadeias orientadas e encurvadas aleatoriamente, enquanto que no segundo caso encontrar-se-ia um estado de perfeita ordem tridimensional, onde as cadeias se encontram paralelamente umas às outras, formando uma rede espacial regular. As fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas).

Ao analisar o difratograma da palha do café seca “in natura”, na figura 15, percebe-se um pico largo a cerca de 2θ igual a 15° e 20° . Este pode ser associado à difração de materiais proteicos envoltos aos outros componentes que apresentam um padrão mais amorfo (FIFIELD & KEALEY, 2000). Estes picos apresentam pouca definição e abundantes ruídos, aspectos característicos de materiais amorfos onde o estado desorganizado das moléculas produz bandas dispersas.

Como a palha do café seca *in natura* é um material classificado como lignocelulósico, de composição complexa, é possível perceber sinais decorrentes de característica com predominância amorfa, que ocorre em materiais que possuem uma alta taxa de produtos amorfos, tais como hemicelulose, lignina e celulose (TERSKI, et al., 2005).

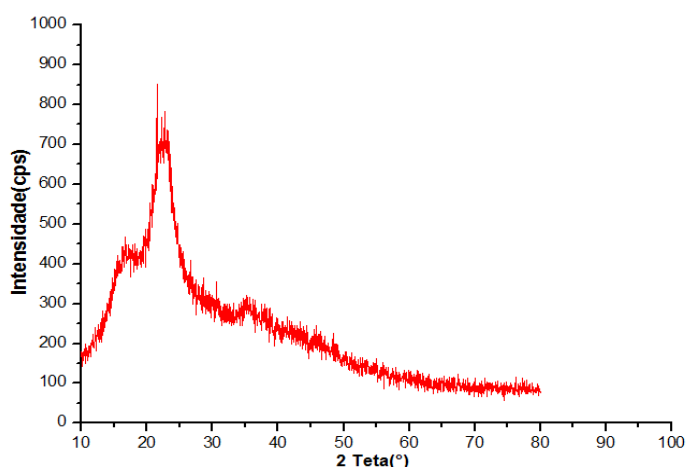


Figura 16: Difratograma de raios-X da palha do café seca *in natura*.

Com os resultados encontrados no difratograma foi possível calcular o índice de cristalinidade da palha do café seca in natura por meio da Equação desenvolvida pelo método empírico de Segal (SEGAL, et al., 1959).

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (\text{Equação. 11})$$

Onde:

I_c : índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{002} : máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 28^\circ$;

I_{am} : mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 10^\circ$;

A capacidade de adsorção pode estar relacionada com a composição química do adsorvente (hemicelulose, celulose e lignina) e com a quantidade de material amorfo presente. Como o material não recebeu nenhum tipo de tratamento químico, possivelmente se encontra mais desordenado e sem alteração na quantidade de lignina presente, tendo apresentado um índice de cristalinidade de 64%.

6.7 - Avaliação do pH

A adsorção dos íons metálicos depende da natureza da superfície do adsorvente e também da forma iônica que os metais encontram-se na solução aquosa (MEMOM, et al., 2008).

O efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) foi estudado no intervalo de 1 a 10, por ser um parâmetro considerado importante, que afeta a adsorção do íon em estudo. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos.

O pH interfere na dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, se o pH da solução estiver acima do PCZ do adsorvente, a superfície deste exibirá cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Dessa forma, apresentará capacidade para trocar cátions, enquanto que se a solução estiver num pH inferior a do PCZ, os grupos funcionais descritos não estarão dissociados, e os grupos aminoácidos estarão protonados. Nessas condições o adsorvente atrairá principalmente ânions (VERSIANI, 2008).

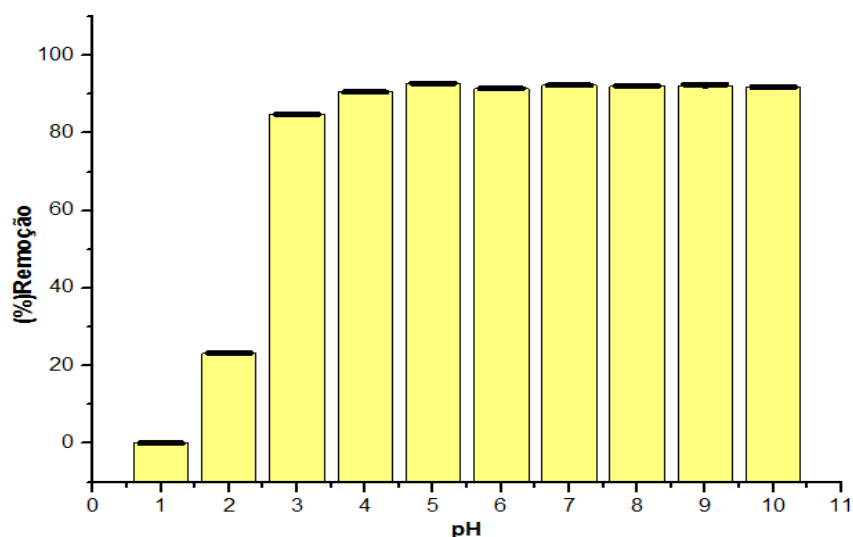


Figura 17: Avaliação da adsorção da espécie Cd(II) em função da variação do pH (n=3).

Na palha do café seca *in natura*, a faixa de pH com maior capacidade de adsorção foi entre 5 a 9, onde é possível observar que o pH da solução apresenta grande influência na adsorção dos íons Cd(II), na superfície do adsorvente. O mecanismo de adsorção pode ser elucidado através do ponto de carga zero (pH_{pcz}) determinado para o adsorvente em questão. Desta maneira, a adsorção de cátions é favorecida quando o pH for maior que o pH_{pcz} , enquanto que o oposto é observado pelos ânions. Uma vez que a palha do café seca *in natura* apresentou ponto de carga zero igual a 4,2, em qualquer valor de pH acima deste, sua superfície se encontrará negativamente carregada, apresentando potencial para adsorver cátions.

De acordo com BARKA e colaboradores, à medida que o pH da solução foi aumentando, o número de sítios disponíveis carregados positivamente diminuiu e o número de sítios negativos aumentou significativamente. A superfície do adsorvente tornou-se carregada negativamente, o que possibilitou a adsorção dos íons Cd(II) carregados positivamente através das forças eletrostáticas. Pode-se concluir que a adsorção dos íons de Cd(II) aumentou com valores de pH mais altos. A menor capacidade de adsorção do adsorvente em estudo, foi detectada a pH ácido que deve ser devido a competição entre o excesso de íons (H_3O^+) e os íons metálicos carregados positivamente na região de adsorção.

O pH é um dos parâmetros mais importantes que afeta diretamente qualquer adsorção. Esta propriedade está relacionada com o domínio ácido-base de vários grupos funcionais que se encontram na superfície dos adsorventes. A adsorção com valores de pH crescentes pode ser explicada embasada na competição entre os íons

metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (MARQUES, et al.; 2013). Os adsorventes naturais contém uma variedade de grupos funcionais, razão pela qual apresenta capacidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação.

Assim, de acordo com o gráfico de distribuição das espécies de Cádmiu, a espécie positiva Cd^{2+} é predominante em toda a faixa de pH. Esse fato, explica a baixa adsorção em valores com pH menores que 5, pois nesse intervalo tanto o material adsorvente quanto o Cádmiu, estão positivamente carregados. A Figura 18, apresenta as espécies de cádmio em função do pH.

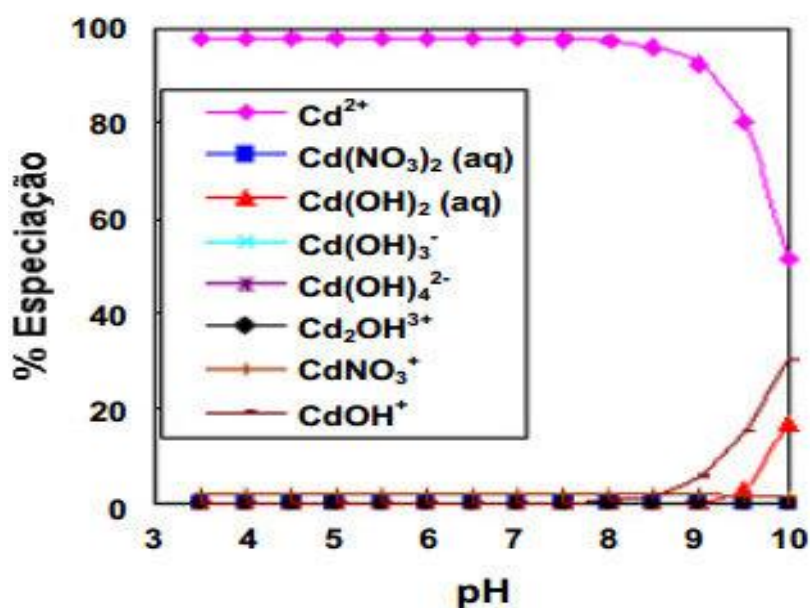


Figura 18: Gráfico da especiação de Cádmiu em função do pH (PAGANINI, 2007).

6.8 - Tempo de Agitação

O tempo de contato na adsorção de íons Cádmiu foi analisado na faixa de 5 minutos a 180 minutos. A quantidade de íons $\text{Cd}(\text{II})$ adsorvida pelo material aumentou consideravelmente até 60 minutos e manteve a adsorção constante acima desse tempo. O tempo de contato é um parâmetro fundamental para todos os fenômenos de transferência, inclusive para a adsorção (CHOUDHURY, et al., 2010). Dessa forma, com o intuito de garantir a efetividade e rapidez no processo, o tempo adotado para todos os ensaios foi de 60 minutos, como mostra a Figura 19.

