



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni(II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrus reticulata* Blanco) como bioadsorvente.

**Mestranda: Gabriela da Costa Ribeiro**

**Orientadora: Prof. Dra. Luciana Melo Coelho**

**Uberlândia, Julho/2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e  
determinação de Ni(II) em matrizes alcoólicas utilizando  
cascas de mexerica (*Citrus reticulata* Blanco) como  
bioadsorvente.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Mestranda: Gabriela da Costa Ribeiro**

**Orientadora: Prof. Dra. Luciana Melo Coelho**

**Área de concentração: Química Analítica**

**Uberlândia, Julho/2011**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO  
E-mail: [epgquimica@ufu.br](mailto:epgquimica@ufu.br) - Fone: 3239-4385

**ALUNO(A): GABRIELA DA COSTA RIBEIRO**

**NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI007**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA**

**POS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:**

***“Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni(II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (Citrus reticulata Blanco) como bioadsorvente”***

**ORIENTADOR(A):**

**PROF<sup>a</sup>. DRA. LUCIANA MELO COELHO**

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 250 do Bloco 1F, no Campus Santa Mônica, no dia 22 de julho de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

**NOME:**

**ASSINATURA:**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciana Melo Coelho  
(UFG/Catalão)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras  
(IQUFU)

Prof<sup>a</sup> Dra. Clésia Cristina Nascentes  
(UFMG)

Uberlândia, 22 de julho de 2011.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pela vida e pelas oportunidades...

A meus pais Fênix e Márcia pelo amor e amizade, por me apoiarem e acreditarem na realização de mais um sonho...

À minha irmã, Marisa, e meu namorado, Gesiel, que sempre me apóiam, escutam, aconselham e por sempre estarem ao meu lado nas horas boas e ruins...

Aos meus avós, tios, primos e padrinhos pelo apoio e compreenderem minha ausência em momentos importantes...

À minha orientadora, Prof. Dra. Luciana Melo Coelho, e a Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pela dedicação, confiança, apoio e os conhecimentos compartilhados em todos os momentos...

Aos amigos e colegas que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Espectroscopia Aplicada, Ione, Vanessa, Rafel Mosquetta, Hélen, Eliezer, Fernanda, Sangela, Rafael Melo e Gustavo, obrigado pela ajuda, pelo conhecimento compartilhado e pelos bons momentos que passamos juntos...

Às pós-graduandas Carla e a Julia pela disponibilidade em realizar as análises de caracterização das cascas de mexerica...

À Mayta, secretária da Pós-Graduação em Química, pela paciência e ajuda...

Enfim agradeço a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente na conclusão deste trabalho...

*"Não fiz o melhor, mas fiz tudo para que o melhor fosse feito.  
Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes."*

*Martin Luther King*

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	X
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 O Etanol.....	3
2.2 A Mexerica .....	5
2.3 Adsorção.....	8
2.3.1 Isotermas de Adsorção .....	8
2.3.1.1 Isoterma de Langmuir.....	10
2.3.1.2 Isoterma de Freundlich .....	11
2.4 Pré-concentração em fase sólida empregando sistema FIA .....	12
2.5 Técnicas utilizadas no trabalho .....	14
2.5.1 Espectroscopia de absorção atômica com chama.....	14
2.5.2 Espectrometria na região do Infravermelho .....	15
2.5.3 Difração de raios-X .....	17
2.5.4 Análise termogravimétrica .....	17
3. OBJETIVOS .....	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Padrões, reagentes e amostras .....	20
4.2 Instrumentação.....	20
4.3 Metodologia Analítica .....	21
4.3.1 Preparação do adsorvente .....	21
4.3.1.1 Caracterização do bioadsorvente .....	21
4.3.1.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero.....	21
4.3.1.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	22
4.3.1.1.3 Difração de raios-X .....	22
4.3.1.1.4 Análise Termogravimétrica .....	22

4.3.1.1.5 Construção das isotermas de adsorção de Ni(II) .....	23
4.3.2 Pré-concentração de Ni(II) .....	23
4.3.2.1 Procedimento do sistema de pré-concentração em fluxo .....	23
4.3.2.2 Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração.....	25
4.3.2.3 Testes de seletividade .....	27
4.3.2.4 Avaliação do desempenho analítico .....	28
4.3.2.4.1 Homogeneidade e estabilidade da casca de mexerica .....	28
4.3.2.4.2 Faixa linear, precisão, limites de detecção e de quantificação .....	29
4.3.2.4.3 Parâmetros de descrição da eficiência do sistema de pré-concentração em linha..	29
4.3.2.5 Testes de recuperação .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
5.1 Caracterização da casca da mexerica <i>in natura</i> e tratada .....	32
5.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero.....	32
5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho Médio.....	33
5.1.3 Difração de raios-X .....	35
5.1.4 Análise Termogravimétrica .....	36
5.1.5 Construção das isotermas de adsorção de Ni(II) .....	37
5.2 Pré-concentração de Ni(II) .....	41
5.2.1 Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração.....	41
5.2.1.1 Construção da superfície de resposta.....	43
5.2.2 Testes de seletividade .....	45
5.2.3 Avaliação do desempenho analítico .....	47
5.2.3.1 Homogeneidade e estabilidade da casca de mexerica .....	47
5.2.3.2 Faixa linear, precisão, limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) .....	48
5.2.3.3 Parâmetros de descrição da eficiência do sistema de pré-concentração em linha.....	50
5.2.4 Testes de recuperação .....	51
6. CONCLUSÃO.....	52
7. REFERÊNCIAS .....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC) .....	4
<b>Tabela 2:</b> Valores de $R_L$ para comportamento das isotermas .....	11
<b>Tabela 3:</b> Valores de $K_f$ e a capacidade de adsorção .....	12
<b>Tabela 4:</b> Fatores e níveis do planejamento fatorial $2^4$ usado no sistema de pré-concentração .....	26
<b>Tabela 5:</b> Matriz para otimização da vazão de pré-concentração e massa do adsorvente....	27
<b>Tabela 6:</b> Composição dos experimentos usados para avaliação de íons concomitantes.....	28
<b>Tabela 7:</b> Constantes de adsorção de Ni(II) utilizando a casca da mexerica tratada com NaOH como bioadsorvente .....	40
<b>Tabela 8:</b> Matriz do planejamento fatorial $2^4$ e a resposta analítica na pré-concentração de Ni(II) no sistema proposto .....	41
<b>Tabela 9:</b> Matriz para otimização da massa do adsorvente e vazão de pré-concentração e a resposta analítica na pré-concentração de Ni(II) no sistema proposto .....	43
<b>Tabela 10:</b> Condições otimizadas para o sistema de pré-concentração.....	44
<b>Tabela 11:</b> Composição dos experimentos e a resposta analítica para avaliação dos íons concomitantes .....	46
<b>Tabela 12:</b> Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas usadas na pré-concentração de Ni(II).....	48
<b>Tabela 13:</b> Figuras de mérito do método de pré-concentração de Ni(II).....	50
<b>Tabela 14:</b> Teste de recuperação de Ni(II) em amostras alcoólicas .....	51



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Árvore de mexerica ‘Ponkan’ .....	7
<b>Figura 2:</b> Fruto de mexerica ‘Ponkan’ .....	7
<b>Figura 3:</b> Classificação das isotermas de adsorção .....	9
<b>Figura 4:</b> Ilustração do sistema de pré-concentração em linha .....	24
<b>Figura 5:</b> PCZ das cascas da mexerica <i>in natura</i> e tratada com NaOH .....	33
<b>Figura 6:</b> Espectros de Infravermelho Médio da casca da mexerica <i>in natura</i> e da casca de mexerica tratada com NaOH.....	33
<b>Figura 7:</b> Espectros de Infravermelho Médio da casca da mexerica tratada com NaOH e da casca de mexerica <i>in natura</i> .....	34
<b>Figura 8:</b> Difratoograma de raios-X da casca da mexerica <i>in natura</i> e da casca de mexerica tratada com NaOH .....	35
<b>Figura 9:</b> Termograma das cascas de mexerica <i>in natura</i> e tratada com NaOH.....	37
<b>Figura 10:</b> Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Ni(II) utilizando a casca da mexerica tratada com NaOH como adsorvente .....	38
<b>Figura 11:</b> Isoterma de adsorção de íons Ni(II) utilizando o casca da mexerica tratada com NaOH como bioadsorvente.....	39
<b>Figura 12:</b> Linearização da isoterma de adsorção de Ni(II): (A) aplicada ao modelo de Langmuir; (B) aplicada ao modelo de Freundlich .....	39
<b>Figura 13:</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Ni(II) usando absorvância integrada como resposta .....	42
<b>Figura 14:</b> Superfície de resposta para otimização do sistema proposto para pré-concentração de Ni(II) .....	44
<b>Figura 15:</b> Estabilidade da coluna recheada com casca de mexerica tratada com NaOH....	47
<b>Figura 16:</b> Curva de calibração de Ni(II): (A) com etapa de pré-concentração; (B) sem etapa de pré-concentração. ....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Atomic Absorption Spectrometry  
ANP – Agência Nacional de Petróleo  
CCD – Central Composite Design  
D.P.R. – Desvio Padrão Relativo  
EAC – Etanol Anidro Combustível  
EC – Eficiência de concentração  
EHC – Etanol Hidratado Combustível  
FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry  
FA – Frequência de amostragem  
FE – Fator de enriquecimento  
FIA – Flow Injection Analysis  
FTIR – Fourier Transform Infrared  
FT-MIR – Fourier Transform Middle Infrared  
IC – Índice de Consumo  
 $K_f$  - Constante da equação de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>  
LD – Limite de Detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
LQ – Limite de Quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
PZC – Point of Zero Charge  
 $Q_{\text{máx}}$  – Constante da equação de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )  
SPE – Solid Phase Extraction  
TGA – Thermogravimetric Analysis  
XRD – X-ray Diffraction

## RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de Ni(II) em etanol combustível, aplicando também a outras matrizes alcoólicas (cachaça e whisky). A metodologia mostra o uso de um sistema de pré-concentração com injeção em fluxo (FIA) e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O sistema de pré-concentração é composto de quatro válvulas solenóides de três vias, uma bomba peristáltica e uma minicoluna preenchida com bioadsorvente, no caso a casca de mexerica Ponkan lavada com NaOH. Fez-se a caracterização do bioadsorvente através de Espectroscopia de Infravermelho Médio, Análise Termogravimétrica e Difração de Raios X. O ponto de carga zero da casca de mexerica *in natura* e da lavada com NaOH foi de aproximadamente 4,8 e 6,0, respectivamente. As isotermas de adsorção foram construídas a fim de determinar a capacidade máxima adsorptiva e o tipo de interação entre o material e o íon Ni(II). Este trabalho utilizou métodos multivariados (planejamento fatorial completo  $2^4$  e superfície de resposta) para verificar as melhores variáveis químicas e de fluxo. As condições otimizadas do sistema de pré-concentração foram: vazão de pré-concentração  $4,27 \text{ mL min}^{-1}$ , concentração do eluente  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , massa do bioadsorvente 48,22 mg e pH inicial da amostra 6,0. Fez-se os testes de homogeneidade e estabilidade (40 ciclos pré-concentração/eluição) do bioadsorvente usado na metodologia proposta, bem como a avaliação da faixa linear ( $10,3 - 75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), precisão (D.P.R. de 0,90%), fator de enriquecimento (11,783), frequência de amostragem ( $15 \text{ amostras h}^{-1}$ ), eficiência da concentração ( $3,1008 \text{ min}^{-1}$ ), índice de consumo (0,85 ml), limites de detecção ( $3,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de quantificação ( $10,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) para avaliar o desempenho analítico. A metodologia proposta foi aplicada em amostras de etanol combustível, cachaça e whisky obtendo porcentagens de recuperação próximas de 99 - 110%.

Palavras-chave: *Citrus reticulata* Blanco, pré-concentração, matrizes alcoólicas.

## ABSTRACT

This work describes the development of analytical methodology for Ni(II) determination in ethanol fuel applying also to other alcoholic matrices (whisky and sugar cane spirits). The method involves the use of a flow injection (FI) preconcentration system and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The flow manifold was made up of four three-way solenoid valves, peristaltic pump and a minicolumn packed with the biosorbent obtained from tangerine peel Ponkan treated with NaOH. Middle Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and X-ray Diffraction were used to characterize the biosorbent. The point of zero charge of *in natura* tangerine peel and treated with NaOH were 4.8 and 6.0, respectively. Adsorption isotherms were used in order to identify the largest capacity of removal and the mechanisms involved between the material and the Ni(II). Multivariate methods were used (full factorial design 2<sup>4</sup> and response surface) for examine the best chemical and flow variables. The optimized conditions of the preconcentration system were: sample flow rate 4.27 mL min<sup>-1</sup>, eluent concentration of 1.0 mol L<sup>-1</sup>, biosorbent mass to 48.22 mg and sample initial pH 6.0. Test of homogeneity and stability (40 preconcentration/elution cycles) of the biosorbent used in the proposed method, as well evaluating the linear range (10.3 - 75 µg L<sup>-1</sup>), precision (R.S.D. de 0.90%), enrichment factor (11.783), sampling frequency (15 samples h<sup>-1</sup>), efficiency of concentration (3.1008 min<sup>-1</sup>), consumption index (0.85 ml), detection limits (3.1 µg L<sup>-1</sup>) and quantification (10.3 µg L<sup>-1</sup>) were performed to assess the analytical performance. The proposed methodology was applied in alcohol fuel samples, sugar cane spirits and whisky were found recovery to 99 - 110%.

Keywords: *Citrus reticulata* Blanco, preconcentration and alcoholic matrices

## 1. INTRODUÇÃO

A determinação de elementos químicos em concentrações muito baixas ( $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) constitui um grande desafio em química analítica (Alfassi *et al.*, 1992), visto que a sensibilidade das metodologias é de suma importância em diversas áreas como: medicina, meio ambiente, nutrição, geoquímica e arqueologia, dentre outras. (Mckenzie e Smythe, 1988; Yebra-Biurrun e Garcia-Garrido, 2001; Cid *et al.*, 2001; Dalway, 2000; Mallory-Greenogh *et al.*, 1998)

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) tem sido uma técnica muito aplicada para a determinação de elementos em vários tipos de amostras (Tao *et al.*, 2003). Uma das dificuldades encontradas no uso desta técnica é que a espécie de interesse está frequentemente presente em matrizes complexas e/ou em concentrações abaixo do limite de detecção, não podendo ser determinada diretamente. Recorrendo-se a técnicas de separação e pré-concentração é possível contornar esta dificuldade. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, co-precipitação, precipitação e extração por fase sólida (SPE). (Ferreira *et al.*, 2000; Lemos *et al.*, 2000)

O processo de extração sólido-líquido utiliza a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície espécies presentes em soluções. Para um processo de adsorção eficiente é necessário a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato, além disso o adsorvente deve também estar disponível em grandes quantidades e ser de baixo custo (Lima *et al.*, 2007). A capacidade de adsorção do adsorvente é devida à sua característica estrutural e também pela abertura dos poros do adsorvente, sendo que a modificação química do material confere a ele uma grande área superficial e distribuição de tamanhos de poros apropriados para o adsorvato. (Royer, 2008)

Assim procura-se cada vez mais o uso de subprodutos como adsorventes. No presente trabalho fez-se a opção do uso da casca da mexerica para a determinação de metais no etanol hidratado combustível (EHC).

O monitoramento quantitativo de elementos metálicos no EHC é de relevância econômica para a indústria de combustíveis assim como para as áreas automobilísticas e ambientais. Por meio de um controle analítico eficiente dos teores de contaminantes inorgânicos é possível gerenciar a qualidade dos produtos oferecidos ao consumidor.

