



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

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA

**O USO DA FARINHA DA CASCA DE BANANA *IN NATURA* E
QUIMICAMENTE MODIFICADA COM TIOSEMICARBAZIDA
NA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E SELÊNIO**

UBERLÂNDIA

2015



CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA

**O USO DA FARINHA DA CASCA DE BANANA *IN NATURA* E
QUIMICAMENTE MODIFICADA COM TIOSEMICARBAZIDA
NA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E SELÊNIO**

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

Área de Concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Nivia Maria de Melo Coelho.

UBERLÂNDIA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P192u Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva, 1985 -

2015 O uso da farinha da casca de banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio/Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - 2015.

93 f. : il.

Orientadora: Nivia Maria de Melo Coelho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia,

Programa de Pós – Graduação em Química.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Adsorção – Teses. 3. Farinha de banana – Teses. 4. Metais – Teses. I. Coelho, Nivia Maria de Melo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós – Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 214/PPQUI.

DATA: 20/3/2015

DISCENTE: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

MATRÍCULA: 11312QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Estudos das condições de adsorção dos metais: arsênio, antimônio e selênio através da casca de banana e determinação por geração de hidretos acoplados a espectrometria de absorção atômica


ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

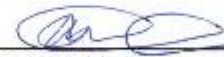
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

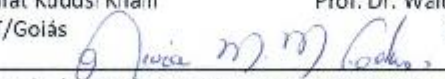
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Processos de bioadsorção aplicados a remediação química.

Às nove horas do dia vinte de março do ano dois mil e quinze, no Auditório do Bloco 55, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Omar Arafat Kdudsi Khalil, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Waldomiro Borges Neto e Nívia Maria Melo Coelho, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "O uso da farinha de casca de banana, in natura e modificada com fitoquímicos na adsorção de arsênio, antimônio e selênio."

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Dr. Omar Arafat Kdudsi Khalil
IFET/Goiás


Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto
IQUFU


Orientador(a): Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

O AMOR

AINDA QUE EU FALE AS LÍNGUAS DOS HOMENS E DOS ANJOS, SE NÃO TIVER AMOR, SEREI COMO O SINO QUE RESSOA OU COMO O PRATO QUE RETINE.

AINDA QUE EU TENHA O DOM DE PROFECIA E SAIBA TODOS OS MISTÉRIOS E TODO O CONHECIMENTO, E TENHA UMA FÉ CAPAZ DE MOVER MONTANHAS, MAS NÃO TIVER AMOR, NADA SEREI.

AINDA QUE EU DÊ AOS POBRES TUDO O QUE POSSUO E ENTREGUE O MEU CORPO PARA SER QUEIMADO, MAS NÃO TIVER AMOR, NADA DISSO ME VALERÁ.

O AMOR É PACIENTE, O AMOR É BONDOSO. NÃO INVEJA, NÃO SE VANGLORIA, NÃO SE ORGULHA.

NÃO MALTRATA, NÃO PROCURA SEUS INTERESSES, NÃO SE IRA FACILMENTE, NÃO GUARDA RANCOR.

O AMOR NÃO SE ALEGRA COM A INJUSTIÇA, MAS SE ALEGRA COM A VERDADE.

TUDO SOFRE, TUDO CRÊ, TUDO ESPERA, TUDO SUPORTA.

O AMOR NUNCA PERECE; MAS AS PROFECIAS DESAPARECERÃO, AS LÍNGUAS CESSARÃO, O CONHECIMENTO PASSARÁ.

POIS EM PARTE CONHECEMOS E EM PARTE PROFETIZAMOS; QUANDO, PORÉM, VIER O QUE É PERFEITO, O QUE É IMPERFEITO DESAPARECERÁ.

QUANDO EU ERA MENINO, FALAVA COMO MENINO, PENSAVA COMO MENINO E RACIOCINAVA COMO MENINO. QUANDO ME TORNEI HOMEM, DEIXEI PARA TRÁS AS COISAS DE MENINO.

AGORA, POIS, VEMOS APENAS UM REFLEXO OBSCURO, COMO EM ESPELHO; MAS, ENTÃO, VEREMOS FACE A FACE. AGORA CONHEÇO EM PARTE; ENTÃO, CONHECEREI PLENAMENTE, DA MESMA FORMA COMO SOU PLENAMENTE CONHECIDO.