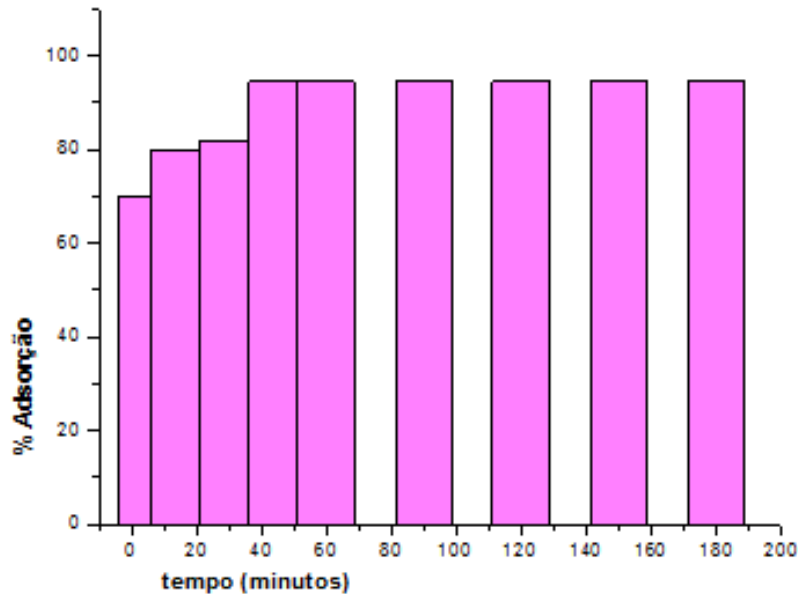


Figura 19: Efeito da variação do tempo de agitação em função da adsorção dos íons Cd(II), utilizando a palha do café seca *in natura* como adsorvente. CONDIÇÕES: m= 200mg, volume=10,0mL, [Cd(II)]=5mg L⁻¹, pH=8, (n=3).

6.9 - Isotermas de adsorção

A construção de isotermas de adsorção permite estimar a capacidade adsortiva de um material. Nesse trabalho, as isotermas foram construídas colocando-se 50 mg da palha do café seca *in natura* em agitação durante 60 minutos com 10 mL de soluções aquosas contendo o íons Cd(II) em concentrações crescentes de 1 a 100 mg L⁻¹, em pH igual a 8. Após filtração o sobrenadante foi analisado por FAAS e quando necessário foi feito a diluição, com o objetivo de adequar a curva de calibração.

Lançando no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato Cf (mg L⁻¹) e no eixo da ordenada a quantidade de metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente Qe (mg g⁻¹), obtém-se a isoterma .

De acordo com a Figura 20, que mostra a representação gráfica da isoterma de adsorção de íons Cd(II), e comparando com a classificação apresentada por GREGG e SING (1962). A isoterma de adsorção de íons Cd(II) utilizando a palha do café seca *in natura* pode ser identificada como uma isoterma do tipo L. A forma L apresenta inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, sendo que ocorre

uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

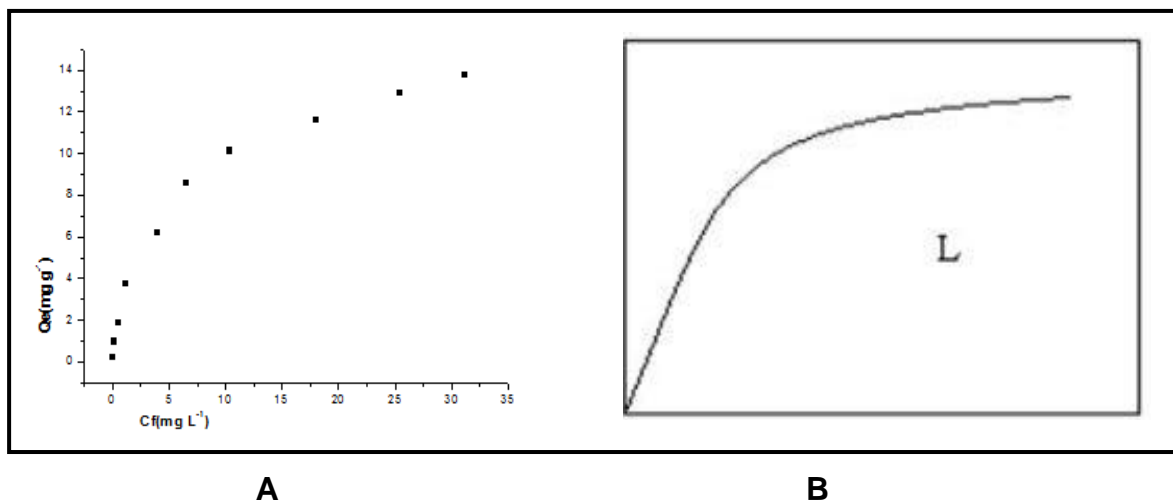


Figura 20: (A) Isotherma de adsorção de íons Cd(II) utilizando palha do café seca *in natura* como biosorvente (n=3) e (B) Isotherma classe, GREGG e SING (1967).

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.

Os dados apresentados na figura 20 foram aplicados ao modelo de Langmuir, onde a representação gráfica de C_f/Q_e em função de C_f é uma função linear, cuja inclinação é igual $1/Q_{max}$ e a interseção com o eixo C_f/Q_e é igual a $1/(Q_{max} b)$. Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos encontrar Q_{max} que indica a capacidade de adsorção máxima considerando uma cobertura de uma monocamada, a partir desse valor e do coeficiente linear, pode calcular o valor da constante de adsorção b .

Os dados da figura 20, também foram aplicados ao modelo de Freundlich, onde a representação gráfica de $\log Q_e$ em função de $\log C_f$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e a interseção com o eixo $\log Q_e$ igual a $\log K_f$. A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada com a heterogeneidade da superfície. A constante K_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente, quanto maior o seu valor, maior será a capacidade de adsorção.

Os dados experimentais foram analisados através dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, através dos gráficos representados na figura 21.

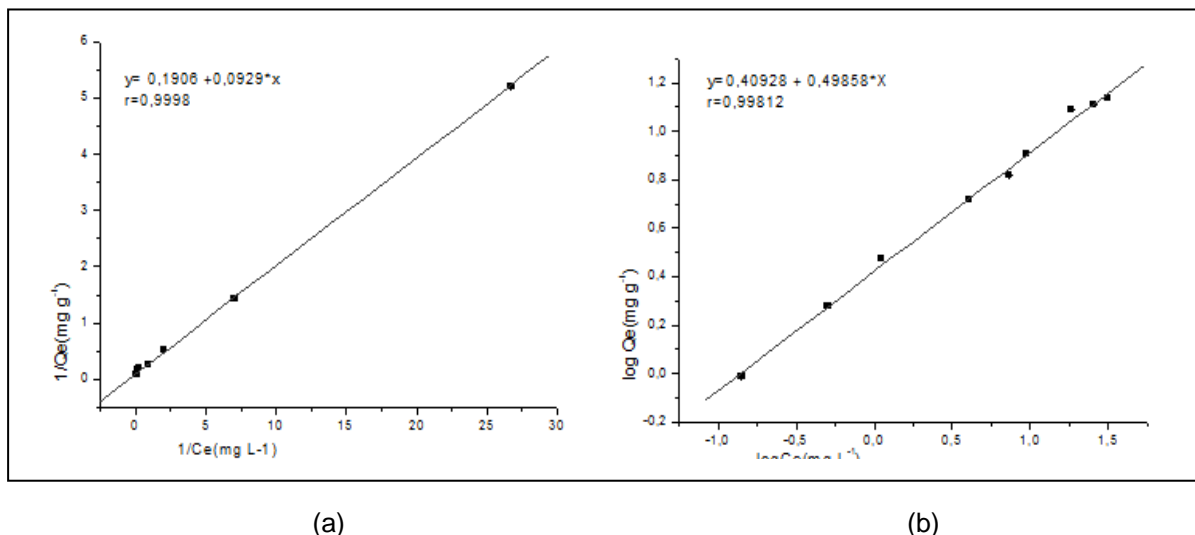


Figura 21: Linearização das isotermas de adsorção de Cd(II) aplicadas aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) (n=3).

Pode-se observar que no estudo isotérmico, os dados experimentais da adsorção de íons de Cd(II), na palha do café seca, apresentou bons resultados para os dois modelos, sendo o valor do coeficiente de correlação (R) para o modelo de Freundlich ligeiramente menor que o de Langmuir.

O modelo de Langmuir considera a existência de interações entre a molécula adsorvida e o adsorvente. Nesse modelo, a adsorção acontece em uma única camada, entre sólido e líquido, sendo homogênea (BARKA, et al.; 2010). Enquanto que, o modelo de Freundlich propõe uma infinidade de íons metálicos acumulados na superfície do adsorvente, sendo que a adsorção ocorre em multicamadas (YAMAMURA e YAMAMURA, 2005).

As constantes de Langmuir e Freundlich calculadas através das isotermas e os coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Constantes de adsorção de Cd(II) utilizando palha do café seca in natura como adsorvente.

Langmuir			Freundlich		
$Q_{max}(mg\ g^{-1})$	b	R^2	$K_f(mg\ g^{-1})$	N	R^2
10,126	0,5177	0,9998	2,5661	2,0056	0,99812

Através dos dados apresentados na tabela 11 observa-se que a linearização das isotermas, aponta bons resultados para o coeficiente de correlação (R^2), tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich, com valores bem próximos de 1 (um).

Segundo Hines e Maddox (1985), de acordo com o parâmetro de equilíbrio R_L (fator de separação) que também foi calculado e apresentou valor 0,0210, a adsorção pode ser considerada favorável ($0 < R_L < 1$).

Para o ajuste segundo o modelo de Freundlich, apesar de ter apresentado um bom coeficiente de correlação, os dados não se ajustam a esse modelo, uma vez que mesmo apresentando valor de n favorável, o valor da constante (K_f) é muito baixo, tornando a adsorção muito pequena.

Assim, considerando que os dados são melhor ajustados ao modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção na palha do café in natura foi calculada, indicando que o material apresenta um considerável potencial do seu uso como adsorvente se comparado a outros, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12: Composição entre diferentes adsorventes para Cd(II).