O estudo da determinação de metais em baixas concentrações neste tipo de matriz tem sido de grande importância, visto que esta determinação analítica destes geralmente requer um passo de pré-concentração, tal como a evaporação do solvente até secura (Garg *et al.*, 1999). Na literatura dificilmente se encontra trabalhos de pré-concentração em linha para a determinação de Ni(II) em baixas concentrações em meio alcoólico. Alguns trabalhos apresentam métodos de pré-concentração de metais em batelada e/ou em coluna, porém tais procedimentos demandam um tempo de análise muito alto, quando comparados com sistemas de pré-concentração em fluxo. (Zagatto *et al.*, 1999)

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Etanol

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biocombustível é o combustível derivado de biomassa renovável para uso em automóveis ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Uma das razões levaram ao interesse por biocombustíveis foi diminuir o consumo de petróleo, por razões de esgotamento do petróleo ou mesmo pelos altos preços; minimizar os efeitos da poluição por emissões veiculares, principalmente nas grandes cidades, e, também, controlar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. (Leite e Leal, 2007)

O Etanol ( $C_2H_5OH$ ) é um biocombustível, também conhecido como álcool etílico ou álcool de cana. É um líquido incolor, transparente, volátil e miscível na água e em diferentes líquidos orgânicos e normalmente é comercializado na forma hidratada (95 – 96%) ou anidra (maior que 99%) (Lanzotti, 2000). Além de ser usado como combustível, o álcool pode ser usado como anti-séptico, solvente, agente preservante, ceras, elaboração de bebidas alcoólicas entre outros. (Leite e Leal, 2007)

Em meados de 1920, o etanol começou a ser utilizado como combustível no Brasil, mas foi somente com o Programa PROÁLCOOL, em novembro de 1975, que seu papel fica claramente definido como combustível, permitindo que o setor privado investisse maciçamente no aumento de produção. (Leite e Leal, 2007)

O crescente uso do etanol no panorama brasileiro e mundial, seja como combustível ou matéria-prima para indústrias, justifica um rígido controle da qualidade do álcool vendido, tanto no atacado como no varejo, isto porque a produção de álcool no Brasil é feita por inúmeras destilarias espalhadas no país, fato que dificulta a padronização do produto final. (Pereira *et al*, 2006)

O art.4º da Resolução ANP Nº 7 de 09/02/2011, no §14 especifica que “as análises do teor de sulfato, ferro e sódio somente são obrigatórias na emissão do Certificado da Qualidade para etanol hidratado combustível, o que não isenta responsabilidade por parte do fornecedor de etanol em atender o limite previsto na especificação para o etanol anidro combustível.” Já o §15 do art. 4º explica sobre as análises do teor de cobre, dizendo que “determinação do teor de cobre para certificação do etanol anidro combustível somente será necessária quando o

produto for transportado ou produzido em plantas que possuam equipamentos ou linhas de cobre, bem como ligas que contenham este metal.”

A tabela 1 mostra as especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC) apresentadas na Resolução ANP N° 7 de 09/02/2011.

**Tabela 1:** Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC)

Característica	Unidade	Limite	
		EAC	EHC
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)	
Cor	-	Laranja após adição do corante	Não pode conter qualquer corante
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30	30
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350	350
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	791,5máx.	807,6 a 811,0
Teor alcoólico	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8
Potencial hidrogeniônico	-	-	6,0 a 8,0
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9
Teor de metanol, máx.	% volume	1	1
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100 mL	5	5
Goma Lavada	mg/100 mL	5	5
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume	3	3
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1	1
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4	4
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5	5
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2	2
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,07	-



Dos contaminantes inorgânicos do álcool combustível destacam-se: sulfato, cloreto, potássio, sódio, ferro, níquel e cobre, sendo os três últimos, normalmente, originados nos processos de corrosão sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias. Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no álcool combustível, os íons metálicos apresentam um desafio analítico e merecem atenção particular. (Takeuchi, 2007)

Observa-se uma grande dificuldade na determinação de íons metálicos em etanol combustível devido à suas baixas concentrações em amostras comerciais e a falta de amostras certificadas, visto que as amostras certificadas apresentam apenas teor dos metais cobre, ferro e sódio. Porém, mesmo em baixas concentrações, os íons metálicos podem provocar uma corrosão acelerada dos componentes metálicos do motor ou mesmo a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina, o que diminui consideravelmente o tempo de vida útil destes automóveis. (Pereira e Pasa, 2005)

Assim, o conhecimento quantitativo detalhado dos metais pesados presentes no álcool combustível é importante, pois pode fornecer informações sobre os melhores materiais a serem utilizados nos recipientes de armazenamento e transporte do etanol, uma vez que a corrosão do material de tais recipientes constitui a principal forma de contaminação do álcool por metais. (Takeuchi, 2007)

De acordo com a Resolução ANP N° 7 de 09/02/2011 o teor dos metais cobre e ferro deve ser determinado por espectrofotometria de absorção atômica. Por esse motivo o presente trabalho optou pela mesma técnica para determinação de níquel, porém sabe-se que esta técnica é adequada para a determinação de concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$ , e quando o elemento de interesse se encontra em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  é preciso utilizar etapas de pré-concentração a fim de viabilizar a análise por esta técnica, um método que pode ser adotado é o uso da casca de mexerica Ponkan como adsorvente na etapa de pré-concentração.

## **2.2 A Mexerica**

Mexerica é uma fruta cítrica também chamada de tangerina, bergamota e mandarina. É menor, mais achatada e mais fácil de descascar do que a laranja e seus gomos também se separam mais facilmente. Apesar de o fruto ser delicado, a árvore é mais resistente ao frio do que a laranjeira.

As tangerinas e seus híbridos constituem um grupo bastante diversificado, acreditando-se que assim como os demais citros, tenham surgido no nordeste da Índia ou no

sudeste da China (Saunt, 2000), sendo chamadas de ‘mandarinas’, em muitas regiões. As muitas variedades cultivadas podem ser reunidas em quatro grupos, segundo os caracteres dos frutos (Souza, 2009):

- ✓ Frutos doces, de casca solta e de coloração laranja forte: Cravo, Dancy, Beauty, Flórida, Clementina, Ponkan, Satsuma, etc.
- ✓ Frutos doces, de casca solta e de coloração laranja amarela: Mexerica-do-Rio, Ipanema, Oneco, Imperador, Willowleaf, etc.
- ✓ Frutos doces, de casca aderente, geralmente híbridos (tangerina x laranja): Sabará, Tangerona, King, Temple, Kara, Kinnow, etc.
- ✓ Frutos ácidos, casca solta e de coloração laranja forte: limão Cravo, Vinagre, Bravo e Calamondin.

O grupo das tangerinas, em geral, apresenta grande adaptabilidade e cresce em condições desérticas, semitropicais e subtropicais do Mediterrâneo (Saunt, 2000) e também em outras regiões espalhadas pelo mundo. De maneira geral, apresenta um curto período de maturação e é muito suscetível a problemas decorrentes do manuseio na colheita, pós-colheita e transporte.

A ‘Ponkan’ (*Citrus reticulata* Blanco) tem grande importância comercial, é originária da Ásia e constitui um dos grupos de mexericas mais cultivadas no mundo e também é a mais popular no Brasil (Saunt, 2000; Pio *et al.*, 2006). São árvores de porte médio, com crescimento ereto, produtivas, mas com tendência a apresentar alternância de produção (Figura 1). Apresenta grande aceitação por parte do consumidor devido a vários aspectos, tais como a coloração acentuada, o sabor doce, o fácil descascamento e o tamanho do fruto que é mais expressivo que o das demais (Figura 2), normalmente encontradas no mercado. (Vale *et al.*, 2006)

A escolha da casca de mexerica para estudos de pré-concentração de íons metálicos sobre sua superfície se deu pelos trabalhos realizados pelo grupo do Laboratório de Espectroscopia Aplicada da Universidade Federal de Uberlândia envolvendo bioadsorventes (Araújo, 2009; Alves, 2010; Mosqueta, 2010) e pelos ótimos resultados apresentados por Inagaki *et al.*, 2010, para remoção de íons metálicos de meio aquoso utilizando farinha da casca da mexerica como bioadsorvente.



**Figura 1:** Árvore de mexerica 'Ponkan'



**Figura 2:** Fruto de mexerica 'Ponkan'

## **2.3 Adsorção**

A adsorção é um processo espontâneo de remoção de moléculas ou íons que ocorre quando a superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido e o material sólido consegue reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes no gás ou no líquido. (Xu *et al.*, 2002)

Os adsorventes são materiais porosos e a adsorção ocorre nas paredes dos poros ou nos sítios específicos dentro da partícula. A retenção pode ser seletiva devido a diferenças no peso molecular, forma ou polaridade, que fazem com que o soluto seja aderido fortemente permitindo a remoção do mesmo de um fluido. Os adsorventes mais comuns utilizados são: carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada, zeólitas e resinas de troca iônica. (McCabe *et al.*, 2005)

Fatores de superfície como temperatura, concentração do soluto na fase fluida, distribuição da energia superficial e a área superficial do sólido podem influenciar na quantidade de soluto adsorvido em determinada massa de adsorvente (Webb e Orr, 1997). A interação do adsorvato sobre a superfície do adsorvente especifica o tipo de interação entre adsorvato/adsorvente e, definindo assim se o processo é adsorção física ou química. (Mckay, 1996)

Na adsorção química ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, formando uma única camada sobre a superfície sólida, liberando quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) e como sua ligação é relativamente forte, normalmente, é um processo irreversível. (Crow, 1994)

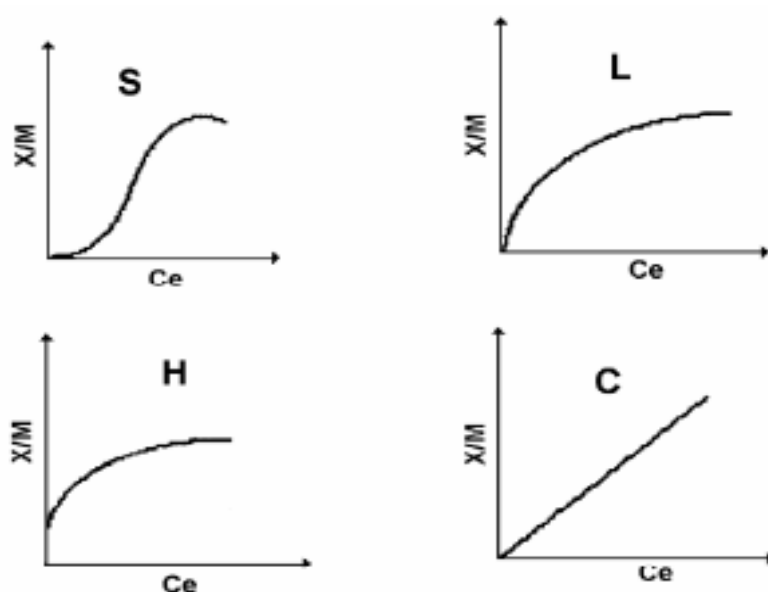
Na adsorção física pode se observar, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente, as forças que atuam na adsorção física são as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas quando comparadas com a adsorção química, este processo atinge rapidamente o equilíbrio e é um fenômeno reversível. (Adamson e Gast, 1997)

### **2.3.1 Isotermas de Adsorção**

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante, avaliando a adsorção quantitativamente, através dos modelos de isotermas. (Volesky, 2004)

O cálculo da quantidade de metal adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema de adsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da capacidade adsorviva do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (Volesky, 2004).

Giles *et al.* (1960), citado por Falone e Vieira (2004) mostra que as isotermas de adsorção foram divididas em quatro principais classes, relacionadas com a inclinação das curvas. As quatro classes receberam os nomes de isotermas do tipo S, L, H e C, representadas na figura 3.



**Figura 3:** Classificação das isotermas de adsorção.

**Isotermas do tipo S** apresentam inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.

**Isotermas do tipo L** possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

**Isotermas do tipo H** é um caso especial de curva onde se observa quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

**Isotermas do tipo C** correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas, derivadas teórica ou empiricamente, são freqüentemente representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução. Os modelos mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich (Volesky, 2003).

### 2.3.1.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em três suposições: (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. (Alleoni *et al*, 1998)

A isoterma de Langmuir obedece a equação 1:

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

onde:

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

$Q_{max}$  é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

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

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

Os valores de  $b$  e  $Q_{max}$  podem ser determinados graficamente, através da linearização da equação de Langmuir (Equação 2):

$$\frac{C_f}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} b} + \frac{C_f}{Q_{max}} \quad \text{(Equação 2)}$$

A representação gráfica de  $C_f/Q_e$  em função de  $C_f$  é uma função linear, cuja inclinação é igual a  $1/Q_{max}$  e a interseção com o eixo  $C_f/Q_e$  igual a  $1/(Q_{max} b)$ . Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $Q_{max}$  que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção  $b$ .

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) e seu valor corresponde ao grau de adsorção, que é definida pela Equação 3 (Rao *et al.*, 2006)

$$R_L = \frac{1}{1+b C_e} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio mais alta do metal ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de Langmuir. A Tabela 2 apresenta a relação entre o tipo de isoterma e o valor de  $R_L$ . (Rao *et al.*, 2006)

**Tabela 2:** Valores de  $R_L$  para comportamento das isotermas

Valores de $R_L$	Tipos de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação, constitui um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas qual o experimento foi desenvolvido. Mesmo assim, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos. (Alleoni *et al.*, 1998)

### 2.3.1.2 Isotherma de Freundlich

Em 1907, Freundlich apresentou uma equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em adsorção multicamada. (Freundlich, 1907)

A isoterma de Freundlich considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, conforme a Equação 4:

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

onde:

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

$K_f$  é um indicador da capacidade de adsorção do material ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$n$  representa a eficiência do processo de adsorção.

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

Aplicando logaritmos em ambos os lados da equação tem-se a Equação 5, que é frequentemente usada na forma linear.

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_f \quad (\text{Equação 5})$$

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 está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície.

A constante  $K_f$  é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente, quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. A Tabela 3 apresenta a relação entre de  $K_f$  e a capacidade de adsorção. (Falone e Vieira, 2004)

**Tabela 3:** Valores de  $K_f$  e a capacidade de adsorção

Valores de $K_f$	Adsorção
0 – 24	Pequena
25 – 49	Média
50 – 149	Grande
150	Elevada

#### 2.4 Pré-concentração em fase sólida empregando sistema FIA

A extração em fase sólida (SPE) é uma modalidade de extração baseada na transferência de massa de uma amostra líquida para uma fase sólida (adsorvente), baseado no princípio da adsorção. Quando comparada a outros tipos de extração, a SPE é simples, apresenta baixo risco de contaminação de amostra, diversidade na combinação de agentes complexantes com a fase sólida, características adequadas para o desenvolvimento de procedimentos analíticos, e elevados fatores de enriquecimento (Camel, 2003).



Na extração em fase sólida tem-se a partição do composto de interesse entre uma fase líquida (amostra) e uma fase sólida (adsorvente) e utiliza-se adsorventes recheados em cartuchos, seringas ou discos. Os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna (Lanças, 2004).

A solução amostra contendo o elemento de interesse atravessa o cartucho, contendo o adsorvente apropriado, sendo o elemento retido pelos sítios ativos do adsorvente. Em uma segunda etapa, utiliza-se um eluente adequado para eluir o elemento de interesse.

De acordo com Camel (2003), as vantagens do método de extração em fase sólida são a fácil adaptação em sistemas de pré-concentração em linha, o uso de pequenas quantidades de eluente, a disponibilidade de vários adsorventes e o uso de mini-colunas para a extração de elementos em baixas concentrações nos mais variados tipos de amostras.