ASSIM, PERMANECEM AGORA ESTES TRÊS: A FÉ, A ESPERANÇA E O AMOR. O MAIOR DELES, PORÉM, É O AMOR.

TENTE OUTRA VEZ

VEJA!
NÃO DIGA QUE A CANÇÃO
ESTÁ PERDIDA
TENHA EM FÉ EM DEUS
TENHA FÉ NA VIDA
TENTE OUTRA VEZ!...

BEBA! (BEBA!)
POIS A ÁGUA VIVA
AINDA TÁ NA FONTE
(TENTE OUTRA VEZ!)
VOCÊ TEM DOIS PÉS
PARA CRUZAR A PONTE
NADA ACABOU!
NÃO! NÃO! NÃO!...

OH! OH! OH! OH!
TENTE!
LEVANTE SUA MÃO SEDENTA
E RECOMECE A ANDAR
NÃO PENSE
QUE A CABEÇA AGÜENTA
SE VOCÊ PARAR
NÃO! NÃO! NÃO!
NÃO! NÃO! NÃO!...

HÁ UMA VOZ QUE CANTA
UMA VOZ QUE DANÇA
UMA VOZ QUE GIRA
(GIRA!)
BAILANDO NO AR
UH! UH! UH!...

QUEIRA! (QUEIRA!)
BASTA SER SINCERO
E DESEJAR PROFUNDO
VOCÊ SERÁ CAPAZ
DE SACUDIR O MUNDO
VAI!
TENTE OUTRA VEZ!
HUMRUM!...

TENTE! (TENTE!)
E NÃO DIGA
QUE A VITÓRIA ESTÁ PERDIDA
SE É DE BATALHAS
QUE SE VIVE A VIDA
HAN!
TENTE OUTRA VEZ!...

RAUL SELXAS

“NÃO, NÃO PARES. É GRAÇA DIVINA PERSISTIR,
GRAÇA DIVINA RECOMEÇAR. MAS A GRAÇA DAS
GRAÇAS É NÃO DESISTIR. PODENDO OU NÃO
PODENDO, CAINDO EMBORA AOS PEDAÇOS, CHEGAR
ATÉ O FIM.”

DOM HELDER CÂMARA

DEDICO ESTE TRABALHO A MINHA ADORÁVEL
ESPOSA (LUANE) E AO MEU ADORÁVEL FILHO
(GABRYELL), PELO AMOR, CARINHO,
DEDICAÇÃO E POR COMPREENDER TANTAS
AUSÊNCIAS DURANTE A REALIZAÇÃO DESTE
TRABALHO.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a DEUS, pelo dom da vida e por me conceder força nos momentos de queda e possibilitar alcançar tudo aquilo que venho buscando.
- ✓ A minha adorável heroína de todos os momentos, que me deu forças quando pensava em desistir, me abraçou e até me deu colo quando estava triste, me aconselhou quando precisei e acima de tudo sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Não acredito em super-heróis, mas acredito que DEUS coloque extraordinárias pessoas ao nosso lado. E essa extraordinária pessoa é minha mãe Cleide, que durante a fase mais difícil da minha vida, assumiu o papel de pai e mãe e que sempre acreditou em mim, mesmo que em muitos momentos uma grande maioria não tenha acreditado. Muito obrigado.
- ✓ Aos meus avós maternos Lourival Alves da Silva (*in memorian*) e Odília Maria da Silva que com muitas dificuldades e seus jeitos rudes de serem, foram os maiores responsáveis pela formação do homem que sou hoje. Muito Obrigado.
- ✓ Aos meus tios Oscar Alves da Silva (*in memorian*) e Silvia Monteiro Silva (*in memorian*) que participaram diretamente da minha formação pessoal, nunca irei lhes esquecer. Muito obrigado
- ✓ Ao meu pai José Antônio Paniagua, que em função das circunstâncias da vida não nos possibilitou um convívio maior, mas contribuiu para seguirmos a mesma trajetória até aqui: trilhar os caminhos da educação. Muito obrigado.
- ✓ Ao Padre Antônio Carneiro pela amizade, conselhos e direção espiritual.
- ✓ A Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pela oportunidade de realizar este curso.
- ✓ A Fundação de Amparo a Pesquisa em Minas Gerais – FAPEMIG – por colaborar com o laboratório, através do financiamento de projetos de pesquisa.