Adsorventes	Q_{max} (mg g⁻¹)	Referências
Subproduto da fermentação de cereais	17,3	LOW, et al., 2000
Serragem de <i>Pinus sylvestris</i>	9,29	COSTODES, et al., 2003.
Casca de arroz in natura	4,06	TARLEY, 2004.
Esponja vegetal	7,89	TARLEY, 2004.
Casca de arroz modificada	7,0	TARLEY, 2004.
Farelo de milho	7,43	SINGH, et al., 2005
<i>Pinus elliottii</i>	6,30	STREY, et al., 2013.
Casca da castanha de caju	11,23	COELHO, 2014.
Casca de nozes	8,3	FEIZI, et al., 2015.
Casca de batatas	14,3	FEIZI, et al., 2015.
Palha do café seca in natura	10,12	Presente estudo

6.10 - Cinética de Adsorção

Determinar o tempo necessário para que ocorra a adsorção é um fator importante na avaliação da eficiência do material adsorvente, que auxilia na determinação da taxa da máxima remoção dos solutos (YU et al, 2013). Para obter informações sobre os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção, como transferência de massa na solução, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados nesse estudo (ARAÚJO, 2013). Através do gráfico, como mostra a Figura

22, foi possível observar que a adsorção do íon Cd(II) aumenta à medida que o tempo de contato aumenta, até que o tempo de equilíbrio seja atingido.

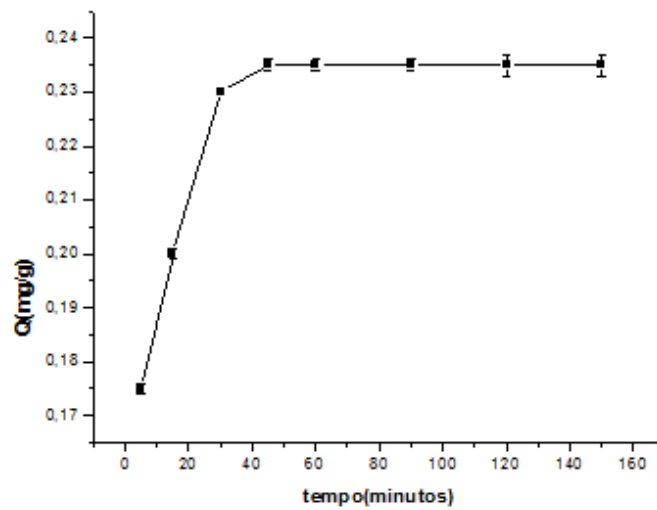


Figura 22: Efeito do tempo de agitação na remoção de Cd(II), $C_0=5\text{mg L}^{-1}$, 160rpm, pH=8, sob temperatura ambiente, (n=3).

Os parâmetros dos modelos cinéticos do processo de adsorção dos íons Cd(II) sobre a palha do café seca in natura, assim como o coeficiente de correlação para cada modelo avaliado são mostrados na Tabela 13. 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 difusão intrapartícula.

Tabela 13: Parâmetros cinéticos para remoção do Cd(II) 5 mg L⁻¹ sobre a palha do café seca in natura.

Pseudo primeira-ordem				
k_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	Q_e exp. (mg g ⁻¹)	R_1	
0,035	0,090	0,235	0,9998	
Pseudo segunda-ordem				
K_2 (g mg ⁻¹ m ⁻¹)	Q_e (mg/g)	Q_e exp. (mg g ⁻¹)	R_2	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
2,7839	0,237	0,235	0,9999	0,157
Modelo cinético Elovich				
	A	B	R_3	
	0,127	0,028	0,9884	
	Difusão intrapartícula			
	K_{dif}	C	R_4	
	0,0064	0,1753	0,8637	

O estudo do mecanismo cinético de adsorção propõe obter um entendimento sobre a rapidez de transferência dos íons metálicos da solução aquosa para a fase sólida, assim como o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre as fases (BOŽIĆ, et al., 2013).

Para interpretação dos dados obtidos, além dos valores dos coeficientes de correlação (R) apresentarem o melhor ajuste, é necessário que os valores calculados de ($Q_{e,calc}$) estejam próximos aos valores experimentais ($Q_{e,exp}$) (FEBRIANTO, et al., 2009).

De acordo com os resultados, o coeficiente de correlação encontrado através do modelo de pseudo-segunda ordem $R_2= 0,9999$ é maior que o coeficiente encontrado pelo modelo pseudo-primeira ordem $R_1= 0,9998$. Comparando qualitativamente os valores de R e a proximidade existente entre os valores de $Q_{e,exp}$ (0,235) e $Q_{e,cal}$ (0,237) para o modelo pseudo-segunda ordem, observa-se que os dados experimentais do sistema adsortivo podem ser melhor representado por esse modelo. Estes resultados sugerem a ocorrência de quimiossorção como fator determinante do processo (FENG, ET al., 2011).

O modelo de difusão intrapartícula de WEBER-MORRIS tem sido utilizado para determinar a etapa limitante do processo de adsorção. Segundo BOPARAI e

colaboradores (2011) a etapa limitante é determinada pela interceptação linear de $Q_{e_{calc}}$ em função de $T^{1/2}$ passando pela origem, resultando em valores de C igual a zero. No entanto os resultados desse estudo apontam os valores de C diferentes de zero, sugerindo que o modelo de difusão intrapartícula não se apresenta como etapa limitante deste processo, podendo este estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto pela difusão intrapartícula. O valor da interceptação C está relacionado com a espessura da camada limite, quanto maiores forem essas intercepções maior será a amplitude da difusão de superfície da etapa limitante do processo (KAVITHA, et al., 2007).

6.11 - Otimização das variáveis para o sistema de análise em fluxo

6.11.1- Planejamento e superfície de resposta

Uma vez que o melhor adsorvente para os íons cádmio foi definido e o processo de caracterização do processo adsorptivo efetuado, observou-se o potencial do material em questão como fase sólida em sistemas de extração/pré-concentração em fluxo. Sendo assim, a palha do café seca in natura foi utilizada na confecção de mini-colunas de pré-concentração.

Com o objetivo de analisar a influência das variáveis (massa do adsorvente, concentração do eluente, volume do eluente e vazão de pré-concentração) assim como suas interações no sistema de pré-concentração, um planejamento fatorial 2^4 foi usado. O efeito do pH, para adsorção Cd(II), foi estudado de forma univariada, resultados apresentados no item 6.7. A matriz para os 16 experimentos do planejamento fatorial e o resultado realizado em triplicata, estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na pré-concentração de Cd(II) no sistema em fluxo.

Massa do Adsorvente (mg)	Concentração do eluente mol L⁻¹	Volume do eluente μ L	Vazão de pré-concentração mL min⁻¹	Absorbância
25,0	0,1	100,0	2,0	0,4082
50,0	0,1	100,0	2,0	0,3159
25,0	1,0	100,0	2,0	0,3072
50,0	1,0	100,0	2,0	0,3247
25,0	0,1	1250,0	2,0	0,4463
50,0	0,1	1250,0	2,0	0,3183
25,0	1,0	1250,0	2,0	0,3022
50,0	1,0	1250,0	2,0	0,3181
25,0	0,1	100,0	6,0	0,2035
50,0	0,1	100,0	6,0	0,2125
25,0	1,0	100,0	6,0	0,1691
50,0	1,0	100,0	6,0	0,1935
50,0	0,1	1250,0	6,0	0,1867
50,0	0,1	1250,0	6,0	0,1895
25,0	1,0	1250,0	6,0	0,1705
50,0	1,0	1250,0	6,0	0,2099

Os resultados alcançados foram investigados através do gráfico de Pareto, sendo possível analisar e indicar as variáveis que apresentaram efeitos com consideráveis significâncias. O gráfico de Pareto está apresentado na Figura 23.

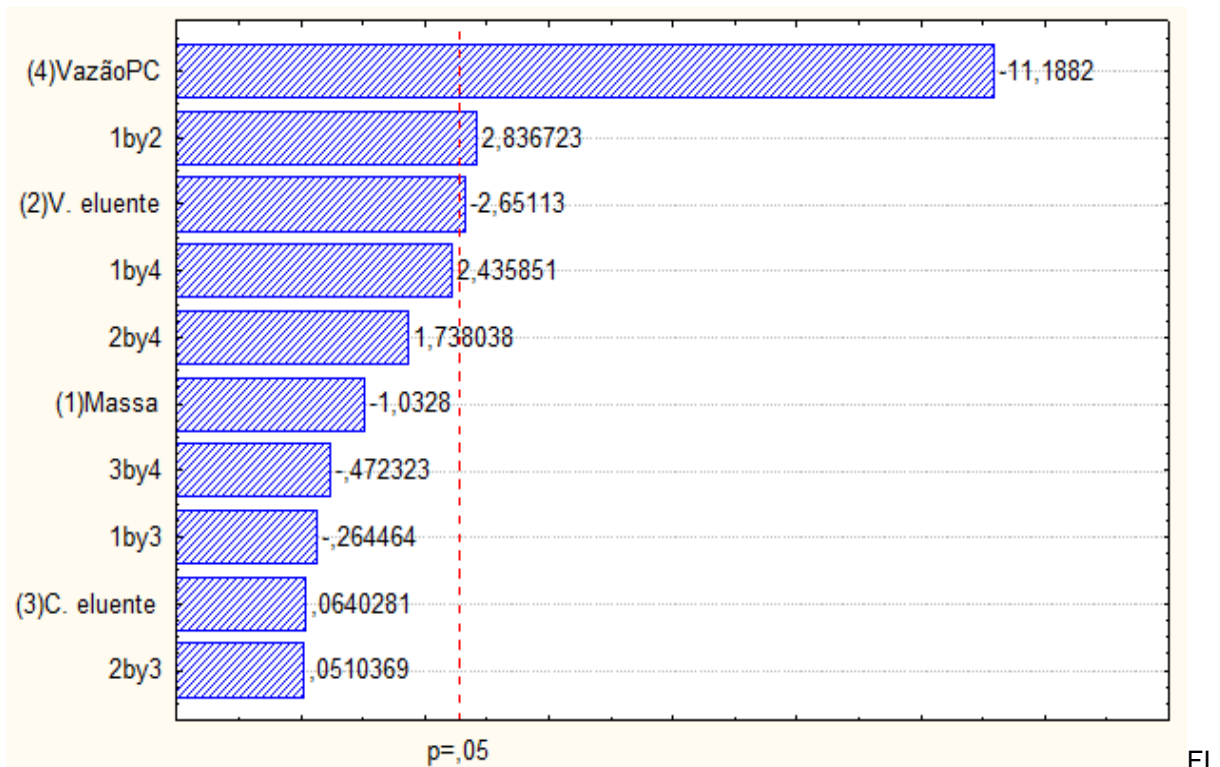


Figura 23: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Cd(II).