A análise por injeção em fluxo (FIA) é baseada na combinação da injeção da amostra, em volumes exatos e de forma repetitiva, em um sistema composto basicamente pela unidade de propulsão, unidade de transporte e/ou reação e detector. (Lima Jr, 2005) O conceito básico da análise por injeção em fluxo é a inserção da amostra em um fluido carregador que transporta a mesma para o detector. (Reis, 1996)

Para o controle de processos industriais, a extração em fase sólida adaptada a um sistema de pré-concentração em linha é uma ótima opção, pois as empresas querem cada vez mais automação de procedimentos analíticos, técnicas rápidas e confiáveis operando 24 horas por dia. Isso se dá devido ao aumento significativo do número de amostras laboratoriais a serem analisadas. (Zagatto *et al*, 1999)

Processos de pré-concentração acoplados a sistemas de injeção em fluxo são mais favoráveis que os realizados em batelada, uma vez que compoem um sistema de fácil operação, baixo custo e melhora a frequência analítica e a reprodutibilidade. Normalmente são métodos que exigem baixo consumo de reagentes e amostras, pequena manipulação das amostras, minimizando os riscos de contaminação e perda de analito. (Silva e Roldan, 2009; Lima Jr, 2005)

Sistemas de pré-concentração em fluxo, que utilizam mini-coluna preenchida com adsorvente sólido, tem sido empregados para aumentar a sensibilidade e a seletividade em metodologias para determinação de metais em baixas concentrações. (Silva e Roldan, 2009)

Métodos de pré-concentração em fluxo, extração líquido-líquido, adsorção e troca iônica têm sido aplicados com sucesso para determinação de íons metálicos em etanol

combustível. Em particular, colunas, recheadas com material adsorvente adequado, acopladas a sistemas de análise em fluxo e seguidos da determinação por espectrometria de absorção atômica tem apresentados bons resultados para pré-concentração de íons metálicos. (Machado Jr *et al.*, 2004)

## **2.5 Técnicas utilizadas no trabalho**

Neste tópico será feita uma breve descrição das técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho (espectrometria de absorção atômica com chama, espectrometria na região do infravermelho médio, difração de raios-X e análise termogravimétrica).

### **2.5.1 Espectroscopia de absorção atômica com chama**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos em baixas concentrações nas mais diversas amostras. A espectrometria absorção atômica em chama (FAAS) é uma técnica muito adequada para as medidas de rotina e fornece um meio sensível de determinar cerca de 60 a 70 elementos. A maior limitação desta técnica está na sua natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é avaliado a cada vez. (Holler *et al.*, 2009)

A FAAS é uma das técnicas atômicas mais empregadas devido a sua simplicidade, efetividade e custo relativamente baixo. Em 1955 a técnica foi introduzida por Walsh na Austrália e na Holanda por Alkemade e Milatz. Em 1959 foi comercializado o primeiro espectrômetro de absorção atômica e a partir daí seu crescimento se deu de forma explosiva. (Skoog *et al.*, 2006)

A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica, que é emitida por uma fonte espectral, levando estes átomos ao estado excitado. Para a quantificação deverá ser obedecido os princípios da lei de Beer. Esta técnica apresenta três formas de medida de radiação: emissão, fluorescência e absorção atômica. (Skoog *et al.*, 2006)

Em determinações analíticas por FAAS, uma amostra na fase líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante de uma mistura da solução amostra e os gases combustíveis e comburentes. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C, onde os átomos do elemento de interesse são

convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimentos de onda característicos. Esta radiação absorvida pelo analito pode ser medida, e a quantidade do analito é determinada através de uma curva de calibração.

Tarley (2004), diz que algumas técnicas como: espectrofotometria de absorção molecular, fluorescência de raios-X, espectrometria de absorção atômica e espectrometria de massa com fonte de plasma tem sido muito utilizadas na determinação de metais em baixa concentração. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) se destaca por ser uma técnica de fácil operação, seletiva e apresenta baixo custo de aquisição e manutenção. Porém, quando o analito se encontra em concentrações muito baixas é necessário executar etapas de pré-concentração a fim de viabilizar a análise pela técnica FAAS.

### **2.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho**

Com a espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, pois estas, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos, absorvem energia em determinada frequência de ressonância. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo.

Um espectro de absorção na região do infravermelho, mesmo de compostos mais simples, normalmente apresenta um conjunto grande de bandas estreitas. Na região do infravermelho de comprimentos de onda mais curtos (de 2,5 a 8,5  $\mu\text{m}$ ) encontram-se as bandas de absorção úteis para a identificação de grupos funcionais. A investigação dessa região do espectro fornece informação considerável sobre a estrutura geral da molécula sob investigação. (Skoog *et al.*, 2006)

Dois tipos de espectrômetros são empregados na espectroscopia na região do infravermelho: os do tipo dispersivo e a variedade com transformada de Fourier.

Os instrumentos antigos eram invariavelmente de desenho de duplo feixe e dispersivos. Estes eram freqüentemente da variedade de duplo feixe temporal, a radiação vinda do filtro ou monocromador é enviada alternadamente através das células de referência e da amostra antes de atingir um único fotodetector, exceto pelo fato de que a localização do compartimento da célula com respeito ao monocromador era invertida com relação aos

instrumentos UV/visível. A radiação infravermelha, em contraste, não é suficientemente energética para causar a fotodecomposição da amostra e muitas amostras são boas emissoras de radiação infravermelha. Por causa disso, o compartimento da célula normalmente está localizado entre a fonte e o monocromador em um instrumento infravermelho. (Holler *et al.*, 2009)

Os espectrômetros com transformada de Fourier utilizam um dispositivo engenhoso denominado interferômetro de Michelson, o qual foi desenvolvido, há muitos anos por A. A. Michelson, para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para fazer medidas de distância com incrível exatidão. Os princípios da interferometria são utilizados em muitas áreas da ciência, incluindo a química, física, astronomia e metrologia, sendo aplicados em muitas regiões do espectro eletromagnético. (Skoog *et al.*, 2006)

No início dos anos 1970 quando apareceram, pela primeira vez, no mercado os espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier – FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared*) estes eram enormes e muito caros e requeriam ajustes mecânicos freqüentes. Por essas razões, seu uso estava limitado a aplicações especiais nas quais as suas características únicas (alta velocidade, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda) eram essenciais. (Holler *et al.*, 2009)

Atualmente os espectrômetros FTIR tiveram seu tamanho reduzido podendo ser alocados em bancadas e têm se tornado muito confiáveis e de fácil manutenção. Além disso, os modelos mais simples apresentam agora um preço similar aos espectrômetros dispersivos simples. Dessa forma, os espectrômetros FTIR estão substituindo largamente os instrumentos dispersivos nos laboratórios. (Holler *et al.*, 2009)

Os instrumentos com transformada de Fourier não apresentam nenhum elemento dispersivo e todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente. Em vez de um monocromador, um interferômetro é usado para produzir padrões de interferência que contêm a informação espectral do infravermelho. Os mesmos tipos de fontes empregados nos instrumentos dispersivos são utilizados nos espectrômetros FTIR. Para se obter a potência radiante em função do comprimento de onda, o interferômetro modula o sinal da fonte de maneira que este possa ser decodificado por uma técnica matemática denominada transformada de Fourier. Essa operação requer um computador para realizar os cálculos necessários. (Holler *et al.*, 2009)

As maiores vantagens dos instrumentos FTIR sobre os espectrômetros dispersivos incluem uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão IV. Em virtude dessas vantagens, quase todos os novos instrumentos são sistemas FTIR. (Skoog *et al.*, 2006)

### **2.5.3 Difração de raios-X**

A difração de raios X é a técnica de caracterização de materiais mais adequada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Os átomos, na maior parte dos sólidos (cristais), 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)

Um feixe de raios X ao ser incidido em um cristal interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). (Albers *et al.*, 2002)

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. Destacam-se também a simplicidade, rapidez do método e confiabilidade dos resultados obtidos. (Albers *et al.*, 2002)

Através de uma comparação dos difratogramas de material *in natura* e tratado é possível perceber as diferenças nas amostras tratadas, como surgimento ou desaparecimento de picos ou mudanças nas intensidades relativas, que constituem indícios de formação de complexos (Cao *et al.*, 2005).

### **2.5.4 Análise termogravimétrica**

Através da termogravimetria podemos avaliar a variação de perda de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Podendo assim ser aplicado na caracterização do comportamento térmico dos materiais (Wendlandt, 1986).

Basicamente o equipamento da análise termogravimétrica é composto por uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança e os dados de massa gerados são capturados em um microcomputador. A plataforma é

envolvida por um pequeno forno elétrico para que a temperatura da amostra possa ser controlada variando-se a potência do forno. (Cienfuegos e Vaitsman, 2000)

Uma curva termogravimétrica é construída para apresentação dos resultados, devendo apresentar a variação de massa em função da temperatura ou do tempo.

Mudanças de massa que ocorrem a temperaturas próximas são perfeitamente identificáveis, tornando a análise termogravimétrica útil em determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de perda de peso pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas. (Anwar e Rashid, 2007)

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo:

- ✓ Preparar e caracterizar a casca da mexerica para aplicação como bioadsorvente em sistema de extração em fase sólida;
- ✓ Propor uma metodologia para determinação de Ni(II) em sistemas de análise por injeção em fluxo empregando a casca da mexerica como bioadsorvente seguida da determinação, por espectrometria de absorção atômica por chama, do íon de interesse em matrizes alcoólicas.

## 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 da Gehaka.

As soluções de trabalho de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II) utilizadas para otimização do sistema de pré-concentração foram preparadas a partir de diluições de solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni(II) (Carlo Erba Reagenti) em Etanol Combustível adquirido em um posto de combustível no município de Catalão-GO. A curva de calibração foi preparada a partir de diluições de solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni(II) (Carlo Erba Reagenti), em Álcool Etilico P.A. Quando necessário ajustou-se o pH das soluções com NaOH  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  (Vetec, Rio de Janeiro) e HCl  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  (Synth, Diadema).

As cascas de mexerica Ponkan utilizadas como adsorvente foram adquiridas em um sítio as margens do Rio São Marcos no município de Davinópolis-GO (latitude  $18^{\circ}09'11''$  sul e longitude  $47^{\circ}33'42''$  oeste). Após coleta do material, as cascas foram retiradas dos frutos e, então, secas em estufa por 24h a  $75^{\circ} \text{ C}$ .

### 4.2 Instrumentação

- ✓ Agitador magnético - modelo 0110 (Evlab, Londrina-PR, Brasil)
- ✓ Balança Analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (Florham Park, USA).
- ✓ Bomba peristáltica Gilson<sup>®</sup> Minipuls 3 (Villiers Le Bel, França) com 8 canais.
- ✓ Difratômetro de Raio-X - Shimadzu XRD 6000.
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo SpectrAA-220 (Varian<sup>®</sup>, Victoria, Austrália).
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho - Modelo IR. Prestige - 21 (Shimadzu, Japão)
- ✓ Liquidificador doméstico (Black & Decker do Brasil Ltda, Uberaba, Brasil).
- ✓ Mesa agitadora (CERTOMAT<sup>®</sup> MO – B. Braum Biotech Internacional)
- ✓ Peneiras TYLER (Bertel - Ind. Metalalúrgica Ltda , Caieiras-SP, Brasil).
- ✓ pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- ✓ Sistema purificador/deionizador de água Gehaka (São Paulo, Brasil)
- ✓ Válvulas solenóides de três vias – NResearch – USA.



### **4.3 Metodologia Analítica**

#### **4.3.1 Preparação do adsorvente**

As cascas de mexerica foram secas em estufa a 75 °C por 24h, depois trituradas e, com auxílio de um agitador de peneiras, separadas em diferentes granulometrias (> 0,84 mm, 0,50 a 0,84 mm e 0,25 a 0,50 mm).

Cerca de 25 g de cascas de mexerica, em diferentes granulometrias, foram agitadas por 30 min com 250 mL de água deionizada, depois filtrada e secas em estufa a 75 °C por 24h, este material é denominado de casca de mexerica *in natura*. O mesmo procedimento foi realizado substituindo a água deionizada por hidróxido de sódio (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e o material final denominado de casca de mexerica tratada com NaOH.

Os experimentos para avaliar o tratamento do material adsorvente foram feitos em frascos de polietileno de 150 mL, contendo 50 mg do material adsorvente (*in natura* e tratado com NaOH) e 20,0 mL de solução alcoólica contendo 5,0 mg L<sup>-1</sup> de Ni(II) e mantidos sob agitação à temperatura ambiente durante 60 minutos. A solução foi então filtrada, e a concentração final determinada por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

##### **4.3.1.1 Caracterização do bioadsorvente**

As cascas de mexerica *in natura* e as tratadas com NaOH foram caracterizadas por diversas técnicas.

###### **4.3.1.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero**

Tanto para processos de fisissorção quanto de quimissorção a adsorção de cátions será significativa na faixa de pH em que as superfícies do adsorvente estejam negativamente carregadas. Um importante parâmetro para investigar o desempenho de certo material como adsorvente de cátions é o pH no ponto de carga zero (PZC). (Crow, 1994)

Para determinação do PZC utilizou-se a metodologia descrita por Regalbuto e Robles (2004). Misturou-se 50 mg de cascas de mexerica *in natura* com 50 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinou o pH após 24 horas de repouso. Os valores de pHs das soluções foram ajustados a partir de diluições de

HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O mesmo procedimento foi realizado substituindo as cascas de mexerica *in natura* pelas cascas tratadas com NaOH.

#### **4.3.1.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

Bower e Maddams (1989) descrevem que a espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra e seu princípio é baseado no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, geometria molecular e das massas dos átomos.

Registrou-se os espectros das cascas da mexerica *in natura* e das cascas tratadas com NaOH na região do infravermelho médio utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR. Prestige - 21. Para isso, secaram-se as amostras e prensaram na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra.

#### **4.3.1.1.3 Difração de raios-X**

A difração de raios-X (XRD) é um método de identificação das fases existentes em um material. Os materiais analisados nesta técnica com arranjo ordenado e repetitivo apresentam difratogramas contendo picos de difração definidos (Cullity e Stock, 2001).

Os difratogramas de raios X das cascas da mexerica *in natura* e das cascas tratadas com NaOH foram obtidos usando um Difrátômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com radiação K $\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) e um intervalo de  $2\theta$  varrido de 5° a 80°. A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

#### **4.3.1.1.4 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) das cascas de mexerica foi realizada utilizando um Analisador Termogravimétrico, TA Instruments TGA 2950. A amostra foi previamente seca em estufa e pesada massas de 5,51 mg para casca *in natura* e 6,17 mg para casca tratada com NaOH, e analisadas em faixa de temperatura de 20 a 600°C, a uma taxa de aquecimento de 20°min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte de nitrogênio N<sub>2(g)</sub>.

As análises térmicas mostram as propriedades de uma substância em função do tempo ou temperatura. Através desta técnica analisa-se a perda de massa de uma substância submetida a uma taxa de aquecimento constante em um intervalo de tempo determinado (Anwar e Rashid, 2007).

#### **4.3.1.1.5 Construção das isotermas de adsorção de Ni(II)**

Para se determinar a capacidade máxima adsortiva do bioadsorvente em questão pelos íons Ni(II), foram construídas isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Inicialmente foi realizado um experimento em batelada a fim de avaliar o tempo de agitação necessário para que o equilíbrio seja atingido. Neste experimento, 50,0 mg da casca da mexerica tratada com NaOH foram colocadas sob agitação com 20,0 mL de uma solução de Ni(II) 5 mg L<sup>-1</sup>. Fez-se o estudo do tempo de 5 a 60 min.

De posse do melhor resultado para o tempo de agitação (10 min), transferiu-se 50,0 mg da casca de mexerica tratada com NaOH para frascos de polietileno abertos à temperatura ambiente e agitou-se com 50 mL de etanol combustível dopados com íons Ni(II) em concentrações crescentes de 0,5 a 40 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS.

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich, onde se tem as curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) em função da concentração do soluto na fase líquida  $C_f$  (mg L<sup>-1</sup>).