- ✓ A Prof^a. Flora Malagoli que é um exemplo de professora a ser seguida e que sem dúvida alguma foi a maior responsável pelo meu ingresso no ensino superior. Muito obrigado.
- ✓ Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), através da PROPPG pela concessão da licença remunerada para o término deste trabalho.
- ✓ A Prof^a. Dr^a Nivia Maria de Melo Coelho (IQUFU) primeiramente pelo seu jeito simples e humilde de ser que encanta a todos os alunos que orienta, pela orientação deste trabalho e por ter buscado, incansavelmente, as condições para o desenvolvimento do mesmo. Muito obrigado.
- ✓ A pós-doutoranda, Ione Lucenir, por ter me acompanhado e ensinado a utilizar a técnica de HG-AAS, pela paciência e atenção. Muito obrigado.
- ✓ A todos os colegas de laboratório do grupo LEA, em especial a Simone Soares Bde Oliveira Borges e a Thaís de Sousa Neri pelas contribuições, críticas, sugestões e auxílio. Muito obrigado.
- ✓ A Prof^a. Dr^a. Efigênia Amorin (IQUFU) por ter aberto as portas do Laboratório de Separação e Pré- Concentração (LSPC) e possibilitado a produção de inúmeros trabalhos apresentados e publicados em eventos da área de química.
- ✓ Ao técnico Ildo Borges, pela amizade e sua disposição infinita em me ajudar através de empréstimo de materiais.
- ✓ Aos técnicos José Eduardo Buiatte e Aníbal Abado Ladir pela amizade e por possibilitar nos laboratórios, de suas responsabilidades, a execução deste trabalho.
- ✓ Aos Professores Dr. Alam Gustavo Trovó (IQUFU) e Dr. Waldomiro Borges Neto (IQUFU) pelas críticas e sugestões durante o exame de qualificação, que contribuí significativamente para a melhoria desta dissertação. Muito obrigado.
- ✓ Aos Professores Dr. Omar Arafat Kdusi Khalil (IFG/Formosa) e Dr. Waldomiro Borges Neto (IQUFU) pelas críticas e sugestões durante a defesa, que possibilitou a melhoria desta dissertação. Muito obrigado.

“A ÁGUA É **ESQUISITA**. É UM LÍQUIDO, QUANDO DEVERIA SER UM GÁS; EXPANDE, QUANDO DEVERIA SE CONTRAIR; E DISSOLVE QUASE TUDO QUE TOCA SE TIVER TEMPO SUFICIENTE. NO ENTANTO, SEM A ESQUISITICE DA ÁGUA, A TERRA DEVERIA SER MAIS UMA BOLA DE GELO SEM VIDA NO ESPAÇO.”

LEE, 1986 APUD MACEDO, 2007.