A partir deste gráfico, pode-se observar que as variáveis vazão de pré-concentração (4) e volume do eluente (2), podem ser consideradas significativas ao nível de confiança de 95% ($p > 0,05$).

As variáveis, massa do adsorvente e concentração do eluente não apresentaram respostas significativas. Como a variável massa do adsorvente apresenta efeito negativo (-1,0328), esse resultado indica que sinais analíticos mais altos são alcançados quando esta variável é mantida em seu nível baixo (25 mg). Esse comportamento pode ser devido ao fato de que o uso de maiores massas do adsorvente acarretaria em colunas de maiores comprimentos, o que pode desfavorecer o processo de adsorção, uma vez que devido ao tamanho elevado, o efeito de memória é favorecido, bem como a possibilidade da ocorrência de processos de dessorção ao longo da coluna.

Analisando o efeito positivo apresentado pela variável concentração do eluente (0,0640281), percebe-se que um aumento nessa variável leva à obtenção de maior sinal analítico. Esse comportamento pode ser devido ao fato dos íons cádmio estarem fortemente ligados à superfície do adsorvente, sendo necessária uma maior concentração de íons H^+ para promover o processo de dessorção.

Assim, a massa do adsorvente foi mantida em 25 mg, enquanto a concentração do eluente, foi mantida em 1,0 mol L⁻¹.

As variáveis significativas, vazão de pré-concentração e volume do eluente, apresentaram efeitos significativos padronizados de (-11,1882) e (-2,65113) respectivamente, indicando assim que o aumento do sinal analítico é obtido quando essas variáveis são mantidas em seus níveis baixos. Entretanto, essas variáveis exigem melhores ajustes, e foram otimizadas através da matriz de um planejamento Doehlert (7 experimentos), originando uma superfície de resposta. Os valores avaliados para cada uma das variáveis, bem como o sinal analítico obtido, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Matriz para otimização do volume do eluente e vazão de pré-concentração.

Volume do eluente µl	Vazão de pré-concentração mL min-1	Absorbância
125	1	0,4205
125	1,5	0,4249
200	1,25	0,3855
125	0,5	0,702
50	0,75	0,302
50	1,25	0,3425
200	0,75	0,2625

De acordo com os resultados dos experimentos, foi construída a superfície de resposta, apresentada na Figura 23. Esta superfície pode ser matematicamente representada por meio da seguinte equação quadrática:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{ABS} = & 0,034520 + 0,354999*(\text{volume do eluente}) - 0,365*(\text{volume do eluente})^2 + \\
 & 0,002445*(\text{vazão de pré-concentração}) - 0,000026*(\text{vazão de pré-concentração})^2 + \\
 & 0,00492*(\text{volume do eluente})*(\text{vazão de pré-concentração}) \quad \mathbf{(Equação13)}
 \end{aligned}$$

Com o objetivo de determinar o ponto crítico da equação quadrática (13) descrito pela superfície, foi aplicado o critério de Lagrange. Os resultados para H (vazão de pré-concentração, volume do eluente) > 0 e $\partial^2 \text{Abs} / \partial (\text{vazão de pré-concentração})^2 < 0$ indicam que existe um ponto de máximo na superfície. Diante

dessas condições, os pontos de máximo foram calculados como sendo a vazão de pré-concentração igual a $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e o volume do eluente de $250 \mu\text{L}$. Na Tabela 16, estão apresentadas as condições otimizadas para a extração do Cd(II), usando o planejamento fatorial e a superfície de resposta.

Tabela 16: Condições otimizadas de pré-concentração de Cd(II) em um sistema em fluxo.

Variáveis do Sistema	Valores Otimizados
Massa do adsorvente (mg)	25
Concentração do eluente (mol L^{-1})	1
Volume do eluente (μL)	250
Vazão de pré- concentração (mL min^{-1})	2

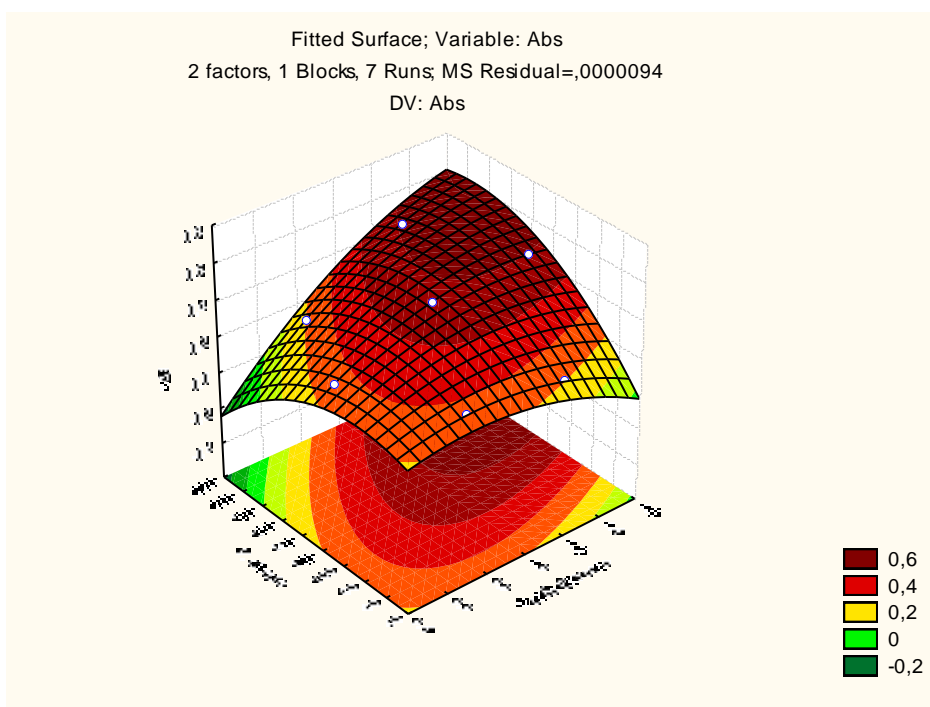


Figura 24: Superfície de resposta par Matriz de Doehlert.

A tabela 17 apresenta os dados de análise de variância (ANOVA) obtidos a partir dos dados experimentais. É possível observar a partir dos valores de R-sqr (0,99992), que 99% dos dados experimentais são descritos pelo modelo obtido na

superfície de resposta, indicando que não há falta de ajuste no modelo proposto, o que também pode ser verificado por meio do valor de MS Residual próximo a zero.

Tabela 17: Dados da superfície de resposta - ANOVA.

Factor	ANOVA; Var.:Abs; R-sqr=,99992; Adj:,99952 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 7 Runs; MS Residual=,0000094 DV: Abs				
	SS	df	MS	F	P
(1)Vazão Ext.(L)	0,0432	1	0,0432	4608	0,009378
Vazão Extração(Q)	0,005551	1	0,00555	592,111	0,026148
(2)V. eluente(L)	0,014787	1	0,01479	1577,23	0,016027
V. Eleuente(Q)	0,025781	1	0,02578	2749,95	0,012138
1L by 2L	0,03404	1	0,03404	3630,96	0,010564
Error	0,000009	6	9E-06		
Total SS					

A figura 25 apresenta o gráfico de resíduos obtido para os valores experimentais da superfície de resposta. Os pontos espalhados no gráfico indicam que os resultados não apresentam uma tendência. Se um modelo deixar resíduos tendenciosos ele é inadequado para fazer inferências precisas sobre o comportamento destes dados no campo experimental em questão.

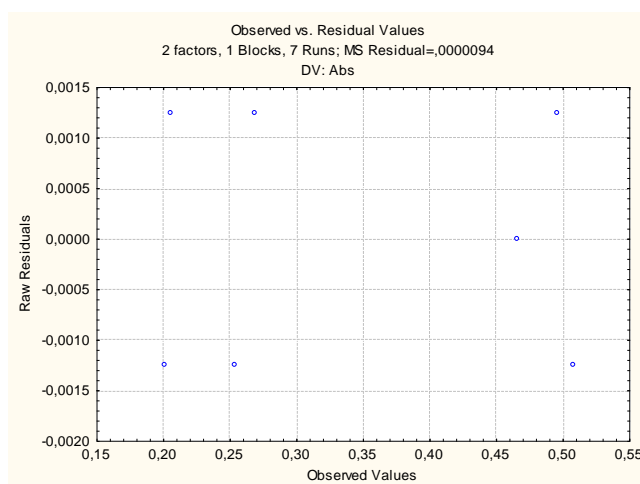


Figura 25: Gráfico do Valor Residual da Matriz de Doehlert.

6.12 – Interferentes

No decorrer do desenvolvimento de um método analítico, se faz necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Devido ao insólito emprego da palha do café in natura como adsorvente alternativo na extração de

metais, foi efetuado um estudo detalhado do desempenho adsorptivo do Cd(II), na presença de possíveis interferentes. O teste foi efetuado, através de soluções binárias, preparadas em diferentes proporções, contendo o possível íon interferente e o elemento de interesse. Os resultados foram analisados por meio do cálculo do fator de interferência e estão apresentados na Tabela 18.

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

$$FI = A'/A \quad (\text{Equação 14})$$

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.