#### **4.3.2 Pré-concentração de Ni(II)**

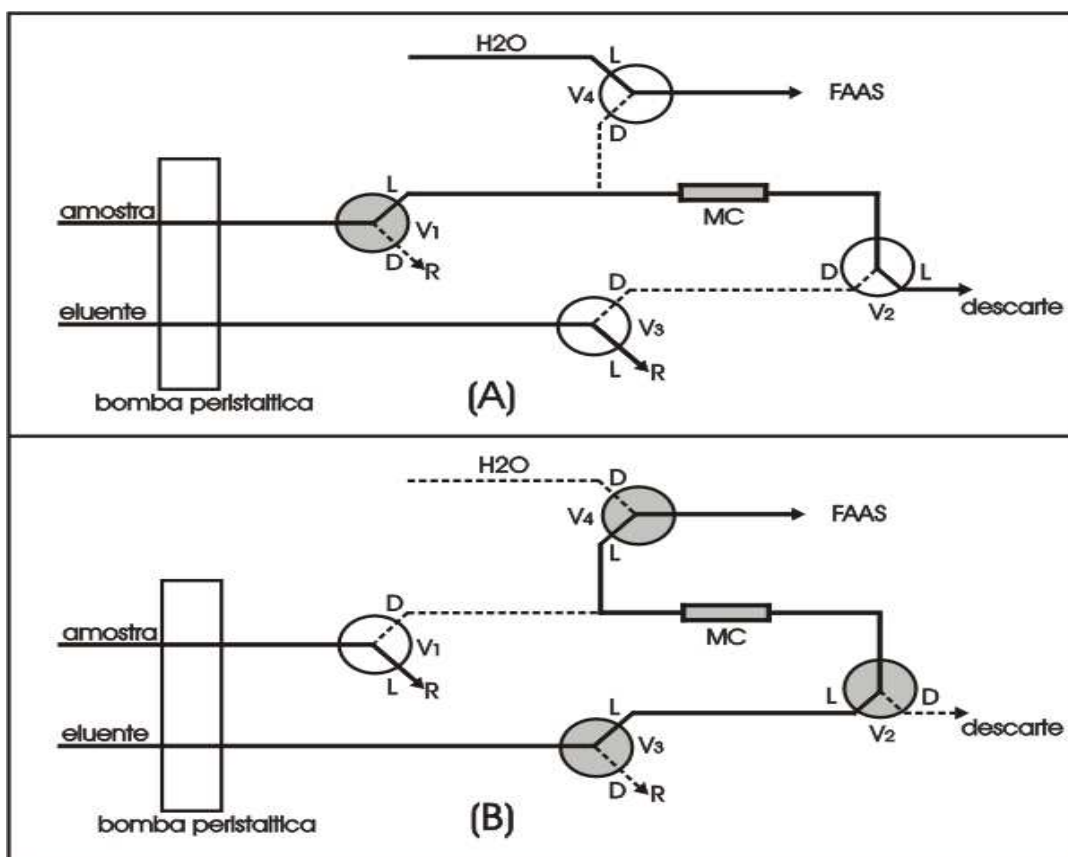
##### **4.3.2.1 Procedimento do sistema de pré-concentração em fluxo**

O sistema de pré-concentração utilizado foi similar ao desenvolvido por Ferreira *et al.*, 2001. O módulo é formado de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma minicoluna de polietileno, preenchida com o material adsorvente. Todo esse sistema é conectado ao espectrofotômetro de absorção atômica com chama, conforme Figura 4.

A minicoluna, com 50 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi preenchida com casca de mexerica tratada com NaOH e as extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda do material.

O acionamento das quatro válvulas solenóides de três vias foi feito por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5, através deste é possível controlar por tempo as etapas pré-concentração e eluição. A otimização das melhores condições químicas e de fluxo para a pré-concentração do íon de interesse foi feita pelo método multivariado.

Para a etapa de pré-concentração (Figura 4A), a válvula V1 é acionada, enquanto as demais permaneceram desligadas. Para cada análise, um volume de 10 mL da solução contendo o íon de interesse era continuamente injetado no sistema de pré-concentração. Esta solução passa da válvula V1 para a minicoluna e depois para a válvula V2, sendo o efluente descartado. É neste momento que se tem a adsorção do íon de interesse pelo material adsorvente contido na minicoluna. A solução de HCl, retorna para o seu próprio frasco através da linha de retorno (válvula V3). A vazão de bombeamento e o tempo de acionamento da válvula 1 foi determinado de acordo com o volume de amostra desejado.



**Figura 4:** Ilustração do sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, L: via aberta, D: via fechada, MC: minicoluna contendo o adsorvente, R: retorno do fluxo da amostra ou eluyente. Círculo hachurado: válvula ligada e círculo em branco: válvula desligada.

Na etapa de eluição (Figura 4B), desliga-se a válvula V1 e liga as válvulas V2, V3 e V4 através do programa do computador. O eluente (solução de HCl), é transportado até as válvulas V3, V2 e a minicoluna, em fluxo contrário ao da pré-concentração, em uma vazão de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. Ao passar pela válvula V4 o material que estava impregnado na minicoluna é injetado diretamente no sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. As leituras dos sinais analíticos foram realizadas como absorbância integrada. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

#### **4.3.2.2 Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração**

No desenvolvimento de novos métodos analíticos é necessário estudar as variáveis que apresentem um efeito significativo e que podem ser ajustadas para melhorar os resultados do método.

Segundo Barros Neto *et al.* (2002) muitas vezes em um sistema, diversos fatores ou variáveis podem influenciar na resposta desejada. Dessa forma, um planejamento fatorial para triagem é executado a fim de se determinar as variáveis experimentais e as interações que têm influência significativa sobre a resposta.

Sem o uso de planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada. Neste trabalho optou-se pelo método de otimização multivariada para avaliação das variáveis que podem influenciar o sistema de pré-concentração.

Para analisar a influência dos fatores (pH da amostra, concentração do eluente (HCl), massa do adsorvente e vazão de pré-concentração) e suas interações no sistema de pré-concentração, utilizou-se um planejamento fatorial 2<sup>4</sup>. Os níveis selecionados para os fatores estão definidos na tabela 4, onde os valores codificados (-) correspondem ao nível baixo, (+) corresponde ao nível alto e (0) ao ponto central do planejamento.

As variáveis mais significantes (vazão de pré-concentração e massa do adsorvente) para o sistema de pré-concentração determinadas pelo planejamento fatorial foram novamente otimizadas através da construção de uma superfície de resposta, mantendo o pH igual a 6,0 e a concentração do HCl de 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os dez experimentos requeridos pela matriz do planejamento são apresentados na tabela 5.

**Tabela 4:** Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^4$  usado no sistema de pré-concentração.

pH da Amostra	Concentração do Eluente (mol/L)	Massa do Adsorvente (mg)	Vazão de Pré-concentração (mL/min)
4,0 (-)	1,0 (-)	20,0 (-)	3,0 (-)
8,0 (+)	1,0 (-)	20,0 (-)	3,0 (-)
4,0 (-)	2,0 (+)	20,0 (-)	3,0 (-)
8,0 (+)	2,0 (+)	20,0 (-)	3,0 (-)
4,0 (-)	1,0 (-)	60,0 (+)	3,0 (-)
8,0 (+)	1,0 (-)	60,0 (+)	3,0 (-)
4,0 (-)	2,0 (+)	60,0 (+)	3,0 (-)
8,0 (+)	2,0 (+)	60,0 (+)	3,0 (-)
4,0 (-)	1,0 (-)	20,0 (-)	6,0 (+)
8,0 (+)	1,0 (-)	20,0 (-)	6,0 (+)
4,0 (-)	2,0 (+)	20,0 (-)	6,0 (+)
8,0 (+)	2,0 (+)	20,0 (-)	6,0 (+)
4,0 (-)	1,0 (-)	60,0 (+)	6,0 (+)
8,0 (+)	1,0 (-)	60,0 (+)	6,0 (+)
4,0 (-)	2,0 (+)	60,0 (+)	6,0 (+)
8,0 (+)	2,0 (+)	60,0 (+)	6,0 (+)
6,0 (0)	1,5 (0)	40,0 (0)	4,5 (0)
6,0 (0)	1,5 (0)	40,0 (0)	4,5 (0)

Fez-se uma superfície de resposta Central Composite Design (CCD) com duas variáveis e dois experimentos no ponto central. Os níveis  $\alpha$  (pontos axiais) necessitam ser decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas e para isso utilizou-se equação 6:

$$\alpha = \frac{Z_i - \bar{Z}}{\frac{\Delta Z}{2}} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde:  $\alpha$  é igual a  $\sqrt{2}$  (valor codificado do planejamento CCD)

$Z_i$  é o valor experimental do nível

$\bar{Z}$  o valor médio entre os níveis mais (+) e menos (-) (nível zero 0)

$\Delta z$  é a diferença entre os níveis mais (+) e menos (-).

Vale ressaltar também, que é aceitável o ajuste de  $\alpha$  a um valor experimentalmente viável para o nível, desde que não ocorram grandes distorções no valor original.

**Tabela 5:** Matriz para otimização da vazão de pré-concentração e massa do adsorvente.

<b>Experimento</b>	<b>Vazão de Pré-concentração (mL/min)</b>	<b>Massa do Adsorvente (mg)</b>
1	3,0	20,0
2	3,0	60,0
3	6,0	20,0
4	6,0	60,0
5	2,4	40,0
6	6,6	40,0
7	4,5	11,7
8	4,5	68,3
9	4,5	40,0
10	4,5	40,0

#### 4.3.2.3 Testes de seletividade

O efeito dos íons Na(I), Cu(II) e Fe(III), foi avaliado a fim de determinar se esses íons interferem na adsorção de uma solução contendo  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II) sob as condições ótimas determinadas. Os íons escolhidos para análise de interferência são os controlados pela Resolução ANP N° 7 de 09/02/2011.

Para avaliar o efeito de íons concomitantes normalmente trabalha-se com o método univariado, adicionando à solução de trabalho uma concentração conhecida de apenas um cátion de cada vez. Assim o efeito de cada íon é avaliado individualmente. Esse tipo de estudo não representa uma situação real, onde a amostra pode conter vários íons ao mesmo tempo (Carletto *et al.*, 2008). Assim sendo optou-se por fazer um estudo de interferente com a apenas um cátions de cada vez assim como também com a mistura deles e em diferentes concentrações.

A Portaria ANP n° 7 determina, para Álcool Etílico Hidratado Combustível, o nível máximo de Ferro de  $5 \text{ mg Kg}^{-1}$ , Sódio  $2 \text{ mg Kg}^{-1}$  e o cobre deve ser ausente. Assim optou-se por fazer a misturas dos interferentes até o nível máximo de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . A composição de cada experimento, bem como, os níveis de concentração analisados estão apresentados na tabela 6.

A influência dos concomitantes foi verificada através da comparação do fator de interferência que é a relação das porcentagens de aumento ou diminuição do sinal analítico medido em relação ao sinal obtido na pré-concentração numa solução contendo apenas íons Ni(II). Os ensaios foram realizados em triplicata.

**Tabela 6:** Composição dos experimentos usados para avaliação de íons concomitantes.

<b>Experimento</b>	<b>Sódio µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Ferro µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Cobre µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Níquel µg L<sup>-1</sup></b>
1	0	0	0	30,0
2	30	0	0	30,0
3	300	0	0	30,0
4	0	30	0	30,0
5	0	300	0	30,0
6	0	0	30	30,0
7	0	0	300	30,0
8	30	30	0	30,0
9	300	300	0	30,0
10	0	30	30	30,0
11	0	300	300	30,0
12	30	0	30	30,0
13	300	0	300,0	30,0
14	30	30	30	30,0
15	300	300	300	30,0
16	500	500	500	30,0
17	1000	1000	1000	30,0
18	2000	2000	2000	30,0
19	3000	3000	3000	30,0
20	4000	4000	4000	30,0
21	5000	5000	5000	30,0

#### **4.3.2.4 Avaliação do desempenho analítico**

Para avaliar o desempenho analítico da metodologia proposta fizeram-se os testes de homogeneidade e estabilidade do adsorvente, a avaliação da faixa linear, precisão, exatidão, fatores de pré-concentração, limites de detecção e de quantificação.

##### **4.3.2.4.1 Homogeneidade e estabilidade da casca de mexerica**

Preparou-se três diferentes colunas com  $48,22 \pm 0,03$  mg de casca da mexerica todas tratadas com NaOH. Em cada coluna fez-se três ciclos de pré-concentração/eluição. Aplicou-se o desvio padrão relativo (%D.P.R.) entre as medidas de cada coluna como indicativo da homogeneidade.



Os valores de absorvância obtidos para cada coluna foram agrupados de 2 em 2 e submetidos ao teste t, a fim de verificar se apresentam diferenças significativas.

A estabilidade foi verificada através da análise de 40 sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição da solução de Ni(II) 30 µg L<sup>-1</sup> em uma mesma coluna recheada com 48,22 mg de casca de mexerica tratada com NaOH.

#### **4.3.2.4.2 Faixa linear, precisão, limites de detecção e de quantificação**

Avaliou-se a faixa linear da metodologia proposta no intervalo de 5 µg L<sup>-1</sup> a 90 µg L<sup>-1</sup> para Ni(II). Realizou-se 10 sucessivas análises de soluções de Ni(II) 30 µg L<sup>-1</sup>, para avaliar a precisão em termos da repetibilidade.

Já os dados de limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q.) foram determinados através da realização de 10 medidas de branco, conforme descrito na Analytical Methods Committee (1987).

#### **4.3.2.4.3 Parâmetros de descrição da eficiência do sistema de pré-concentração em linha**

O **Fator de enriquecimento** (FE) é um critério muito utilizado para avaliar sistemas de pré-concentração. Matematicamente o termo é a razão entre a concentração do elemento de interesse na solução obtido após concentração, C<sub>c</sub>, e a concentração original, C<sub>o</sub> (Equação 7):

$$FE = \frac{C_c}{C_o} \quad \text{(Equação 7)}$$

Mas na prática estimar o FE não é uma tarefa tão fácil e direta como é mostrado acima. Isso se deve ao fato de que a concentração verdadeira do elemento de interesse na solução concentrada C<sub>c</sub> é desconhecida. Mas se aceita um valor aproximado de FE como sendo a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem a etapa de pré-concentração (Equação 8):

$$FE = \frac{b_p}{b_s} \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde b<sub>p</sub> o coeficiente angular da curva de calibração com a etapa de pré-concentração e b<sub>s</sub> o coeficiente angular da curva de calibração sem a etapa de pré-concentração.

A avaliação então é feita com base no aumento da resposta do detector e não no aumento da concentração verdadeira. No entanto, os valores de FE deduzidos concordarão com o valor verdadeiro, se as condições analíticas características, que incluem a resposta do detector, permanecerem as mesmas para as duas curvas de calibração.

Assim sendo, estimou-se o fator de enriquecimento pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem a etapa de pré-concentração (Ferreira *et al.*, 2000). A curva de calibração sem a etapa de pré-concentração foi construída pela aspiração direta da solução concentrada do elemento de interesse para o sistema nebulizador-queimador do espectrômetro de absorção atômica com chama.

A **Eficiência da concentração (EC)** é definida como sendo o produto do fator de enriquecimento (FE) pela frequência (f) do número de amostras analisadas por minuto, expressa em  $\text{min}^{-1}$ . Se a frequência de amostragem for expressa em amostras analisadas por hora, pode-se calcular pela equação 9.

$$EC = FE \times \frac{f}{60} \quad \text{(Equação 9)}$$

Já o **Índice de Consumo, IC**, reflete um aspecto diferente da eficiência de um sistema de pré-concentração. Este conceito é definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para achar um FE unitário e pode ser calculado pela equação 10:

$$IC = \frac{V_s}{FE} \quad \text{(Equação 10)}$$

onde  $V_s$  é o volume da amostra consumida para encontrar um valor de FE.

#### 4.3.2.5 Testes de recuperação

Para verificar a exatidão do método proposto para pré-concentração de Ni(II) fez-se a análise de amostras de etanol combustível de 3 postos diferentes da cidade de Catalão-GO, de cachaça artesanal, cachaça industrial, whisky importado e whisky nacional, todas dopadas com solução padrão de Ni(II).