RESUMO

Neste trabalho é descrito o uso da farinha da casca de banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio. Os materiais adsorventes: Farinha de Banana Natural (FBN) e Farinha de Banana impregnada com tiosemicarbazida (FBM) foram caracterizados utilizando as técnicas: (1) Espectrometria de Infravermelho no Médio com Transformada de Fourier (FT- MIR), (2) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (3) Difractometria de Raios X (DRX), (4) Análise Termogravimétrica (TGA), (5) Análise Elementar (CNHS) e (6) Ponto de Carga Zero (PCZ). Posteriormente, realizou-se a otimização das variáveis no HG-AAS: concentração da amostra, do HCl e do NaBH₄; vazão da amostra e do NaBH₄ para os metais em estudo, obtendo-se os seguintes resultados: (A) antimônio: concentração de Sb (III) a 20 µg L⁻¹; concentração do HCl de 5,0 mol L⁻¹; concentração do NaBH₄ de 0,4% (m/v); vazão da concentração de Sb (III) de 10,0 mL min⁻¹ e vazão da concentração de NaBH₄ de 1,5 mL min⁻¹ (B) arsênio: concentração de As (III) a 20 µg L⁻¹; concentração do HCl de 7,0 mol L⁻¹; concentração do NaBH₄ de 0,6% (m/v); vazão da concentração de As (III) de 10,0 mL min⁻¹ e vazão da concentração de NaBH₄ de 2,0 mL min⁻¹. (C) selênio: concentração de Se (IV) a 20 µg L⁻¹; concentração do HCl de 10,0 mol L⁻¹; concentração do NaBH₄ de 0,4% (m/v); vazão da concentração de Se (IV) de 10,0 mL min⁻¹ e vazão da concentração de NaBH₄ de 1,5 mL min⁻¹, sendo que a vazão do HCl foi fixada em 2,5 mL min⁻¹ para todos os metais. Em seguida, foram realizados os ensaios de adsorção estudando-se o pH do meio, tempo de contato e massa do adsorvente como variáveis no processo de adsorção, obtendo-se os seguintes resultados: (I) arsênio: pH = 4 em FBN (25%), em FBM (60%); massa do adsorvente em 0,250g em FBM (90%) e tempo de contato de 60 min em FBM (92%); (II) antimônio: pH = 4 em FBN (>20%) e em FBM (60%); massa do adsorvente em 0,250 g em FBM (85%) e tempo de contato de 60 minutos em FBM (85%); (III) selênio: pH = 4 em FBN (25%) e em FBM (60%); massa do adsorvente em FBM (80%) e tempo de contato de 90 minutos em FBM (80%). As isotermas de adsorção foram descritas utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich, obtendo-se linearidades muito próximas. Por último, realizou-se a aplicação do método em amostras de mar sintético dopada com As (III), Sb (III) e Se (IV), obtendo-se as seguintes taxas de remoção: As (73,57%), Sb (65,89%) e Se (59,73%) demonstrando que o método proposto é aplicável a amostras de interesse ambiental.

Palavras-chave: farinha da casca de banana, adsorção, modificação química.

ABSTRACT

This paper describes the use of banana peel flour *in natura* and chemically modified with thiosemicarbazide in the adsorption of arsenic, antimony and selenium. The adsorbent material: as natural banana flour (FBN) and banana flour impregnated with thiosemicarbazide (FBM) was characterized using the following techniques: (1) Middle Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FT-MIR) (2) Scanning Electron Microscopy (SEM), (3) ray Diffraction (XRD), (4) Thermogravimetric Analysis (TGA), (5) Elemental Analysis (CNHS) and (6) Zero Charge Point (PCZ). It was later made the optimization of the variables in the HG-AAS: sample concentration of HCl and NaBH₄; sample flow and NaBH₄ for metals arsenic, antimony and selenium, obtaining the following results: (I) antimony: concentration of Sb (III) at 20 µg L⁻¹; HCl concentration of 5.0 mol L⁻¹; NaBH₄ concentration of 0.4% (w / v); Flow concentration of Sb (III) and 10 ml min⁻¹ flow of NaBH₄ concentration of 1.5 ml min⁻¹ (II) Arsenic: Concentration of As (III) 20 µg L⁻¹; concentration of HCl of 7.0 mol L⁻¹; NaBH₄ concentration of 0.6% (w / v); Flow concentration of As (III) 10.0 ml min⁻¹ flow rate and NaBH₄ concentration of 2.0 ml min⁻¹. (III) selenium: concentration of Se (IV) at 20 µg L⁻¹; HCl concentration of 10.0 mol L⁻¹; NaBH₄ concentration of 0.4% (w / v); flow rate of concentration of Se(IV) of 10.0 ml min⁻¹ flow of NaBH₄ concentration of 1.5 mL min⁻¹, and the HCl flow was set at 2.5 mL min⁻¹ for all metals. After adsorption was performed assays studying the pH, contact time, and the adsorbent mass as variables in the adsorption process, obtaining the following results: (I) arsenic pH = 4 in FBN (25%) in FBM (60%); the mass of adsorbent in FBM 0.250g (90%) and a residence time of 60 min in FBM (92%); (II) antimony pH = 4 in FBN (> 20%) and FBM (60%); the mass of adsorbent in FBM 0.250 g (85%) and contact time of 60 minutes FBM (85%); (Iii) selenium pH = 4 in FBN (25%) and FBM (60%); the mass of adsorbent in FBM (80%) and a residence time of 90 minutes FBM (80%). Adsorption isotherms were described using the model of Langmuir and Freundlich, obtaining very next. Finally, the method was applied in synthetic samples of sea water spiked with As (III), Sb (III) and Se (IV). Results of removal for As (73.57%), Sb (65.89%) and Se (59.73%) demonstrates that the proposed method is applicable to samples of environmental interest.