Assim, se $FI = 1$, pode considerar que não ocorre interferência, mas quando $FI < 0,90$ ou $FI > 1,10$ tem-se como consequência um aumento ou decréscimo do sinal analítico provocado pelo interferente.

Tabela 18: Proporções entre analito/interferente e fatores de interferência.

Proporção Proporção/interferente	Fator de interferência
(Cd ²⁺ /Cu ²⁺) / 1:1	0,37
(Cd ²⁺ /Fe ³⁺) / 3:1	2
(Cd ²⁺ /Mn ²⁺) / 10:1	2,6
(Cd ²⁺ /Zn ²⁺) / 10:1	2,8
(Cd ²⁺ /Ca ²⁺) / 2:1	1,43
(Cd ²⁺ /Mg ²⁺) / 2:1	1,1
(Cd ²⁺ /Na ⁺) / 1:1	0,7
(Cd ²⁺ /K ⁺) / 2:1	1
(Cd ²⁺ /Cr ³⁺) / 3:1	1,76
(Cd ²⁺ /Co ²⁺) / 1:1	0,65

Através dos resultados é possível inferir que o processo de determinação dos íons cádmio após extração/pré-concentração usando a palha do café seca como adsorvente é influenciada por todos os íons estudados, dentro das concentrações analisadas. Os íons Cu, Na e Co interferiram negativamente, enquanto que os íons Fe, Mn, Zn, Ca e Cr interferiram positivamente. Cabe ressaltar que as espécies metálicas que apresentam elevado caráter eletronegativo possuem maior afinidade por sítios adsorptivos presentes em adsorventes naturais. Nessas condições os metais mais eletronegativos seriam preferencialmente adsorvidos, posteriormente se os sítios de adsorção do adsorvente ainda não estivessem saturados, os metais menos eletronegativos em seguida seriam adsorvidos (TARLEY, et al., 2004). Essa referência pode justificar o decréscimo acentuado no sinal analítico na determinação de Cd(II) quando elementos mais eletronegativos como o Cu(II) e Co(II) são utilizados como concomitantes. Entretanto, não justifica a interferência em função das espécies metálicas Zn(II) e Fe(III), sendo a sequência da eletronegatividade dos íons analisados $Cu > Co > Fe > Zn > Cd > Mn > Cr > Mg > Ca > Na > K$.

Embora pouco comum, a presença do concomitante pode gerar interferências positivas no sinal analítico, como é o caso do efeito dos íons Ca(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II). Neste caso, além da interferência ocorrer na fase sólida do adsorvente, é também revelada na etapa de atomização na chama. A explicação é que os equilíbrios termodinâmicos que ocorrem na chama até a liberação do átomo livre no estado gasoso, podem ser modificados pela presença de íons concomitantes.

Os sinais analíticos não apresentaram um padrão em função do aumento ou diminuição da proporção concomitante/analito, pois estas não apontam serem fatores determinantes na interferência. É importante observar que, problemas associados a interferências na fase sólida não são restritos para adsorventes lignocelulósicos, mas está presente em alguns adsorventes sintéticos e de origem natural como as bactérias (TARLEY, et al., 2004). No entanto, a literatura apresenta poucas publicações pertinentes à composição e ao mecanismo de comprometido na adsorção competitiva de íons metálicos, não existindo, assim uma uniformização adequada (ALVES, et al., 2008).

Apesar de os resultados observados para o fator de interferência, os valores obtidos nos testes de recuperação e de análise do material certificado apresentaram

resultados satisfatórios, apontando que sob as condições de análise o método proposto apresenta seletividade.

6.13 - Estabilidade e homogeneidade da coluna preenchida com palha do café seca

Os resultados relacionados na Tabela 19 revelam que os sinais analíticos médios obtidos entre diferentes colunas não apontam diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (teste t), apontando que a heterogeneidade da palha do café seca in natura não influencia na pré-concentração do Cd(II).

Tabela 19: Resultados dos testes de homogeneidade da coluna empacotada com palha do café seca in natura.

Coluna	Absorbância			Média	D.P.R(%)
1	0,1614	0,1774	0,1683	0,1690	0,79
2	0,1582	0,1262	0,1830	0,1558	2,84
3	0,1519	0,1519	0,1605	0,1547	0,49
4	0,1549	0,1619	0,1823	0,1663	1,40
5	0,1461	0,1704	0,1757	0,1641	1,50

O resultado do teste de estabilidade, para a palha do café seca in natura está apresentado na Figura 26. O adsorvente usado para confeccionar as mini-colunas, demonstra boa estabilidade frente a sucessivos ciclos pré-concentração/eluição utilizando HCl 1,0 mol/L⁻¹. Os resultados comprovam que os sítios adsorptivos permanecem inalterados nas condições especificadas de acidez e no número de injeções avaliadas. A estabilidade do bioadsorvente pode ser apontada como sendo excelente, se comparada com outros adsorventes. BAG e seus colaboradores propuseram um sistema de pré-concentração de Cd, Cu, Fe, Ni e Zn empregando bactéria (*Escherichia Coli*) imobilizada sobre sepiolita. Segundo os autores, as colunas foram estáveis até 20 ciclos de concentração/eluição quando utilizado soluções de HCl 1,0 mol/L⁻¹ como eluente.

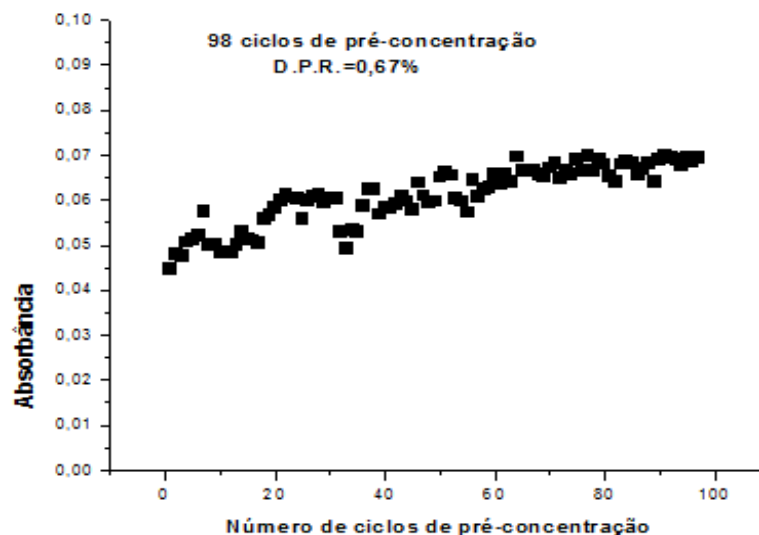


Figura 26: Estabilidade da Palha do café seca *in natura* frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=3$).

6.14 - Figuras de Mérito

Através das condições otimizadas, o desempenho do método foi avaliado, através da determinação dos parâmetros: faixa linear, precisão, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

A precisão do método foi determinada após dez ciclos consecutivos de pré-concentração/eluição de uma solução de Cd(II) $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Sempre que o valor calculado do DPR for menor que 7%, a precisão pode ser considerada adequada (SILVA, 2004).

O limite de detecção pode ser considerado como a menor quantidade de analito numa amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com precisão e exatidão (SWARTZ, 2007). O limite de quantificação expressa a menor concentração que pode ser quantificada pelo método com precisão e exatidão consideráveis. Foi determinado como dez vezes o desvio padrão obtido em dez ciclos de pré-concentração/eluição do branco dividido pela inclinação da curva de calibração.

A faixa linear de trabalho é definida como sendo a faixa de concentrações do analito ao longo da qual o método fornece resultados de ensaios proporcionais entre a concentração do analito e a absorbância (TAVERNIERS; DE LOOSE; BOCKSTAELE, 2004).

O fator de pré-concentração foi calculado, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré-concentração (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). A Tabela 20 apresenta as figuras de mérito obtidas para método proposto.

Tabela 20: Figuras de mérito do método de pré-concentração de Cd(II).

Figuras de mérito	Valores
Faixa linear ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	26,20 - 2000
D.P.R. (%)	0,11
Limite de detecção ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	7,85
Limite de quantificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	26,20
Coeficiente de correlação	0,998
Equação da reta	$\text{Abs} = 4,217 \times 10^{-4} [\text{Cd(II)}] + 0,00104$
Sensibilidade	$4,217 \times 10^{-4}$
Fator de pré-concentração	20,4

O fator de pré-concentração, apresentou-se satisfatório quando comparado a outros reportados na literatura, como ácido húmico, que apresenta fator de pré-concentração para Cd igual a 27 (PEREIRA, 2003), sílica 18,44 (COSTA, 2010), cascas de arroz 72,4 (TARLEY, 2004), polímero impresso (HIIP) 14 (TARLEY, 2017), e para o Mn o fator de pré-concentração foi de 17 em mini-colunas recheadas com orcinol (Br-TAO) (LE MOS, et al.; 2009). É importante salientar a característica off line do método proposto, o que acaba por conferir a ele menores fatores de pré-concentração quando comparado a métodos em fluxo online.

6.15 - Testes de recuperação

Os testes de recuperação para o método proposto foram realizados em amostras de sucos industrializados das seguintes frutas, caju, abacaxi, laranja e goiaba adquiridas no comércio local. Foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo. A Tabela 21 apresenta os resultados de recuperação.

Tabela 21: Testes de recuperação de Cd(II) em amostras de sucos.

Amostras	Cd(II) $\mu\text{g L}^{-1}$		Recuperação %	Incerteza ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Adicionado	Encontrado		
Suco de caju	500	503,55	100,72	0,0005
Suco de abacaxi	500	527,17	105,4	0,016
Suco de laranja	500	548,5	109,7	0,017
Suco de goiaba	500	533,02	106,6	0,029

Os resultados expostos acima demonstram que a metodologia proposta não apresentou problemas associados ao efeito de matriz, visto que a recuperação dos íons Cd(II) nas amostras analisadas apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

6.16 - Análise do material certificado

A exatidão do método foi avaliada também, utilizando um material certificado de referência de água (APS-1071). Este material certificado apresenta As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se e Ag nas seguintes concentrações 100, 50, 50, 100, 100, 20, 50, e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em sua composição. Os resultados da análise do referido material estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Análise do material certificado.