Para a análise das amostras do etanol combustível do posto 1, as soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições de solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni(II) no etanol

combustível do posto 1. Preparou-se 4 soluções de Ni(II) com concentrações de 10, 20, 35 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a curva de calibração e 2 soluções de Ni(II) com concentrações de 30 e 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  para avaliar a recuperação, todas foram analisadas no sistema de pré-concentração em fluxo empregando a casca da mexerica como bioadsorvente e a concentração determinada por espectrometria de absorção atômica por chama.

O mesmo procedimento foi realizados com as amostras de etanol combustível dos postos 2 e 3 e, também, para as amostras de cachaça artesanal, cachaça industrial, whisky importado e whisky nacional.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da casca da mexerica *in natura* e tratada

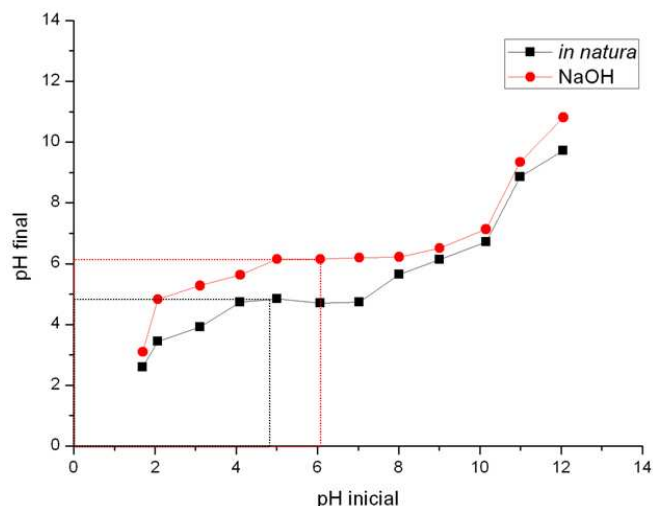
As cascas de mexerica de granulometria 0,25 a 0,50 mm tratadas com NaOH apresentaram os melhores resultados para adsorção de Ni(II). Com a finalidade de verificar as mudanças sofridas pelo ataque da base sobre a superfície do material adsorvente *in natura* fez-se a caracterização da casca de mexerica *in natura* e tratada com NaOH.

#### 5.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero

A casca da mexerica é composta principalmente de proteínas, lipídios e carboidratos (Gondim *et al.*, 2005), sendo estes os responsáveis pela carga superficial das partículas devido à dissociação dos grupos funcionais presentes. O pH influencia na dissociação dos grupos funcionais, sendo que se o pH da solução estiver acima do PCZ da biomassa, a superfície desta apresentará cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Assim, exibirá uma habilidade para trocar cátions, enquanto que se a solução estiver num pH abaixo de seu PCZ, os grupos funcionais mencionados não estarão dissociados, e os grupos amino dos aminoácidos estarão protonados. Nessas condições a biomassa atrairá principalmente ânions (Versiani, 2008).

A figura 5 apresenta o gráfico obtido para determinação do PCZ da casca da mexerica *in natura* e da tratada com NaOH. Observa-se uma faixa praticamente constante entre pH 4 e 7 para a casca da mexerica *in natura* e entre 5 e 9 para a tratada com NaOH. O ponto de carga zero da casca da mexerica *in natura* e tratada com NaOH resultaram em aproximadamente 4,8 e 6,0, respectivamente.

No ponto crítico do pH, a quantidade de cargas negativas equilibra-se exatamente com a quantidade de cargas positivas, tendo-se, portanto, carga zero. O pH correspondente ao ponto crítico é conhecido como ponto de carga zero ou ponto isoelétrico. Assim, quando um suporte sólido, como a casca da mexerica, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PZC, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o PZC, a superfície é carregada negativamente e, de preferência, adsorve cátions (Aksu *et al.*, 1999).

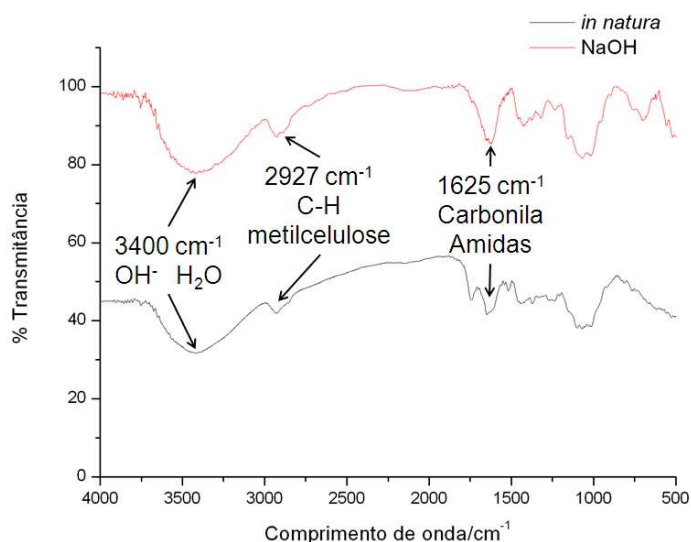


**Figura 5:** PCZ das cascas da mexerica *in natura* e tratada com NaOH.

### 5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho Médio

A capacidade de remoção de metais depende da composição química da superfície do material adsorvente, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela adsorção (Yang e Lua, 2003). Os espectros na região do infravermelho médio (FT-MIR) ilustrados nas figuras 6 e 7 mostram as mudanças apresentadas durante o tratamento.

O espectro de FT-MIR da casca da mexerica *in natura* mostra a presença de algumas bandas típicas de alguns grupos funcionais, tais como hidroxila, ésteres, aldeídos e Si-H, conforme mostra a figura 6.



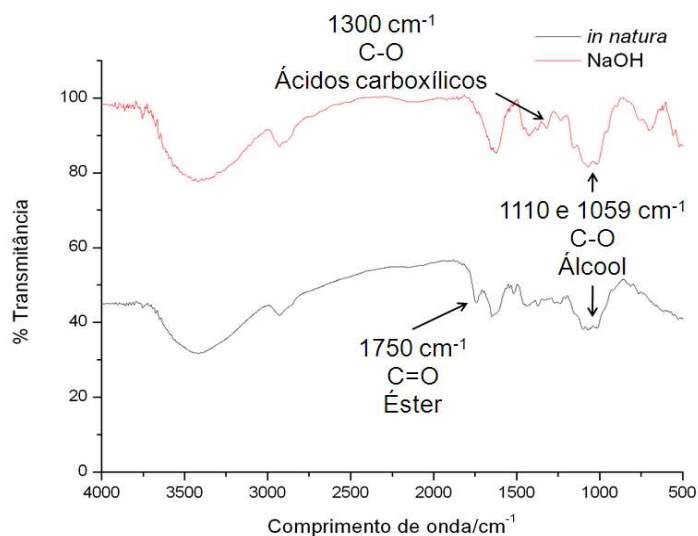
**Figura 6:** Espectros de Infravermelho Médio da casca da mexerica *in natura* e da casca de mexerica tratada com NaOH.

A banda larga centrada em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  caracteriza vibrações em grupos hidroxila, provenientes da água absorvida na superfície do material e de grupos silanóis (SiOH). Foi possível identificar também a presença de metilcelulose através da detecção de  $\nu$  (C-H) e  $\delta$  (C-H) em bandas de absorção localizadas no espectro em  $2927\text{ cm}^{-1}$  (Gomez-Serrano *et al.*, 1996).

O pico observado em  $1625\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a carbonila de amidas primárias presentes na porção protéica. As bandas centradas em  $1110$  e  $1059\text{ cm}^{-1}$  pertencem à vibração superior  $\nu$  (C-O) de álcool primário e secundário respectivamente (Versiani, 2008). A banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C=O indicando a presença de éster. As bandas entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  são decorrentes do estiramento C-O do grupo carboxílico (Quessada *et al.*, 2010).

Já o espectro de FT-MIR da casca da mexerica tratada com NaOH apresenta as bandas de  $3400\text{ cm}^{-1}$  de grupos hidroxila, provenientes da água,  $2927\text{ cm}^{-1}$  da presença de metilcelulose e  $1625\text{ cm}^{-1}$  da carbonila de amidas primárias presentes nas proteínas assim como na casca da mexerica *in natura*.

No espectro da casca tratada com NaOH não se observa a banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento C=O indicando a presença de éster. As bandas centradas em  $1110$  e  $1059\text{ cm}^{-1}$  associadas a álcool e as entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  decorrentes do estiramento C-O de grupos carboxílicos sofrem um pequeno aumento quando comparadas com a casca *in natura*. Isto pode estar associado à reação entre os ésteres e o hidróxido de sódio que dão origem a sais de ácido carboxílico e álcool (Figura 7).



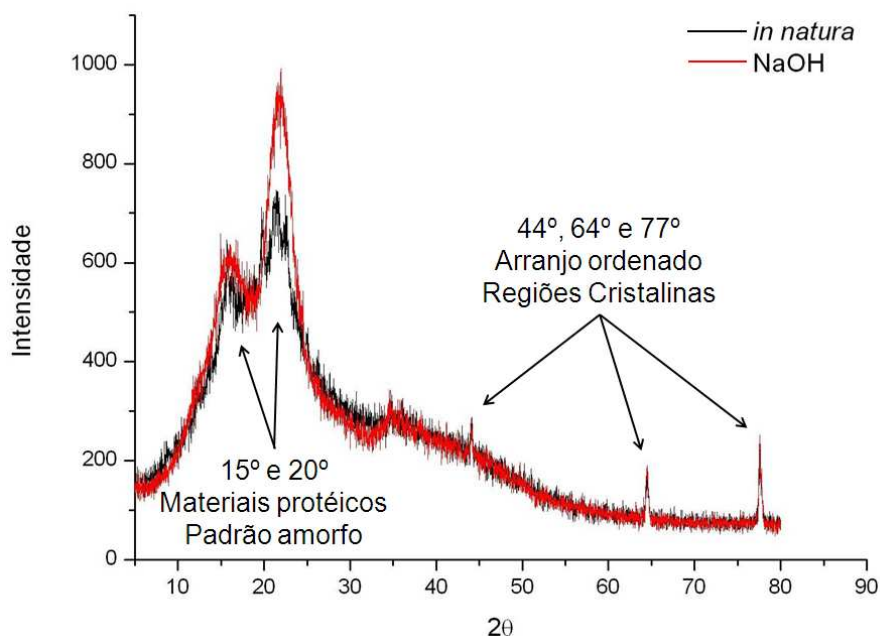
**Figura 7:** Espectros de Infravermelho Médio da casca da mexerica tratada com NaOH e da casca de mexerica *in natura*.

Segundo Rodrigues *et al.* (2006) o grupo carboxílico, quando ionizado, é capaz de estabelecer interações eletrostáticas com cátions metálicos. Assim pode-se dizer que as cascas tratada com NaOH deverão apresentar maior capacidade de adsorção do que as cascas *in natura*.

E a pequena banda que aparece em  $750\text{ cm}^{-1}$  na extremidade direita do espectro pode estar associada a deformações fora do plano de ligações N-H (Versiani, 2008).

### 5.1.3 Difração de raios-X

A figura 8 apresenta os difratogramas referentes às amostras da casca *in natura* e da casca de mexerica tratada com NaOH realizadas em  $2\theta$  na faixa de 5 a  $80^\circ$ .



**Figura 8:** Difratograma de raios-X da casca da mexerica *in natura* e da casca de mexerica tratada com NaOH.

Percebe-se um pico largo em cerca de  $2\theta$  igual a  $15^\circ$  e  $20^\circ$ . Este pode ser associado à difração de materiais protéicos envolta aos outros componentes que apresentam um padrão mais amorfo (Fifield e Kealey, 2000). Estes picos são pouco definidos e com abundantes ruídos. Este aspecto é característico de materiais amorfos onde o estado desarranjado das moléculas produz bandas dispersas.

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 as outras, formando uma rede espacial regular.

Assim é possível deduzir que as fibras de celulose, na verdade, se encontram em um estado intermediário entre esses dois casos extremos. Algumas regiões apresentam um arranjo ordenado das cadeias moleculares que difratam raios-X coerentemente, essas são as regiões cristalinas da celulose.

No difratograma referente às amostras das cascas de mexerica *in natura* e da casca de mexerica tratada com NaOH os picos observados em  $2\theta$  igual a  $44^\circ$ ,  $64^\circ$  e  $77^\circ$  referem-se as regiões cristalinas. Entre essas regiões encontram-se outras, desordenadas, em que as cadeias podem ser deformadas e assumir formas mais ou menos encurvadas, e que seriam regiões amorfas.

Como a casca da mexerica é um material lignocelulósico, de composição complexa, é possível perceber simultaneamente sinais decorrentes de característica amorfa e cristalina.

#### **5.1.4 Análise Termogravimétrica**

A figura 9 mostra o processo de decomposição térmica das casca de mexerica *in natura* e tratada com NaOH em função da taxa de aquecimento constante durante carbonização por meio do termograma (TGA).

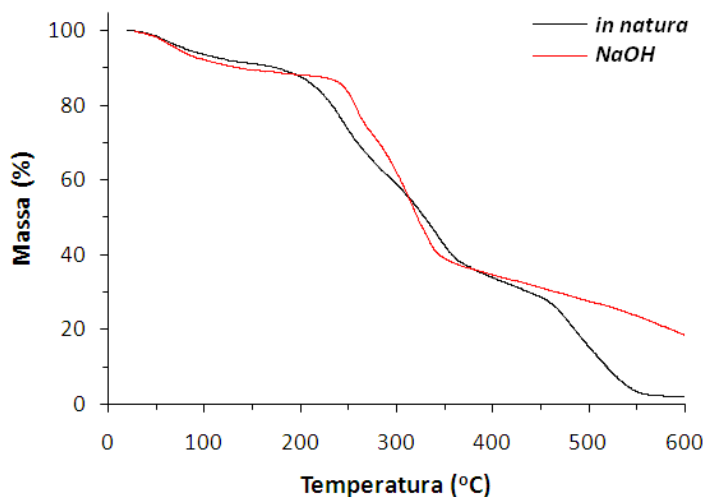
Na casca de mexerica *in natura* percebe-se uma perda de massa total da ordem de 98% e 83,8% para as cascas tratada com NaOH, considerando todo o processo.

Nos dois materiais a perda de massa global durante a queima do material pode ser dividida em quatro etapas relativas aos principais componentes: umidade, hemicelulose, proteínas e carboidratos e demais constituintes.

No primeiro evento, que é observado na faixa de 20 a  $115^\circ\text{C}$ , há uma perda de massa em virtude da desidratação do material. O segundo, correspondente ao intervalo de 120 a  $200^\circ\text{C}$ , ocorre a decomposição de hemicelulose. O terceiro intervalo, de 200 a  $380^\circ\text{C}$ , representa a decomposição de unidades celulósicas, proteínas e carboidratos. (Araújo, 2009).



Por último os eventos observados na faixa de 380-480 °C e de 480-540° C, podem ser atribuídos aos outros constituintes da casca de mexerica, visto que esta possui uma grande variedade de substâncias.