Keywords: Banana peel, adsorption, metals, chemical modification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação das isotermas segundo Giles e colaboradores (1970)	29
Tabela 2	Propriedades físico-químicas do antimônio	33
Tabela 3	Distribuição de Sb em diferentes sistemas no planeta Terra	34
Tabela 4	Propriedades físico-químicas do arsênio	36
Tabela 5	Propriedades físico-químicas do selênio	39
Tabela 6	Porcentagem de CNHS obtida para FBN e FBM	59
Tabela 7	Parâmetros otimizados para As (III), Sb (III) e Se (IV)	64
Tabela 8	Parâmetros otimizadas para o HG-AAS	65
Tabela 9	Parâmetros otimizados para o estudo da vazão de As (III), Sb (III) e Se (IV)	68
Tabela 10	Parâmetros otimizadas para a determinação de As (III), Sb (III) e Se (IV)	69
Tabela 11	Formulação para água de mar sintética (1 L de solução)	80
Tabela 12	Eficiência da adsorção da FBM em amostra de água do mar	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(A) Banana; (B) Plátano	25
Figura 2	Estrutura da Tiosemicarbazida	27
Figura 3	Esboço do modelo HG-AAS utilizado nos experimentos	45
Figura 4	Cachos da banana da espécie Prata	47
Figura 5	Cascas de banana colocadas ao sol para secar	47
Figura 6	Cascas de banana após 48 horas de secagem ao sol	48
Figura 7	Cascas de banana, após 24 horas de secagem na estufa	48
Figura 8	Farinha de casca de banana, após a moagem	49
Figura 9	Amostra da FBN obtida	49
Figura 10	Espectro de FT - MIR obtido para FBN e FBM	54
Figura 11	Difratograma obtido para FBN(A) e FBM (B)	55
Figura 12	Micrografia de: (A) FBN e (B) FBM, ambas ampliada 2000 vezes	56
Figura 13	Representação dos PCZ para (A) FBN; (B) FBM	57
Figura 14	Termograma obtido para FBN e FBM	58
Figura 15	Influência da concentração de HCl na geração dos hidretos	61
Figura 16	Influência da concentração do NaBH ₄ na geração dos hidretos	62
Figura 17	Estudo da influência da vazão de NaBH ₄ na geração dos hidretos	64
Figura 18	Curva de calibração obtida para o Sb (III)	66
Figura 19	Curva de calibração obtida para o As (III)	66
Figura 20	Curva de calibração obtida para o Se(III)	67
Figura 21	Estudo da influência da vazão de As (III), Sb (III) e Se (IV)	68
Figura 22	Estudo do pH para adsorção de As(III), Sb (III) e Se (IV) em FBN	71
Figura 23	Estudo do pH para adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV) em FBM	72
Figura 24	Estudo da massa do adsorvente (FBM) para As (III), Sb (III) e Se(IV)	74

Figura 25	Estudo da influência do tempo de contato do adsorvente FBM	75
Figura 26	Isoterma de adsorção para As (III) com FBM	76
Figura 27	Isoterma de adsorção para Sb (III) com FBM	77
Figura 28	Isoterma de adsorção para Se (IV) com FBM	77
Figura 29	Isotermas de adsorção para As (III) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b)	78
Figura 30	Isotermas de adsorção para Sb (III) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b)	79
Figura 31	Isotermas de adsorção para Se (IV) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b)	79