Amostra	Método Proposto Cd(II) $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor Certificado Cd(II) $\mu\text{g L}^{-1}$
Água de Rio - 1071	99,79 \pm 0,013	100,00 \pm 0,5

O resultado da análise do material certificado revela valores consistentes quando comparado com o valor de referência, corroborando a confiabilidade do método desenvolvido.

7. CONCLUSÃO

O método proposto avaliou a palha do café seca e palha do café melosa *in natura* e tratadas com hidróxido de sódio (NaOH), ácido nítrico (HNO₃), metanol (CH₃OH), como adsorventes frente a diversos íons metálicos, sendo que a palha do café seca *in natura* apresentou maior eficiência na adsorção dos íons Cd(II).

Com relação à caracterização do adsorvente, através das técnicas utilizadas, como Espectroscopia de Infravermelho, Energia dispersiva de Raio-X dentre outras, foi possível configurar os principais grupos funcionais associados aos possíveis sítios adsorptivos responsáveis pela interação dos íons de Cádmio com o adsorvente em estudo. A Difração de Raios-X permitiu concluir que os materiais adsorventes apresentam simultaneamente picos decorrentes de ambas as características, amorfa e cristalina, com predominância de um aspecto amorfo. A caracterização foi desenvolvida com o objetivo de avaliar e elucidar um melhor conhecimento sobre a estrutura da superfície do adsorvente.

Os dados apresentados sobre as isotermas de adsorção forneceram valores que compilam que a interação adsorvato-adsorvente ocorre através de processos de quimiossorção e monocamada, ajustando favoravelmente ao modelo de Langmuir. A cinética de adsorção apresentou melhores resultados para o modelo de pseudo-segunda ordem.

A otimização multivariada dos parâmetros foi realizada por meio de O planejamento fatorial 2⁴ que permitiu avaliar as melhores condições para o funcionamento do sistema em fluxo com um número menor de experimentos, além de dar informações a respeito das interações entre as variáveis. O ponto central deste trabalho consiste nos valores obtidos durante os procedimentos de validação, uma vez que os valores observados para o limite de detecção e quantificação são satisfatórios quando comparados com aqueles obtidos em outros trabalhos que fazem uso de adsorventes naturais para pré-concentração de íons metálicos. Além do que, o adsorvente apresentou boa estabilidade frente a quase 100 ciclos de extração/eluição.

Atualmente, existe uma preocupação com os problemas ambientais, o que tem levado a um aumento do interesse sobre a destinação dos resíduos gerados no processamento agroindustrial do café, sendo viável o seu reaproveitamento por ser encontrado com facilidade e por apresentar baixo custo. O adsorvente natural em

estudo, ainda não havia sido descrito na literatura em sistemas de pré-concentração através dessa metodologia.

8. REFERENCIAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em www.abic.com.br. Acesso em 04 de março de 2016.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. *Physical chemistry of Surfaces*. 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 1997.p. 808

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAIS, A. C.; SERPA, A. W.; “Remoção de metais em afluentes industriais por aluminossilicatos”. *Química Nova*, v.25, p.1145-1154, 2002.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. “Biosorption of heavy metals”. *Research Journal Chemistry and Environment*, v. 7, n. 5, p.71-79, 2003.

AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. “Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.

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*”. v. 48, p. 34-37, 2002.

ALBUQUERQUE. JR, E. C. *Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B*. Recife, Centro de Tecnologia e Geociências- Universidade Federal de Pernambuco, 2002. Dissertação de Mestrado.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, p.339, 1990.

ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M. “*Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata*”. *Horizonte Científico*, v.1, n. 9, 2008.

ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. D. P.; CARASEK, E. “Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in na on-line system coupled to FAAS” *Talanta*, v. 80. p.1136-1138, 2010.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M.; “Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry”. *Microchemical Journal*, v.109, p.16-22, 2013.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of limit detection. *Analist*. v. 112, 199 p. 1987.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA 2010. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta,129 p. 2010.

ANNADURAI, A.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. “*Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels*”. *Water Science and Technology*, Oxford, v. 47, p. 185–190, 2003.

ARAÚJO, C. S. T. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir de bagaço de cevada e lignina purificada para a avaliação da adsorção de metais. 2013, 28 f. Relatório de Atividades (Estágio pós-doutoral) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

ARAÚJO, C. S. T., “Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração d $Ag_{(I)}$ utilizando a Moringa oleífera Lam.” Universidade Federal de Uberlândia –UFU, 2009(d).Programa de Pós-Graduação em Química. 186f.

ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C. H. “Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo”. Química Nova, v. 28, n. 4, p. 739-742, 2005.

BABEL, S.; KURNIAWAN, A. T.; “Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut Shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan”. Chemosphere, 54, 951-967, 2003 (a).

BAG, H.; LALE, M.; TURKER. A. R.; “Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite”. Talanta, v. 47, p. 689-696, 1998.

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.

BALISTRERI, L. S; MURRAY, J. W; “The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) major ion seawater”, Am. J. SCI. n. 281, p.788- 809, 1998.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; BOUSSAOU, A.; MAKHFOUK, M.; “Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent”. J. v. 258, p. 66-71, 2010.

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

BARROS, N. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, Campinas, 1995.

BARROS, A. R. B.; Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Florianópolis, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. Dissertação Mestrado, 89p.

BIANCHIN, J. N.; MIOR, R.; MARTENDAL, E.; CARLETTO, J. S.; CARASEK, E. "Multivariate optimization and application of silica gel chemically modified with Niobium (V) oxide for the determination of Ni (II) in aqueous matrices in an on-line system". Eclética Química, n. 33, p. 25-32, 2008.

BOPARAI, H. B.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. “Kinetics and thermodynamics of cadmium removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles”. Journal of Hazardous Materials. v. 186, n. 1-5, p. 458-456, 2011.

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

BORÉM, F. M., CORADI, P. C.; SAATH. R.; OLIVEIRA, J. A. “Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperaturas. Ciênc. Agrot., Lavras, v. 32, n. 5, p. 1609-1615, 2008.

BOŽIĆ, D.; GORGIEVSKI, M.; STANKOVIĆ, V.; ŠTRBAC, N.; ŠERBULA, S.; PETROVIĆ, N. “Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust-Kinetics, mechanism and equilibrium of the process”. Ecological Engineering, v. 58, n. 1, p. 202-206, 2013.

BRESANI, R.; ESTRADA, E.; JARDIM, R. “Pulpa y peramino de café. I. Composición química y contenido de aminoácidos de la proteína de la pulpa”. Turrialba, v. 22, n. 3, p. 299-304, 1972.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, L. V.; GUERREIRO, C. M.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café”, Revista Química Nova. v. 31. p. 1048-1052, 2008.

BURGER, J., GAINES, K. F., BORING, C. S., STEPHENS, W. L., SNODGRASS, J., DIXON, C., MCMAHON, M., SHUKLA, S., SHUKLA, T., GOCHFELD, M., “Metal Levels in Fish from the Savannah River: Potential Hazards to Fish and other Receptors”. Environ. Res. A 89, p. 85–97, 2002.

CANUTO, M. F. C. S.; FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTE, E. B.; GOMES, W. C.; MEDEIROS, M. R.; “Remoção do íon metálico cádmio Cd(II) utilizando resíduo da indústria alcooleira”. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, n. 22, p. 29-33, 2007.

CARVALHO, D. C.; COELHO, L. M.; ACEVEDO, M. S. M. S. F. The oligoelements.

CARVALHO, F. M.; A estratégia dos produtores de café com relação ao uso econômico de nitrogênio e potássio, Escola Superior de Agricultura de Lavras Lavras-MG, 1992. Dissertação de Mestrado.

CASTRO, S. V.; Efeitos de Metais Pesados presentes na Água sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas-MG. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CHAIB, M.; HATTAB, F. “Adsorption of Cr(VI) and Cd(II) on charcoal from Alep pine: effects of simple chemical and thermal post treatments”. Journal Applied Chemistry, 3.2, p.207, 2007

CHEN, B. Y.; UTIGIKAR, V. P.; HARMON, S. M.; TABAK, H. H.; BISHOP, D. F.; GOVIND, R.. “Studies on Biosorption of Zinc(II) and Copper(II) on *Desulfovibrio Desulfuricans*”. International Biodeterioration & Biodegradation, n.46, p.11-18, 2000.

CHOUDHURY, T. R.; PATHAN, K. M.; AMIN, M.; N.; ALI, A.; QURAIHI, 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.

CÍCERO, C. M.; KLUTHCOUSKI, J.; GADIOLO, J.; PIANOSKI, J.; BASANTA, M. V.; VILELA, O. V.; KANASHIRO, S. *Poluição do solo e da água devido às práticas agropecuárias*. Piracicaba, 1997, Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz, Universidade de São Paulo. 119p.

CLARK, G. L.; TERFORD, H. C. Fluorescent Spectral Analysis for Iron. Analysis Chemistry, p.1416-1418, 1965.

COELHO, NÍVIA M. M.; Carvalho, D. C.; COELHO, Luciana Melo; ACEVEDO, M. S. M. The oligoelements. Handbook of Mineral Elements in Food. 1ed., 2015, v. , p. 1

COELHO, G. F. Utilização da casca da castanha de caju *Anacardium Occidentale L.* como bioissorvente de metais. Paraná, Programa de Pós-Graduação em Agronomia - UNIOEST, 2014. Dissertação de Mestrado, 133p.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, Levantamento de Safra. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: abril 2016.

COSTA, L. M. Avaliação de óxidos mistos metálicos (Al_2O_3/Nb_2O_5) dispersos em matriz porosa de sílica como adsorvente de íons Cd^{2+} em sistema FIA. Alfenas, Programa de Pós –Graduação em Química-Universidade Federal de Alfenas, 2010. Dissertação de Mestrado, 82p.