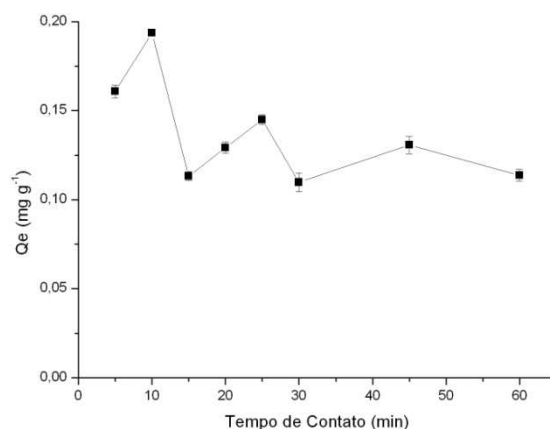


**Figura 9:** Termograma das cascas de mexerica *in natura* e tratada com NaOH.

### 5.1.5 Construção das isotermas de adsorção de Ni(II)

As isotermas determinam a máxima capacidade de adsorção do material, para descobrir o tempo de contato em que se observa essa máxima adsorção fez-se o estudo do efeito do tempo de contato de 50 mg de casca de mexerica tratada com NaOH com 20 ml de solução alcoólica contendo 5,0 mg L<sup>-1</sup> de Ni(II) em pH 6,0 no intervalo de tempo de 5 a 60 minutos, como mostra a figura 10. Observou-se a quantidade de adsorvato (mg) que foi adsorvida por grama de adsorvente ( $Q_e$ ).

A quantidade de íons Ni(II) retida pelo material adsorvente aumentou consideravelmente até 10 minutos, após esse período é observado um decréscimo na massa de Ni(II) adsorvida pelo material, isso se dá pelo equilíbrio atingido entre o material e os íons Ni(II) presentes na solução, ocorrendo assim o processo de adsorção/desorção. Desta forma, a fim de garantir a eficiência do processo, o tempo de 10 minutos foi adotado para a construção das isotermas de adsorção.



**Figura 10:** Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Ni(II) utilizando a casca da mexerica tratada com NaOH como adsorvente. (Condições:  $m = 50,0$  mg, volume = 20,0 mL;  $[\text{Ni(II)}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 6,0.)

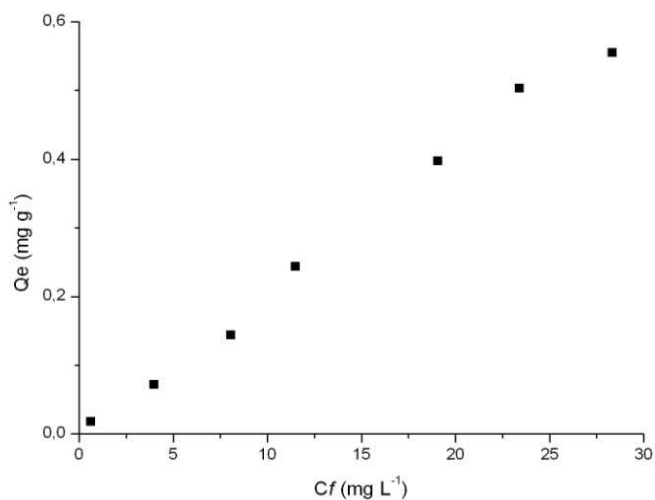
A capacidade máxima adsorviva (CMA) foi estimada através da construção das isotermas de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima do adsorvato (mg) que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente (g).

Para este experimento, 50,0 mg de casca de mexerica tratada com NaOH foram agitadas durante 10 minutos com 20,0 mL de soluções alcoólicas contendo íons Ni(II) em concentrações crescentes em pH igual a 6,0. Após filtração o sobrenadante foi analisado por FAAS.

Lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato -  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente -  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), obtém-se a isoterma.

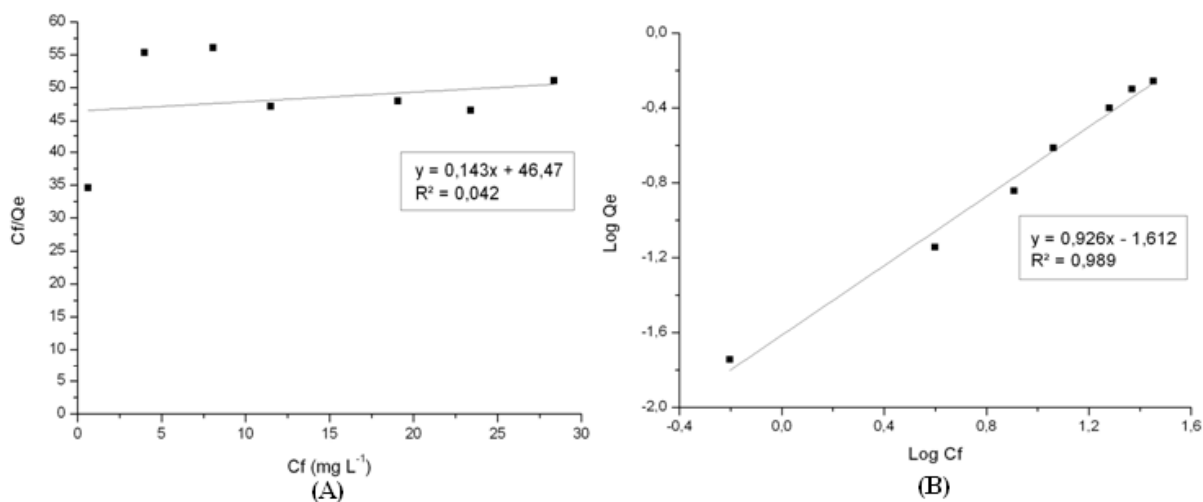
De acordo com a figura 11, que mostra a representação gráfica da isoterma de adsorção de íons Ni(II), e observando a classificação apresentada por Gregg e Sing (1967), a isoterma de adsorção de íons Ni(II) utilizando as cascas da mexerica tratadas com NaOH pode ser identificada como uma isoterma do tipo L. A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa.

Posteriormente, foram testados modelos que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa ( $q$ ) e os íons que permanecem na solução ( $C_e$ ), a uma temperatura constante.



**Figura 11:** Isoterma de adsorção de íons Ni(II) utilizando o casca da mexerica tratada com NaOH como bioadsorvente.

Os dados apresentados na Figura 11 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 a  $1/Q_{max}$  e a interseção com o eixo  $C_f/Q_e$  igual a  $1/(Q_{max} b)$ . Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $Q_{max}$  que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção  $b$ . A figura 12A apresenta a isoterma linearizada segundo o modelo de Langmuir.



**Figura 12:** Linearização da isoterma de adsorção de Ni(II): (A) aplicada ao modelo de Langmuir; (B) aplicada ao modelo de Freundlich

Os dados apresentados na Figura 11 foram aplicados também 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 está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. A figura 12B apresenta a isoterma linearizada segundo o modelo de Freundlich.

A linearização da isoterma de Freundlich apresenta um bom coeficiente de correlação, o que já não ocorre para a linearização segundo Langmuir, assim percebe-se que os dados se ajustam melhor ao modelo de Freundlich, que obedece a equação 5 (p. 12).

As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas através das isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Constantes de adsorção de Ni(II) utilizando a casca da mexerica tratada com NaOH como bioadsorvente.

Langmuir				Freundlich			
$Q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	B ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$	$n$	$1/n$	$K_f$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$
6,993	0,003	0,042	0,920	1,080	0,926	0,024	0,989

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram que há um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, como pode ser observado pelo valor de  $R^2$ . Assim analisando o valor de  $K_f$  obtido em Freundlich observa-se que o material apresenta uma adsorção pequena. O valor encontrado para  $1/n$  de 0,926 mostra que a superfície do adsorvente não é muito heterogênea.

Tavares *et al.* (2003) explicam que a isoterma de Freundlich é uma equação empírica considerando a existência de uma estrutura em multicamadas, e que não prevê a saturação da superfície. Devido à boa linearidade obtida utilizando esse modelo e considerando as proposições impostas pelo mesmo, as interações adsorvato-adsorvente parecem ser de natureza física.

## 5.2 Pré-concentração de Ni(II)

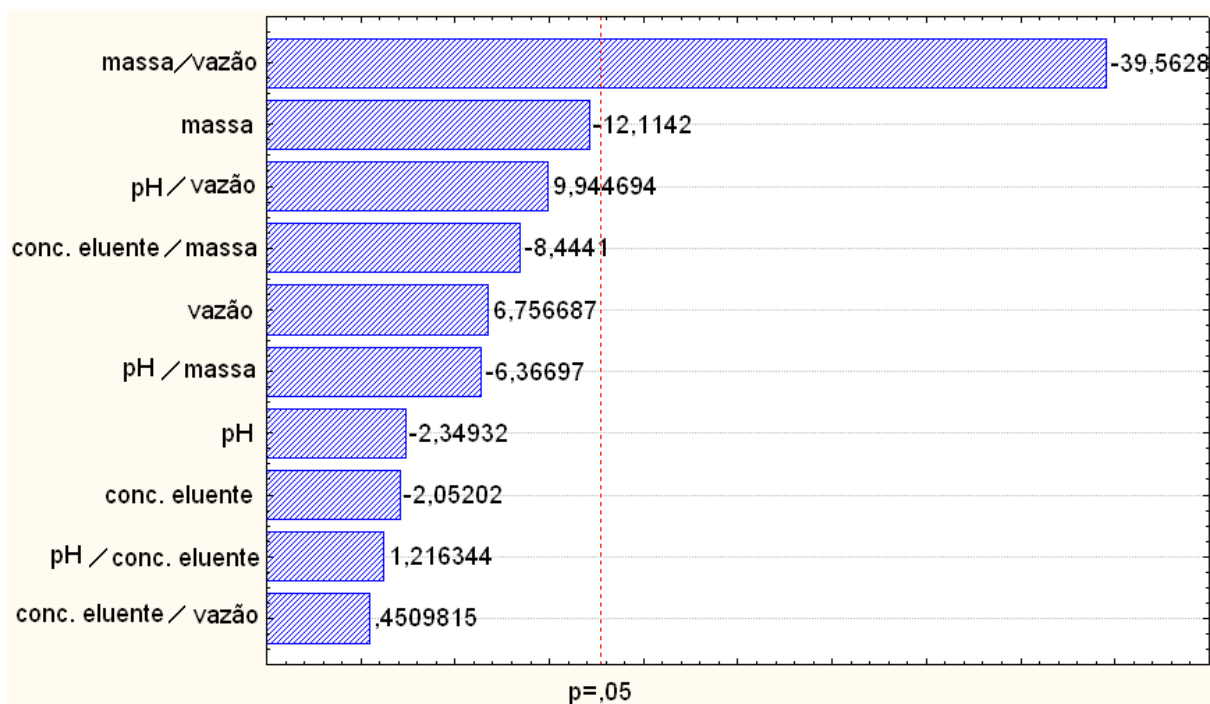
### 5.2.1 Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração

Um planejamento fatorial  $2^4$  foi realizado para avaliar a influência dos fatores pH da amostra, concentração do eluente, massa do adsorvente e vazão de pré-concentração, bem como suas interações no sistema de pré-concentração. A matriz do planejamento fatorial e o resultado para os 18 experimentos, realizados em triplicata utilizando 10 ml de solução alcoólica de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II), estão descritos na tabela 8 sendo a resposta analítica obtida em absorbância integrada.

Para verificar a importância dos efeitos utilizou-se a análise de variância (ANOVA) e o nível de significância p-valores. Na figura 13, o gráfico de Pareto ilustra as variáveis com os principais efeitos.

**Tabela 8:** Matriz do planejamento fatorial  $2^4$  e a resposta analítica na pré-concentração de Ni(II) no sistema proposto.

pH da Amostra	Concentração do Eluente ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Massa do Adsorvente (mg)	Vazão de Pré-concentração ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Absorbância integrada
4,0 (-)	1,0 (-)	20,0 (-)	3,0 (-)	0,1269
8,0 (+)	1,0 (-)	20,0 (-)	3,0 (-)	0,0808
4,0 (-)	2,0 (+)	20,0 (-)	3,0 (-)	0,0955
8,0 (+)	2,0 (+)	20,0 (-)	3,0 (-)	0,0775
4,0 (-)	1,0 (-)	60,0 (+)	3,0 (-)	0,1512
8,0 (+)	1,0 (-)	60,0 (+)	3,0 (-)	0,1461
4,0 (-)	2,0 (+)	60,0 (+)	3,0 (-)	0,1719
8,0 (+)	2,0 (+)	60,0 (+)	3,0 (-)	0,1392
4,0 (-)	1,0 (-)	20,0 (-)	6,0 (+)	0,1537
8,0 (+)	1,0 (-)	20,0 (-)	6,0 (+)	0,1850
4,0 (-)	2,0 (+)	20,0 (-)	6,0 (+)	0,1801
8,0 (+)	2,0 (+)	20,0 (-)	6,0 (+)	0,2462
4,0 (-)	1,0 (-)	60,0 (+)	6,0 (+)	0,1141
8,0 (+)	1,0 (-)	60,0 (+)	6,0 (+)	0,1045
4,0 (-)	2,0 (+)	60,0 (+)	6,0 (+)	0,0712
8,0 (+)	2,0 (+)	60,0 (+)	6,0 (+)	0,0464
6,0 (0)	1,5 (0)	40,0 (0)	4,5 (0)	0,0640
6,0 (0)	1,5 (0)	40,0 (0)	4,5 (0)	0,0581



**Figura 13:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Ni(II) usando absorvância integrada como resposta.

Observa-se que a única variável que apresentou significância ( $p > 0,05$ ), dentro da faixa estudada, é a interação entre os fatores massa do adsorvente e vazão de pré-concentração (-39,56). Ou seja, maiores sinais analíticos são obtidos com a relação da diminuição da massa com o efeito associado ao aumento da vazão de pré-concentração. Além disso, pode-se inferir que dentro da faixa estudada a concentração do eluente e o pH da amostra não apresentaram influencia significativa.

Desta forma, visando um baixo consumo de reagente, a concentração do eluente (HCl) foi fixada  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Já com relação à escolha do pH, verificou-se a carga superficial do adsorvente para determinação do melhor valor.

Com a superfície do adsorvente negativamente carregada (pH da solução maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), garante-se uma melhor interação entre o íon metálico e o adsorvente. A casca da mexerica tratada com NaOH apresenta o ponto de carga zero em torno de 6,0 (faixa entre 5 e 9). Entretanto para que o íon metálico esteja em sua forma mais abundante como espécie  $\text{M}^{n+}$  valores baixos de pH são necessários. Desta forma, como estas condições não podem ser obtidas simultaneamente, deve ser encontrado um valor de pH onde estas duas condições sejam parcialmente obtidas (Bianchin *et al.*, 2009). Assim, o pH inicial da solução foi

mantido em 6,0, a fim de garantir as condições citadas acima e ainda mantê-lo mais próximo possível do pH da amostra.

### 5.2.1.1 Construção da superfície de resposta

Uma vez que o efeito de interação é mais importante do que efeito principal fez-se a otimização da massa do adsorvente e vazão de pré-concentração através da construção de uma superfície de resposta. Os 10 experimentos requeridos, bem como os resultados obtidos, são mostrados na tabela 9. Foi pré-concentrado um volume de 10,0 mL de amostra contendo 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II) em pH 6,0 variando a massa do adsorvente e a vazão de pré-concentração, a eluição feita com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

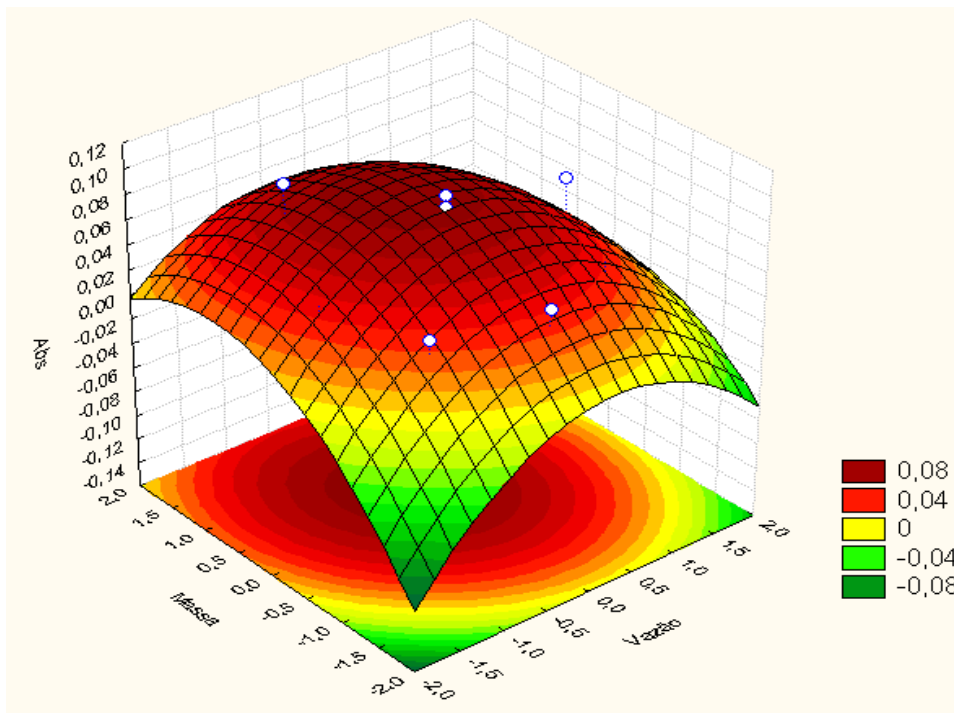
**Tabela 9:** Matriz para otimização da massa do adsorvente e vazão de pré-concentração e a resposta analítica na pré-concentração de Ni(II) no sistema proposto.