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
C	Concentração da solução em mg L^{-1}
C_e	Concentração do adsorvato na solução, em equilíbrio expresso em g L^{-1}
C_m	Capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1}
CNHS	Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre
C₀	Concentração inicial dos adsorvatos em g L^{-1} .
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios X
EEA	Espectroscopia de Emissão Atômica
EFA	Espectroscopia de Fluorescência Atômica
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FBM	Farinha de Casca de Banana modificada com Tiosemicarbazida
FBN	Farinha de Casca de Banana Natural lavada com HCl
FT –MIR	Espectrometria de Infravermelho no Médio com Transformada de Fourier
HG	Geração de Hidretos
HG-AAS	Geração de Hidretos acoplado a Espectrometria de Absorção Atômica.
ICPOES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
K_F	Constante da equação de Freundlich expresso em $(\text{mg g}^{-1}).(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante da equação de Langmuir em L mg^{-1}
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Ministério da Saúde

n	Constante da equação de Freundlich
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
Q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido, em equilíbrio, expresso em mg g ⁻¹
rpm	rotações por minuto
TGA	Análise Termogravimétrica
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	A Banana	24
2.2	Modificação e impregnação em biossorventes	27
2.3	Adsorção	28
2.3.1	Processos de adsorção	28
2.3.2	Isotermas de adsorção	29
2.3.3	Teorias da adsorção	30
2.3.3.1	Modelo de Langmuir	31
2.3.3.2	Modelo de Freundlich	32
2.4	Antimônio	33
2.4.1	Propriedades físico-químicas e generalidades	33
2.4.2	Ocorrência no ambiente	34
2.4.3	Toxicidade	34
2.5	Arsênio	35
2.5.1	Propriedades físico-químicas e generalidades	35
2.5.2	Ocorrência no ambiente	36
2.5.3	Toxicidade	37
2.6	Selênio	38
2.6.1	Propriedades físico-químicas e generalidades	38
2.6.2	Ocorrência no ambiente	38
2.6.3	Toxicidade	39
2.7	Técnicas Espectroanalíticas para determinação de Metais	40
2.7.1	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	41
2.7.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos	41

3	OBJETIVOS	43
3.1	Gerais	43
3.2	Específicos	43
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1	Reagentes e soluções	44
4.2	Instrumentação	44
4.3	Outros equipamentos e acessórios	46
4.4	Material adsorvente	46
4.4.1	Preparo do material adsorvente	47
4.4.2	Preparo da FBN impregnada com tiosemicarbazida	50
4.4.3	Caracterização da FBN e FBM	50
4.4.3.1	Granulometria	50
4.4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR)	50
4.4.3.3	Difratometria de Raios -X (DRX)	51
4.4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.4.3.5	Ponto de Carga Zero (PCZ)	52
4.4.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.4.3.7	Análise Elementar (CHNS)	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	Caracterização da FBN e FBM	54
5.1.1	Espectrometria no Infravermelho Médio (MIR)	54
5.1.2	Difratometria de Raios X	55
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.1.4	Ponto de Carga Zero (PCZ)	57
5.1.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	58
5.1.6	Análise Elementar (CNHS)	59
5.2	Otimização das variáveis do sistema HG-FAAS	59

5.2.1	Vazão do gás de arraste	60
5.2.2	Estudo da influência da concentração do HCl	60
5.2.3	Estudo da influência da concentração do NaBH ₄	62
5.2.4	Estudo da vazão da concentração do NaBH ₄	63
5.2.5	Obtenção da curvas de calibração para As (III), Sb (III) e Se (IV)	65
5.2.6	Estudo da vazão da concentração de As (III), Sb(III) e Se (IV)	67
5.2.7	Resumo das condições após otimização das variáveis	69
5.3	Experimentos de adsorção	70
5.3.1	Estudo da influência do pH do meio	70
5.3.2	Estudo da influência da massa do adsorvente	73
5.3.3	Estudo da influência do tempo de contato	75
5.3.4	Isotermas de adsorção para As (III), Sb (III) e Se (IV)	76
5.4	Aplicação do método em amostras reais	80
6	CONCLUSÕES	82
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por efluentes industriais com concentrações de metais acima do estabelecido por legislação (ARIEF et al., 2008). Quando essa concentração excede o valor máximo permitido, podem ocorrer vários danos ao meio aquático e aos seres vivos e consequentemente a saúde humana (YAMAMURA; YAMAURA, 2005).

Diversos processos podem ser empregados no tratamento de efluentes contendo metais, entre eles, a precipitação química, filtração com membranas e adsorção. No último processo, utilizam-se convencionalmente como adsorventes o carvão ativado ou zeólitas (PARK et al. 2010).