COSTODES, T. V. C., TATY-, FAUDUET, H., PORTE, C., DELACROIX, A. “Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*”. J. Hazard. Mater, B105, p. 121–142, 2003.

CURBELO, F.D.S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002. Dissertação de Mestrado, 102p.

DEHELEAN, A.; MAGDAS, D. A.; “Analysis of Mineral and Heavy Metal Content of Some Commercial Fruit Juices by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”. Scientific World Journal, v.13, p. 6-6, 2013.

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.

DUTRA, R. L.; MALTEZ, H. F.; CARASEK, E. Talanta, v. 69, p. 488-493, 2006.

EURACHEM/CITAC – Work Group. Guide of quality in analytical chemistry – An aid to accreditation. 2. ed. 2002.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. “Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo”. Química Nova, v. 27, n. 6, p.849-854, 2004.

FEBRIANTO, J.; KOSASHIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWA, N.; ISMADJI, S. "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies". *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FEIZI, M.; JALALI, M.; "Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, p. 125-136, 2015.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel". *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n.1, p. 49-54, 2011.

FERREIRA, S. L. C., ANDRADE, J. B., KORNA, M. G. A., PEREIRA, M. G., LEMOS, V. A., SANTOS, W. N. L., RODRIGUES, F. M., SOUZA, A. S., FERREIRA, H. S., SILVA, E. G. P., "Review of Procedures Involving Separation and Preconcentration for the Determination of Cadmium Using Spectrometric Techniques". *Journal of Hazardous Materials*, n. 145, p. 358-367, 2007.

FERREIRA, K. A.; ALCÂNTARA, R. L. C. "Approaches for implementation of the postponement strategy: a multicase study in the food industry". *Gestão & Produção*, v. 20, n. 2, p. 357-372, 2013.

FERREIRA, R. V. P.; "Aplicação de biossorbentes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos", IPEN, São Paulo, 2014.

FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 5ed. Blackwell Science, Oxford, 2000.

FILHO, E. R.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, C. A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYNS, V. L. Efeito da casca de café (*coffea arabica*, l.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria. *Ciênc. agrotec. Lavras*, v. 24, n. 1, p. 225-232, 2000.

FONTANALS, N.; MARCE, R. M.; BORRULL, F.; *Trends Anal. Chem.*, 24, 394, 2005.

FRANCISCHETTI, J. *Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos através da Filtração Adsorptiva*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. Dissertação de Mestrado, 91p.

FREITAS, C.A.S. "Estabilidade do suco tropical de acerola (*Malpighia emarginata* d.c.) adoçado envasado pelos processos hot-fill e asséptico". *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.26, n.3, 2006.

FROES, R. E. S.; NETO, W. B.; SILVA, N. O. C.; NAVEIRA, R. L. P.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. "Multivariate optimization by exploratory analysis applied to the determination of microelements in fruit juice by inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochimica Acta Part B*, p. 619-622, 2009.

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.

GOMES-BRENES, R., BENDAÑA, G., GONZÁLES, J. M. JARQUÍN, R., BRAHAM, J. E. Y BRESSANI, R. "Efectos del tratamiento de la pulpa del café, fresca o ensilada com hidróxido de calcio, sobre su valor nutritivo". Arch. Latinoam. Nutr., v. 38, p. 173-187, 1988.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, A. R.; MARTELLI, P. B. "Processo de obtenção da fibra da casca de arroz modificada, Fibra da casca de arroz modificada, uso da fibra da casca de arroz modificada". UFSJ, 2007. Patente de Inovação n.pi 073218-8.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 1.ed. London and New York: Academic Press, 1962.

HANSHEM, A.; ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; EL-SAKHAWY, M. "Grafting of high α -cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution". Polymer-Plastics Technology and Engineering, v.45, p.135-141, 2006.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. "Mass transfer - fundamentals and applications". New Jersey (USA): Printice-Hall Inc., p. 455 – 500, 1985.

HO, Y. S.; MCKAY, G. "Pseudo-second-order model for sorption process". Process Biochemistry, v. 34, n.5, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat". Water Res., v.34(3), p.735-42, 2000.

ILLY, E. "Um dos prazeres simples da vida é bastante complicado: A saborosa complexidade do café". Revista Scientific American Brasil, p. 48-53, 2002.

INMETRO-Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQCGCRE-008, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). - Orientações para a Seleção e Uso de Materiais de Referência. DOQ-CGCRE-016, Revisão 02, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARTIZATION (ISO). ISO GUIDE 35: Reference materials – General and statistical principles for certification. Geneva, 2006.

JENKINS, R.; DEKKER, M.; Quantitative X-ray Spectrometry. Nova Iorque, p.48-58, 1981.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. "Peanut hull pellets as a single use sorbert for the capture of Cu (II) from wastewater". Waste Manage, v.22, p.471-480, 2002.

JUNIOR, M. G.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R.; PROTÁSIO, T. P.; "Caracterização de polpas de bambu modificadas quimicamente visando melhorias em suas interações interfaciais para aplicações em compósitos". Revista Iberoamericana de Polímeros, v. 13 (3), p. 89-102, 2012.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., "Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust". Journal of Colloid and Interface Science, v. 292, p.354-362, 2005.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon", Bioresource Technology, v. 98, n. 1, p.14-21, 2007.

KURNIAWAN, T. A.; "Improving Environmetal through The Use of Solid Waste as Low-Cost Materials for Heavy Metal Removal from Contaminated Wastewater". Sci. Total Environ., p. 366-409, 2006.

KYZAS, G.Z.; "Resíduos de café comercial como materiais para adsorção de metais pesados em soluções aquosas". Journal materials, p. 1826-1840, 2012.

LAGERGREN, S. "On the theory of so-called adsorption dissolved substances". Handlingar Band. v. 24, p.1-39, 1898.

LEMOES, V. A.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A. "An automated preconcentration system for the determination of manganese in food samples". Journal of foof composition and analysis, v.22, p. 337-342, 2009.

LIMA, V.L.A.G.; MÉLO, E.A.; LIMA, L.S. "Avaliação da qualidade de suco de laranja industrializado". Boletim CEPPA, v. 18, n. 1, p. 95-104, 2000.

LIMA, R. B. Processo para a Produção de Carvão Ativo a partir do Subproduto Resultante da Lixívia Alcalina da Cinza da Casca do Arroz. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina -2010, Dissertação de Mestrado, 111p.

LO MONACO, P. A.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M. A.; JORDÃO, C. P. "Eficiência de matérias orgânicas filtrantes no tratamento de águas residuais da lavagem de despolpa dos frutos do cafeeiro". Revista Engenharia na Agricultura, v. 10, n. 1-4, p. 40-47, 2002.

LOPES, W. A.; "Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho". Química Nova, v. 27, p. 670-673, 2004.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. "Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain". Process Biochemistry, v. 36, p.59-67, 2000.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. McGraw-Hill, Inc. 5th ed. 1993.

MACCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. New York: McGraw Hill International, 6th ed. 2001.

MADEJA, A. S.; WELNA, M.; JEDRYCZKO, D.; POHL, P.; “Developments and strategies in the spectrochemical elemental analysis of fruit juices”. Trends in Analytical Chemistry. v. 55, p. 68–80, 2014.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Agronegócio Café-CONAB Histórico da Estimativa de Safra de Café, 2015.

MARAHIEL, F.; GHAEDI, M.; MONTAZEROZHORI, 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.

MARANON, E. E.; SASTRE, H.; “Heavy metal removal in packed beds using apple wastes”, Bioresource Technol., v.38, p.39-43, 1991.

MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. N.; COELHO, N. M. M. “Assessment of the Use of Moringa oleifera Seeds for Removal of Manganese Ions from Aqueous Systems”. Bioresource Technol., v. 8(2), p.2738-2751, 2013.

MARTÍN-LARA, M. A.; PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; CALERO, M.; TORO, L. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. Journal of Hazardous Materials, v. 156, p.448-457, 2008.

MARTINKOVÁ, E.; CHRASTNÝ, V.; FRANCOVÁ, M.; SÍPKOVÁ, A.; ČUŘÍK, J.; SKA O. M.; MIŠI, C. L. “Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes”. Journal of Hazardous Materials, v. 302, p. 114-119, 2016.

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

MEMOM, J. R.; MENON, S. Q.; BHANGER, M. I.; MEMOM, G. Z.; EL-TURKI, A.; ALLEN, G. C. “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, n. 2, p. 260-265, 2008.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Programa de Pós-Graduação Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis, 2002. Dissertação de Mestrado. 117p.

MONTANHER, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. Universidade Estadual de Maringá – Maringá, 2009. Tese de doutorado. 135p.

MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural waters. New York: Springer-Verlag, 1984. p. 328.

NANCHARAI, Y. V.; MOHAN, S. V.; LENS, P.N.L.; "Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review". V. 66, p. 219-232. 2014.

OLIVEIRA, S. L.; Avaliação da casca de café melosa em rações para suínos em determinação. Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, UFLA, 2001. Dissertação de Mestrado, 74p.

OLIVEIRA, V. Casca de café em rações isoenergéticas para suínos em crescimento e terminação (Digestibilidade e Desempenho). Lavras, Programa de Pós-Graduação em Zootecnia), UFLA, 1999. Dissertação de Mestrado. 61p.

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, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D.; "Casca de café não tratada, como biossorbentes para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas". *Journal Hazardous Materials*, p. 507-512, 2008.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. "The removal of heavy metals by using agricultural wastes". *Water Science Technology*, v. 28, p. 247, 1993.

PAGANINI, P. P. Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em tecnologia nuclear de materiais- IPEN, 2007. Dissertação de Mestrado, 151p.

PENHA, S.R.; 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 adsorbente de baixo custo para a remoção de íons metálicos (Co^{2+} and Ni^{2+})". *Revista Virtual de Química*, 2016.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z.; "Preconcentration of Cd(II) and Pb(II) Using Humic Substances and Flow Systems Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry". *Microchim. Acta*, v.146, p. 215–222, 2004.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LORÉNS, M. "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste". *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, B139, p. 122–131, 2007.