Experimento	Vazão de Pré-concentração (mL/min)	Massa do Adsorvente (mg)	Absorbância integrada
1	3,0	20,0	0,0384
2	3,0	60,0	0,0939
3	6,0	20,0	0,0104
4	6,0	60,0	0,0384
5	2,4	40,0	0,0280
6	6,6	40,0	0,0671
7	4,5	11,7	0,0480
8	4,5	68,3	0,0614
9	4,5	40,0	0,0906
10	4,5	40,0	0,0805

Gerou-se uma superfície de resposta a partir dos resultados dos experimentos, que é apresentada na Figura 14. Esta superfície pode ser descrita pela equação quadrática (11):

$$\text{ABS} = 0,08556 - 0,00352*(\text{vazão de pré-concentração}) - 0,02047*(\text{vazão de pré-concentração})^2 + 0,01283*(\text{massa do adsorvente}) - 0,01690*(\text{massa do adsorvente})^2 - 0,00689*(\text{vazão de pré-concentração})*(\text{massa do adsorvente}) \quad R^2 = 0,56 \quad \text{(Equação 11)}$$

Aplicou-se o critério de Lagrange (Araújo e Brereton, 1996) à equação 11, com objetivo de localizar o ponto crítico da equação de segunda ordem. O valor crítico obtido para a vazão de pré-concentração foi de  $4,27 \text{ mL min}^{-1}$  e para a massa do adsorvente foi de  $48,22 \text{ mg}$ , conforme observado na figura 14.



**Figura 14:** Superfície de resposta para otimização do sistema proposto para pré-concentração de Ni(II). (Condições experimentais: volume de amostra  $10,0 \text{ mL}$  contendo  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II), pH da amostra  $6,0$  e eluente  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Após aplicar o planejamento fatorial e obter a superfície de resposta tem-se as condições otimizadas para o sistema de pré-concentração de Ni(II) no bioadsorvente (casca da mexerica tratada com NaOH) (Tabela 10).

**Tabela 10:** Condições otimizadas para o sistema de pré-concentração.

Fator	Valor Ótimo
Concentração do eluente ( $\text{mol L}^{-1}$ )	1,0
Vazão de pré-concentração ( $\text{mL min}^{-1}$ )	4,27
pH da amostra	6,0
Massa do adsorvente (mg)	48,22



### 5.2.2 Testes de seletividade

Com as condições ótimas determinadas anteriormente verificou-se a interferência dos íons Na(I), Fe(III) e Cu(II) na pré-concentração de  $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni(II).

Os bioadsorventes normalmente apresentam característica de trocador iônico e, por isso, é importante verificar a competição entre os íons concomitantes e o níquel.

Considera-se como interferente, neste estudo, quando a diferença entre o sinal analítico na pré-concentração da solução contendo apenas íons Ni(II) e aquelas contendo os possíveis íons interferentes for superior ou inferior a 10%. (Coelho, 1995)

Assim, o fator de interferência, **FI**, é definido pela equação 12:

$$FI = \frac{A'}{A} \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde  $A'$  é o sinal analítico referente à solução de Ni(II) na presença do possível interferente, e  $A$  é o sinal analítico referente à solução de Ni(II) na ausência do possível interferente.

Quando  $FI = 1,00$  significa que não há interferência, enquanto fatores maiores que 1,10 ou menores que 0,90 indicam um aumento ou um decréscimo do sinal analítico devido ao interferente.

A tabela 11 mostra a composição de cada experimento com a resposta analítica em absorbância integrada e o fator de interferência.

Observa-se que o Na(I) não causa interferência na pré-concentração do Ni(II) quando ambos apresentam a mesma concentração, mas quando sódio está em uma concentração 10 vezes maior que o Ni(II) causa interferência na pré-concentração do Ni(II). O mesmo comportamento é observado para a mistura de Na/Fe.

Os íons Cu(II) e Fe(II) interferem na pré-concentração do Ni(II) mesmo quando estes estão na mesma concentração do Ni(II)

Já para os experimentos realizados com a mistura de Cu/Fe/Na, em todos os níveis de concentração estudados ( $30$  a  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) há interferência na pré-concentração de níquel, porém como a concentração dos interferentes está muito acima da concentração do analito nos ensaios realizados, os resultados obtidos são considerados satisfatórios para o método proposto assim como para os tipos de amostras a que se propõe, onde estas espécies se apresentam em níveis muito baixos de concentrações ou, quase sempre, ausentes.

**Tabela 11:** Composição dos experimentos e a resposta analítica para avaliação dos íons concomitantes.

<b>Experimento</b>	<b>Sódio µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Ferro µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Cobre µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Níquel µg L<sup>-1</sup></b>	<b>Absorbância Integrada</b>	<b>FI</b>
1	0	0	0	30,0	0,0485	1,00
2	30	0	0	30,0	0,0440	0,91
3	300	0	0	30,0	0,0306	0,63
4	0	30	0	30,0	0,0305	0,63
5	0	300	0	30,0	0,0194	0,40
6	0	0	30	30,0	0,0079	0,16
7	0	0	300	30,0	0,0052	0,11
8	30	30	0	30,0	0,0448	0,92
9	300	300	0	30,0	0,0214	0,44
10	0	30	30	30,0	0,0109	0,23
11	0	300	300	30,0	0,0223	0,46
12	30	0	30	30,0	0,0134	0,28
13	300	0	300,0	30,0	0,0130	0,27
14	30	30	30	30,0	0,0310	0,64
15	300	300	300	30,0	0,0302	0,62
16	500	500	500	30,0	0,0283	0,58
17	1000	1000	1000	30,0	0,0290	0,60
18	2000	2000	2000	30,0	0,0288	0,59
19	3000	3000	3000	30,0	0,0289	0,60
20	4000	4000	4000	30,0	0,0232	0,48
21	5000	5000	5000	30,0	0,0218	0,45

A legislação prevê que os íons cobre e ferro somente sejam quantificados quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação e nas usinas que possuam equipamentos ou tubulações de cobre ou ligas que contenham este metal, mostrando que na maioria dos casos estes íons estão ausentes.

A queda no sinal analítico, como foi observada em todos os casos, podem estar relacionados tanto à natureza do adsorvente quanto a fenômenos específicos da técnica FAAS. (Pereira e Arruda, 2003)

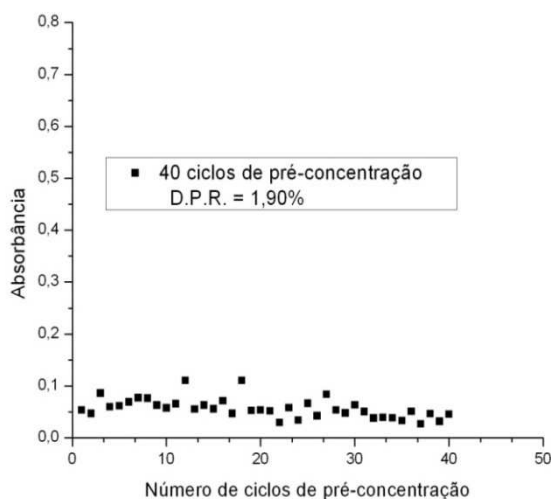
Em relação à natureza do adsorvente, a redução do sinal pode ser atribuída à competição dos interferentes pelos sítios adsorptivos, uma vez que a interação das espécies metálicas na superfície do adsorvente se dá basicamente por troca iônica ou complexação. (Prasad e Freitas, 2000)

### 5.2.3 Avaliação do desempenho analítico

Nos itens que seguem são descritos os testes de homogeneidade e estabilidade do adsorvente usado na metodologia proposta, bem como a avaliação da faixa linear, precisão, exatidão, fatores de pré-concentração, limites de detecção e de quantificação.

#### 5.2.3.1 Homogeneidade e estabilidade da casca de mexerica

A estabilidade indica que os sítios adsorptivos permanecem inalterados nas condições especificadas de acidez e no número de injeções avaliadas. Na figura 15 é possível perceber que o bioadsorvente utilizado para construção da mini-coluna apresenta estabilidade adequada frente a 40 sucessivos ciclos pré-concentração/eluição utilizando HCl 1,0 molL<sup>-1</sup>, uma vez que o D.P.R encontrado foi de 1,90%.



**Figura 15:** Estabilidade da coluna recheada com casca de mexerica tratada com NaOH. (Condições experimentais: vazão de pré-concentração 4,27 ml min<sup>-1</sup>, 10,0 mL de amostra contendo 30 µg L<sup>-1</sup> de Ni(II), pH da amostra 6,0 e eluente HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>)

Comparado a casca de mexerica com outros adsorventes nota-se que ela apresenta estabilidade adequada, visto que Turkey e Baytak, (2004) imobilizaram a bactéria

*Agrobacterium tumefaciens* em Amberlite XAD-4 para pré-concentração de Fe(II), Co(II), Mn(II) e Cr(III), sendo que a estabilidade da coluna não foi superior a 10 ciclos de concentração/eluição utilizando HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> como eluente. Dogru *et al.*, (2007) imobilizaram também em Amberlite XAD-4 a bactéria *Bacillus subtilis* para a determinação de diferentes metais em baixas concentrações, e a estabilidade da coluna foi mantida para até 10 ciclos de pré-concentração/eluição. Leite *et al.*, (2005) utilizaram Microesferas de N-carboximetil-quitosana para adsorção de Cd(II) em coluna e notaram que o adsorvente mantém a capacidade de adsorção até o quinto ciclo.

Buscando analisar a precisão (em termos de repetibilidade) da coluna de pré-concentração, fez-se a análise em três colunas distintas, contendo a mesma quantidade de adsorvente obtido através das cascas de mexerica tratadas com NaOH, extraídos de um mesmo lote. Os valores de absorvância obtidos em cada coluna são apresentados na tabela 12.

**Tabela 12:** Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas usadas na pré-concentração de Ni(II)

Coluna	Absorbância Integrada			Média	D.P.R (%)
1	0,1083	0,1047	0,1021	0,1050	0,3087
2	0,0863	0,0874	0,0864	0,0867	0,0580
3	0,0945	0,0966	0,0933	0,0948	0,1670

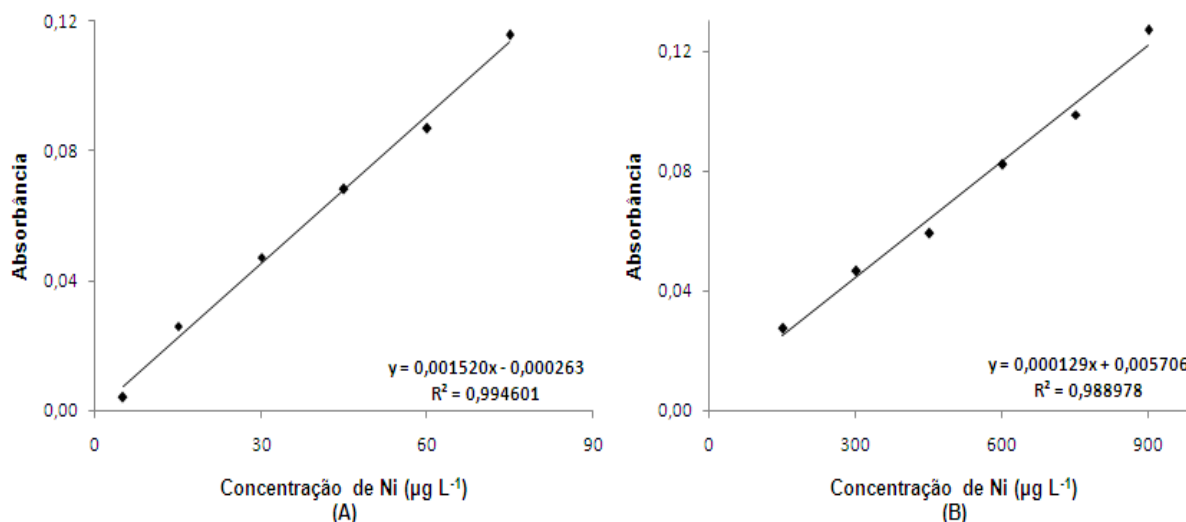
Os valores de absorvância obtidos para cada coluna foram agrupados de 2 em 2 e submetidos ao teste *t*, mostrando que os sinais analíticos médios obtidos entre as diferentes colunas não apresentam diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (teste *t*).

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que diferentes colunas não influenciam, de forma significativa, na pré-concentração de Ni (II).

### 5.2.3.2 Faixa linear, precisão, limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.)

Avaliou-se o desempenho analítico do método proposto para a pré-concentração de Ni(II) na casca da mexerica tratada com NaOH sob as condições otimizadas. Assim determinaram-se os parâmetros: faixa linear, limites de detecção e quantificação e exatidão.

As figuras 16A e 16B mostram as curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de pré-concentração, respectivamente.



**Figura 16:** Curva de calibração de Ni(II): (A) com etapa de pré-concentração; (B) sem etapa de pré-concentração.

Mediante sucessivas leituras do branco e utilizando as equações das retas mostradas nas figuras 10A e 10B calculou-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método proposto. Estes parâmetros avaliam o desempenho de métodos analíticos para a determinação de espécies químicas em baixas concentrações.

O limite de detecção é definido como a menor quantidade do analito que um método pode detectar, de acordo com a IUPAC (Analytical Methods Committee, 1987) e é determinado como 3 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. O valor encontrado foi de  $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O limite de quantificação, que expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis, foi calculado como 10 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, de acordo com a IUPAC (Analytical Methods Committee, 1987). O valor encontrado foi de  $10,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

A faixa ideal de trabalho fica compreendida entre  $10,3$  e  $75 \mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando um coeficiente de correlação de  $0,9973$ .

Para determinar a precisão do método proposto calculou-se o desvio padrão relativo (DPR) de 10 sucessivas determinações para a solução de Ni(II)  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para uma precisão adequada para a metodologia desenvolvida recomenda-se valores de D.P.R. menor que 7% (Silva, 2004). O valor encontrado de D.P.R. foi de 0,90% mostrando boa precisão para o método proposto.

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com certo nível de confiança, duas concentrações próximas e é o coeficiente angular da curva de calibração. É um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da variação da concentração do analito (Brito *et al.*, 2003). O valor encontrado para a sensibilidade foi de 0,0015.

A tabela 13 apresenta as figuras de mérito obtidas para o método proposto.

**Tabela 13:** Figuras de mérito do método de pré-concentração de Ni(II).

Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,3 – 75
Coefficiente de correlação	0,9973
Sensibilidade	0,0015
D.P.R. (%)	0,9024
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,1
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,3

### 5.2.3.3 Parâmetros de descrição da eficiência do sistema de pré-concentração em linha

Vários são os parâmetros utilizados a fim de avaliar a eficiência de um sistema de pré-concentração em fluxo. Por exemplo, somente o fator de enriquecimento (FE) não determina a eficiência de um sistema, visto que mesmo o FE sendo elevado pode se ter um longo tempo de pré-concentração. Dentre os vários fatores temos:

✓ Fator de enriquecimento (FE): Com a etapa de pré-concentração obteve-se a curva analítica de 0,0 a 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni:  $\text{Abs} = 0,00152[\text{Ni}^{2+}] + 0,000263$ . A curva analítica com aspiração direta do padrão de 0 a 900  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni na chama sem o sistema de pré-concentração foi  $\text{Abs} = 0,000129x - 0,005706$ . O fator de enriquecimento para o sistema proposto foi calculado de acordo com a equação 8 (p. 28) como sendo aproximadamente 11,783.

✓ Frequência de amostragem (FA): o tempo gasto para uma análise ser realizada no sistema em linha foi de 3,8 minutos (2,3 minutos para a pré-concentração e 1,5 minuto para a eluição e leitura do instrumento). Assim, a frequência de amostragem do método foi de aproximadamente 15 amostras  $\text{h}^{-1}$ .

✓ Eficiência de concentração (EC): este parâmetro foi calculado pela equação 9 (p. 29), sendo o seu valor igual a 3,1008  $\text{min}^{-1}$ .

✓ Índice de consumo (IC): tomando por base o volume de amostra (10 mL) que passa pela coluna em um determinado tempo de pré-concentração, foi calculado de acordo com a equação 10 (p. 29) obtendo-se o valor de 0,85 mL.

#### 5.2.4 Testes de recuperação

Para análise das amostras utilizou-se os parâmetros otimizados do sistema em fluxo, e a faixa da curva de calibração empregada foi de 10 - 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Nenhuma das amostras apresentou sinal analítico sem a adição de Ni(II). Os resultados de recuperação das amostras de etanol combustível de 3 postos diferentes, de cachaça artesanal, cachaça industrial, whisky importado e whisky nacional são mostrados na tabela 14.

De acordo com a Association of Official Analytical Chemists a faixa de recuperação aceitável é de 80 a 110%, e os resultados obtidos estão dentro da faixa aceitável, mostrando que a metodologia não apresenta problemas relacionados ao efeito de matriz para as amostras estudadas.

**Tabela 14:** Teste de recuperação de Ni(II) em amostras alcoólicas.

Amostra	Níquel ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)
	Adicionado	Encontrado	
Etanol 1	30,0	32,09	106,95
	40,0	41,98	104,96
Etanol 2	30,0	32,87	109,56
	40,0	43,68	109,20
Etanol 3	30,0	29,83	99,42
	40,0	43,17	107,92
Cachaça Artesanal	30,0	29,72	99,08
	40,0	44,06	110,15
Cachaça Industrial	30,0	31,25	104,15
	40,0	44,19	110,47
Whisky Nacional	30,0	30,63	102,09
	40,0	44,29	110,73
Whisky Importado	30,0	31,27	104,25
	40,0	42,25	105,62

## 6. CONCLUSÃO

O método proposto utilizando o resíduo de casca de mexerica mostrou-se eficiente. Com base nos dados a cerca da caracterização físico-química percebe-se as mudanças na superfície do material e, também, na composição química do adsorvente. O método de lavagem das cascas da mexerica adotado mostra baixo consumo de reagente (50 ml de NaOH para cada 5 g de casca de mexerica *in natura*), tornando assim o adsorvente de baixo custo e este é abundante e de fácil aquisição.

Um menor número de experimentos foi realizado devido ao uso da otimização multivariada, que apresentou com sucesso, através do planejamento fatorial  $2^4$  e da superfície de resposta, as melhores condições químicas e de fluxo no sistema de pré-concentração, sendo possível verificar as interações principais e secundárias entre os fatores. E assim foi possível determinar as regiões de ótimo: pH, de 6,0, concentração do eluente de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , vazão de pré-concentração de  $4,27 \text{ mL min}^{-1}$  e massa do adsorvente 48,22 mg.

Quanto ao desempenho do sistema de pré-concentração o fator de enriquecimento foi de 3,234, frequência de amostragem 15 amostras  $\text{h}^{-1}$  e índice de consumo 3,09 mL, mostrando que o sistema é eficiente e considerando um dia de trabalho (8h) é possível realizar a pré-concentração e leitura de até 120 amostras. A minicoluna recheada com casca de mexerica tratada com NaOH apresenta boa estabilidade quando submetida a 40 sucessivos ciclos pré-concentração/eluição.

A aplicação do método desenvolvido a amostra de bebidas alcoólicas (cachaça artesanal e industrial; whisky nacional e importado) obteve bons resultados (recuperações de 99% a 110%)

De forma geral, conclui-se que o método proposto está dentro do contexto da proposta mundial de preservação ambiental, pois além de reutilizar um resíduo agroindustrial não faz uso de complexantes ou solventes nas análises, propõe uma metodologia de baixo custo e sem o comprometimento na sensibilidade do método.



## 7. REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed., New York, John Wiley & Sons, **1997**.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP Nº 7, DE 9.2.2011 – Diário oficial da União de 10/02/2011 – Retificada Diário oficial da União de 14/04/**2011**.
- AKSU, Z.; AÇIKEL, V.; KUTSAL, T. *Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium(VI) on dried chlorella vulgaris from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms*, Separation Science and Technology, v. 34, p. 501-524, **1999**.
- 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* vol. 48 (305), p.34-37, **2002**.
- ALFASSI, Z. B.; WAI, C. M. *Preconcentration techniques for trace elements*. CRC Press, London, **1992**.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. *Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados*. *Scientia Agrícola*, vol. 55, nº 3, Piracicaba, **1998**.
- ALVES, V. N. “*Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas*”. Dissertação de Mestrado. 98 p. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, **2010**.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. *Recommendations for definition, estimation and use of the detection limit*. *Analyst*, p.199-204, **1987**.
- ANWAR, F.; RASHID, U. “*Physico-chemical characteristics of Moringa oleifera seeds and seeds oil from a wild provenance of Pakistan*”. *J. Bot.*, p.1443-1453, **2007**.
- ARAÚJO, C. S. T. “*Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando a Moringa oleifera Lam*”. Tese de Doutorado. 186p. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, **2009**.
- ARAÚJO, P. W.; BRERETON, R. G. “*Experimental design I. Screening*”. *Trends in Analytical Chemistry*, p.26-31, **1996**.
- ATKINS, P. W. ; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna*. trad. Inês Caracelli *et al.*, 3ª ed., Porto Alegre: Editora Bookman, **2006**.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2a ed., Ed. Unicamp: Campinas, **2002**.

BIANCHIN, J. N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S.T.; COELHO, N.M.M.; CARASEK, E. *Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, p.333-336, **2009**.

BOWER, D. I.; MADDAMS, W. F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. New York: Cambridge University Press, **1989**.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira;. Diário Oficial União de 14/01/**2005**, p. 8.

BRITTO, N.M.; JÚNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. *Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão*. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 13, p.129-143, **2003**.

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

CAO, F.; GUO, J.; PING, Q. *The physicochemical characteristics of freeze-dried scutellarin-cyclodextrin tetracomponent complexes*. Drug Dev Ind Pharm, vol. 31, nº 8, p.747-56, **2005**.

CARLETTO, J. S.; ROUX, K. C. P.; MALTEZ, H. F.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. *Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration system for determination of zinc(II) by F AAS*. Journal of Hazardous Materials, vol. 157, Issue 1, p.88-93, **2008**.

CID, B. P.; BOIA, C.; POMBO, L.; REBELO, E. *Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Food Chemistry, p.93-100, **2001**.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*, 1º ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 606 p., **2000**.

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

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

CROW, D. R. *Principles and applications of electrochemistry*. Blackie Academic & Professional. London, 282p. **1994**.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3ª ed. Prentice-Hall Inc., New Jersey, **2001**.

DALWAY, J. S. *Why trace metals are important*. Fuel Process. Technol, p.21-33, **2000**.

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

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

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. *Adsorção/dessorção do explosivo tetryl em turfa e em argissolo vermelho amarelo*. Química Nova, v. 27, nº 6, p.849-854, **2004**.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. *An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry*. Analytical Chimica Acta, p.259-264, **2000**.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; GANZAROLLI, E.; CURTIUS, A. J. *An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal. p.41-46, **2001**.

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

FREUNDLICH, H. *Ueber die adsorption in loesungen*, Zeitung der Physikalischen Chemie, v.57, p. 385, **1907**.

GARG, B. S.; SHARMA, R. K.; BIST, J. S.; BHOJAK, N.; MITTAL, S. *Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel*. Talanta, p.49-55, **1999**.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. *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**.

GOMEZ-SERRANO V.; PASTOR-VILLEGAS J.; PEREZ-FLORINDO A.; DURAN-VALLE, C.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. *FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. vol. 36, Issue 1, p.71-80, **1996**.

GONDIM, J. A. M.; MOURA, M. F. V.; DANTAS, A. S.; MEDEIROS, R. L. S; SANTOS, K. M. *Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, vol. 25(4), p.825-827, **2005**.

GREGG, S. J.; SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*,. 1. ed., London and New York, Academic Press, **1967**.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 7ª ed. Editora LTC, Estados Unidos, **2008**.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Bookman, São Paulo, **2009**.

INAGAKI, C. S.; ANDRADE, T. O. C.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. *Avaliação do potencial da farinha da casca da mexerica como biossorvente de metais pesados*. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Centro de Convenções do Hotel Monte Real Resort. Águas de Lindóia, 28/05 a 31/05/**2010**.

LANÇAS, F. M. *Extração em fase sólida*. Editora Rima, São Carlos, Brasil, **2004**.

LANZOTTI, C. R. *Uma análise emergética de tendências do setor sucroalcooleiro*. Dissertação de Mestrado. 106 p. Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, **2000**.

LEITE, F.; MODESTO, C. M. D.; NASCIMENTO, R. F.; DIAS, F. S. *Adsorção de Cd(II) de soluções aquosas com microesferas de n-carboximetil-quitosana*. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 6 (3), p.213-236, **2005**.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. *O biocombustível no Brasil*. Novos Estudos, vol. 78, p.15-21, **2007**.

LEMO, A. F.; FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, V. A.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. *Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite*. Talanta, vol. 50, Issues 6, p.1253-1259, **2000**.

LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; BRASIL, J. L.; SIMON, N. M.; SANTOS, A. A. S.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; SILVA, E. A. *Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments*. Journal of Hazardous Materials, vol. 140, Issues 1-2, p.211-220, **2007**.

LIMA JR, A. X. *Determinação de cádmio e manganês com pré-concentração por FI-FAAS e aplicação em aditivo alimentar à base de fosfatos*. Dissertação de Mestrado. 54 p. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, **2005**.

MACHADO JR, R. S. A.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPÍNOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F. *“Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions”*. Talanta, vol. 63, Issues 2, p.317-322, **2004**.

MALLORY-GREENOUGH, L. M.; GREENOUGH, J. D. *New data for old pots: trace-element characterization of ancient Egyptian pottery using ICP-MS*. Journal of Archaeological Science, p.85-97, **1998**.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering. Seventh edition*. Chemical engineering Series. McGraw-Hill's Science, p. 836-841, **2005**.

MCKAY, G., *Use of adsorbents for the removal of pollutants form wastewaters*. Florida, CRC Press, **1996**.

MCKENZIE, H. A.; SMYTHE, L. E. *Quantitative trace analysis of biological materials*. Elsevier, New York, **1988**.

MOSQUETTA, R. *Remoção de Cobre em Álcool Etílico Hidratado Combustível Utilizando Amêndoas de Baru (*Dypterix alata*)*. Dissertação de Mestrado. 54 p. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, **2010**.

PEREIRA, E. A.; TAVARES, M. F. M.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A. A. *Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar*. Química Nova, vol. 29, nº 1, p.66-71, **2006**.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. *Trend in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques*. Microchimica Acta, 141, p.115-131, **2003**.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. *Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline*. Energy & Fuels, v. 19, n. 2, p.426-432, **2005**.

PIO, R. M., AZEVEDO, F.A.; DE NEGRI, J.D.; FIGUEIREDO, J.O.; CASTRO, J.L. *Características da variedade Fremont quando comparadas com as das tangerinas 'Ponkan' e 'Clementina Nules'*. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 28, n. 2, p. 222-226, **2006**.

PRASAD, N. M. V.; FREITAS, H. *Removal of toxic metals from solution by leaf, stem andH root phytomass of *Quercus ilex L. (holly oak)**. Environmental Pollution, vol.110, p.277-283, **2000**.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. *Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido*. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, vol.6, nº11, p.1-25, **2010**.

RAO, M. M.; RAMESH, A.; RAO, G. P.; SESHIAIAH, K. *Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba Pentandra* hulls*. Journal Hazarddous Materials, v. 129, p.123-129, **2006**.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. 14p. University of Illionis: Chicago, **2004**.

REIS, B. F. *Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento*. Química Nova, vol. 19, nº 1, p.51-58, **1996**.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. *Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico*. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.11, nº 1, p.21-26, **2006**.

ROYER, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolis como biossorvente*. 2008. 68f. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2008**.

SAUNT, J. *Citrus varieties of the world: an illustrated guide*. Norwick, Sinclair International, 160p., **2000**.

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

SILVA, E. L.; ROLDAN P. S. *Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry*. Journal of Hazardous Materials, vol. 161, p.142–147, **2009**.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, **2006**.

SOUZA, M. C. *Reação de genótipos de tangerinas a Alternaria alternata e Elsinoe fawcettii: resistência, suscetibilidade e acúmulo de metabólitos*. Dissertação de Mestrado. 82 p. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Jaboticabal, **2009**.

TAKEUCHI, R. M. *Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada com 2-Aminotiazol Sílica Gel para a Determinação de Metais em Etanol Combustível*. Tese de Doutorado. 163 p. Instituto de Química – Araraquara. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Araraquara, **2007**.

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

TARLEY, C. R. T., "Concentração de Cd(II) e Pb(II) em Materiais Alternativos Empregando Sistemas em Fluxo e Espectrometria de Absorção Atômica". Tese de Doutorado, 134 p. Instituto de Química - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2004**.

TAVARES, C. R. G., VEIT, M. T., COSSICH, 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 sobre Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, **2003**.

TURKEY, A. R.; BAYTAK, S. "Use of Escherichia coli immobilized on Amberlite XAD-4 as a solid-phase extractor for metal preconcentration and determination by atomic absorption spectrometry". Analytical Sciences, p.329-334, **2004**.

VALE, A. A. S.; SANTOS, C. D.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D.; SANTOS, J. A. *Alterações químicas, físicas e físico-químicas da tangerina ponkan (citrus reticulata blanco) durante o armazenamento refrigerado*. Ciência e Agrotecnologia, v. 30, n.4, p.778-786, **2006**.

VERSIANI, L. C. F. *Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes Moringa oleifera*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, **2008**.

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

VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, 537p., **2004**.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. *Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite*. Journal of Hazardous materials, v. 92, n. 3, p.275-287, **2002**.

WEBB, P. A.; ORR, C. *Chemical adsorption. Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Gosford, New South Wales: Micromeritics Instrument Corporation, **1997**.

WENDLANDT, W. W. *Thermal analysis*, 3<sup>o</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 814p., **1986**.

YANG, T.; LUA, A. C. *Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation*. Journal of Colloid and Interface Science, p.408- 417, **2003**.

YEBRA-BIURRUM, M. C.; GARCIA-GARRIDO, A. *Continous flow systems for the determination of trace elements and metals in seafood*. Food Chemistry, p.270-287, **2001**.

ZAGATTO, E. A. G.; OLIVEIRA, C. C.; COLLINS, C. H. *Classificação e definição dos métodos de analyses em fluxo (Recomendações - IUPAC 1994)*. Química Nova, vol. 22, n<sup>o</sup> 1, p.143-146, **1999**.