PHAN, N. H. et al. "Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon*". v. 44. p. 2569-2577. 2006.

PINHEIRO, A. M.; "Avaliação química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas integrais: abacaxi, caju e maracujá. Ciência e Tecnologia de Alimentos". Campinas, v.26, n.1, 2006.

PINO, G. H.; Biossorção de metais pesados utilizando o pó da casca de coco verde (cocos nucifera). Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação, Pontifícia Universidade Católica - PUC, 2005. Dissertação Mestrado.

PROPINO, K. K. P. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. João Pessoa, Programação de Pós-Graduação em Química-Universidade Federal da Paraíba, 2009. Dissertação de Mestrado.

PULGARIN, C., SCHWITZGUEBEL, J. E TABACCHI, R." Comment blanchir les residus du café noir". Biofutur, v. 102, p. 43-50, 1991.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCIA, F.; TASCÓN, J. M. D.; "Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic. Carbon", v. 43, p.2857-2868, 2005.

RAIJ, B. V.; Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba: Ceres, POTAFOS, 1991.

RAO, M. M.; RAMESHB, A.; RAO, G. P.; SESHIAH, K. "Removal of copper and cádmium from the aqueous solutions by actived carbono derived from Ceiba pentandra hulls". Journal of hazardous Materials, 123-129, 2006.

RAYMUNDO, A. S.; RIBEIRO, A. V. F. N.; "Estudo da casca/palha de café como adsorvente natural para remoção de corante têxtil". CEFETES, III Jornada de Iniciação Científica, p. 23-24, 2008.

REILLY, C.; Metal contamination of food, 2nd ed., London: Elsevier, p.284, 1991.

RIBEIRO, R. F. L. Avaliação de tortas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso. Belo Horizonte, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas-Universidade Federal de Minas gerais, 2012. Tese de doutorado, 159 p.

REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. "A análise química por injeção em fluxo contínuo". Química Nova, 12, 82-91, 1989.

ROMANIELO, L. L.; Modelagem matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente. Campinas, Programa de Pós-Graduação. Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese de Doutorado

RUSSEL, J. B.; Química Geral 2^a ed. São Paulo: Makron Books, v. 2,1994.

SALGADO, P. E. T. Em Fundamentos de Toxicologia. 2^oed. São Paulo: Atheneu, 2003.

SANTOS F^a, M. M.; REIS, B. F.; BERGAMIN F^o, H.; BACCAN, N. "Flowinjection determination of low levels of ammonium ions in natural waters employing

preconcentration with a cation-exchange resin". *Anal. Chim. Acta*, v. 261, p. 339-343, 1992.

SANTOS F^a, M. M.; REIS, B. F.; KRUG, F. J.; COLLINS, C. H.; BACCAN, N. "Sulphate preconcentration by anion exchange resin in flow injection and its turbidimetric determination in water". *Talanta*, v. 40, p. 1529-1534, 1993.

SAMPAIO, L. R.; MEDEIROS, E. P.; CONRADO, L. S. Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre em soluções aquosas, IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa, 2010.

SCHÄFER, S. G.; DAWES, R. L. F.; ELSENHANS, B.; FORTHS, W.; SCHOMANN, K. *Metals, Ed. Toxicology*, San Diego; Academic Press, 1999.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. "Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*". In: HELENE BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org). *Green Design, Materials and Manufacturing Processes*. Led. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v. 1, p. 433-436, 2013.

SEGAL, L.; CREEELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the Xray diffractometer". *Textile Research Journal*, v.29, p.786-794, 1999.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. Em *Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas-SP, 2003.

SHREADAH, M. A.; SHOBIER, A. H.; GHANI, S. A. A.; ZOKM, G. M. E.; SAID, T. O. "Major ions anomalies and contamination status by trace metals in sediments from two hot spots along the Mediterranean Coast of Egypt." *Environ Monit Assess*, p.187-280, 2015.

SILVA, E. L. Desenvolvimento de tecnologias analíticas para a determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI-FAAS, com SEP usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1- imidazolil) propil. Programa de Pós-Graduação Instituto de Química. Santa Catarina, 2004. Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; "Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*)". *Cad. Pesq.*, São Luis, 2010. v.17, n.3.

SILVA, L. A.; Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais). Uberlândia-MG, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Monica, 2009. Dissertação de Mestrado, 75p.

SILVA, P. J.; “Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado” , Campinas SP, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica- UNICAMP, 2012. Dissertação de Mestrado, 119p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SINGH, K. K.; RUPAINWAR, D. C.; HASAN, S. H. “Low cost bio-sorbent maize bran for the removal of cadmium from wastewater, J. Ind. Chem. Soc. 82, p. 342-346, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 9ª ed. Norte-americana, Editora Thomson, São Paulo- SP, 2014.

SOARES, R. L. D.; DELVIVO, F. M.; DE MARCO, L. M.; AGUIAR, M. J. B.; JUNQUEIRA, R. G.; FIGUEIREDO, A. F. S.; SILVESTRE, M. P. C. “Emprego do carvão ativado para a remoção de fenilalanina de leite em pó. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos”. v. 22, n.1, p. 65-84, 2004.

SOARES, J. L.; Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Florianópolis, 1998. Programa de Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 84p.

SOCOL, C. R., “Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado”. In: EMBRAPA-CAFÉ. (Org.). I SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL. 1 ed. BRASILIA: EMBRAPA, 2002. v. 1, p. 83-98.

STREY, L.; GONÇALVES JR, A, C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G, F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D. C. “Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of Pinus elliottii”. In: HELENE BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org). Green Design, Materials and Manufacturing Processes. Led. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v. 1, p. 433-436, 2013.

SUÁREZ-GARCIA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. “An comparative study of the thermal decomposition of Apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid. Polymer Degradation and Stability”. v. 75, p. 375-383, 2002.

SUN, S. F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues, 2º ed. JohnWiley & Sons. Inc. 2004.

SWARTZ, M. Method Validation. Chromatography. Milford, MA, USA. 2007.

TANA, G.; HONGYAN, Y.; YONG, L.; DAN, X. “Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. Journal of Hazardous Materials”. Amsterdam, v. 174, p. 740–745, 2010.

TANG, G., BECKAGE, B., SMITH, B., AND MILLER, P. A.: "Estimating potential forest NPP, biomass and their climatic sensitivity in New England using a regional dynamic ecosystem model". *Ecosphere*1, 1–20, 2010.

TARLEY, C. R. T.; CORAZZA, M. Z.; OLIVEIRA, F. M.; SOMERA, B. F.; NASCENTES, C. C.; SEGARELLI, M. G.; " On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel íon-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent". *Microchem. J.* 131, p. 57-69, 2017.

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". *Microchem. J.* 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 de doutorado, 134 p.

TARLEY, C. R. T., FERREIRA, S. L. C., ARRUDA, M. A. Z. "Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS". *Microchemical Journal*, v. 77, p.163-175, 2004.

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

TAVENIERS, I.; DE LOOSE, M.; BOCKSTAELE, E. V. "Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. Trends in Analytical". *Chemistry*, v. 23, n. 8, p. 535-552, 2004.

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.

TORMEN, L.; TORRES, D. P.; DITTERT, I. M.; ARAÚJO, R. G. O.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J.; "Rapid assessment of metal contamination in commercial fruit juices by inductively coupled mass spectrometry after a simple dilution", *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, p. 95-102, 2011.

TSENG, R. L. "Simultaneous determination of digoxin and digitoxin by micellar electrokinetic chromatography and application to drug formulations". *Journal of Separation Science*, v.26, p.1693-1697, 2003.

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

VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; SILVA, A.; KLASSEN, M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; "Method development for the determination of

nickel in petroleum using line-source and high resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry” *Microchemical Journal*, v. 77, p.131-140, 2004.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. “Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café”. *Inf. Econ.*, São Paulo, v. 24, p. 9-16, 1994.

VERSIANI, L. C. F.; Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes *Moringa Oleífera*. Ouro Preto Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFOP, 2008. Dissertação de Mestrado, 96p.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S.; “Bacterial biosorbentes and biosorption, *Biotechnonology*”. *Advances*, p. 266-291, 2008.

VILELA, F.G.; PEREZ, J. R. O.; TEIXEIRA, J. C.; REIS, S. T. “*Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados*”. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, v. 25, n. 1, p. 198-205, 2001.

VOLESKY, B.; “Biosorption process simulation tools”. *Hydrometallurgy*, v.71, p. 179-190, 2003.

VOLESKY, B.; “Detoxificação of Metal-bearing Effluents: Biosorption for the Next Century”. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

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

WHO,; (1995) Trace Elements in Human Nutrition: report of a joint FAO/WHO/IAEA Expert Consultation. Geneva. Technical Report Series.

WHO,; World Health Organization. “Safety evaluation of certain food additives and contaminants”. Sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Geneva, p.563, 2004.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELKY, S. “Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent”. *Desalination*, v.265, n.1-3, p. 126-134, 2011.

WU, C.; KUO, C.; GUAN, S.; “Cinética de adsorção de íons de chumbo e zinco por resíduos de café”. *Pol. J. Environ. Stud.* v. 24, n. 2, p.761-767, 2015.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. “Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar”. In: International Nuclear, Atlantic Conference-INAC, Santos, CD-ROM, 2005.

YANG, T.; LUA, A. C.; “Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation”. *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 270-287, 2001.

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. "Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions". Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2004.

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.

ZAGATTO, E. A. G.; BRIENZA, S. M. B.; ARRUDA, M. A. Z.; JACINTHO, A. O. "Sistemas de análises químicas por injeção em fluxo envolvendo troca iônica: configurações básicas". Quím. Nova, 16, 130-132, 1983.

ZHANG, Y.; ZHENG, R.; ZHAO, J.; MA, F.; ZHANG, Y.; MENG, Q. "Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution". BioMed Research International, ID 496878, 2014.