A precipitação química com hidróxido de sódio (NaOH) é uma das técnicas mais empregada para remoção de metais em efluentes líquidos, devido à facilidade e simplicidade operacional, ao baixo custo, à alta disponibilidade no mercado desta técnica e a não necessidade de equipamentos sofisticados para realizar o processo (MELLA, 2013). Apesar destas vantagens, a precipitação química exige uma quantidade elevada de produtos químicos para reduzir a concentração de metais para descarte (JUTTNER et al., 2000). Outra desvantagem é a geração excessiva de lodo que requer tratamento adicional ou exige disposição final adequada, o que gera maior custo (YANG et al., 2001; WINGENFELDER et al., 2005).

Processos que requerem membranas para o tratamento de águas utilizam a pressão como força motriz para a separação. Há diversos tipos de membranas, sendo que cada uma delas é mais adequada para um determinado propósito de tratamento de água. O processo de osmose reversa dessaliniza e remove compostos inorgânicos sintéticos e matéria orgânica natural, enquanto que a nanofiltração remove íons metálicos (JACANGELO et al., 1998). As vantagens associadas à filtração por membranas são: (I) produção de um menor volume de lodo; (II) requer pouco espaço; (III) automação do processo. Entretanto, uma desvantagem do uso de membranas, esta associada a possibilidade de obstrução irreversível dos poros devido à presença de sólidos em suspensão, havendo a necessidade prévia de remoção destes por outros métodos (JACANGELO et al., 1998; LEE et al., 2000).

Os processos de adsorção que utilizam sólidos como adsorventes tem despertado interesse na área ambiental, devido a remoção eficiente de poluentes orgânicos e inorgânicos que estejam dissolvidos em baixas concentrações (FÉRIS, 2001). Os materiais mais empregados

na adsorção de metais incluem algas, micro-organismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos como bagaço de cana, casca de amendoim, soja e algodão (BAILEY et al., 1999). O uso de materiais provenientes de biomassa é definido como biossorção (BAILEY et al., 1999). Entre as vantagens da utilização de biossorbentes, destacam-se: (I) baixo valor comercial em função de serem resíduos de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis; (II) origem regionalizada, resultando na minimização dos custos com transporte; (III) oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento; (IV) alta eficiência para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos; (V) possibilidade de recuperação de compostos de interesse (VOLESKY, 2001; PARK et al., 2008; VAGHETTI, 2009).

Os materiais biossorbentes como os resíduos da agroindústria, estão sendo pesquisados como alternativas para a preparação de adsorbentes de metais dissolvidos em sistemas aquosos. Assim, muitas pesquisas estão sendo realizadas com as cascas de laranja (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003), casca de coco (SOUSA, 2007), casca de amendoim e nozes (GUPTA; ALI, 2000), maracujá (JACQUES et al., 2007), mexerica poncan (PAVAN; et al., 2006), palha de arroz (GONG et al., 2006; GONG et al., 2007; CRYSTIAN et al., 2009) e a casca de Banana (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003; CRUZ, 2009).

A banana ocupa a segunda posição na produção mundial de frutas e juntamente com o arroz, o trigo e o milho são consideradas como as fontes alimentares mais importantes do mundo (PERRIER et al., 2011). Cultivado em 107 países, a cultura apresenta uma área de plantio estimada em 4,1 milhões de hectares e uma produção de 95 milhões de toneladas (FAO, 2012). O Brasil é o quinto maior produtor mundial de banana, com produção de aproximadamente 7,0 milhões de toneladas, em uma área de 487 mil hectares (EMBRAPA, 2011). Estima-se que a produção dessa fruta empregue, direta e indiretamente, 960 mil pessoas no mundo (FAO, 2012).

A casca da banana representa de 47 a 50% do peso total da fruta madura, e não tem aplicações de ordem industrial. A composição centesimal da casca de banana é de 75% de água e 25% de matéria seca, sendo fonte de vitaminas A e C, sais minerais [potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco e cobre] (GONDIM et al., 2005).

As cascas de bananas consumidas geralmente são descartadas ou eventualmente utilizadas na alimentação animal ou na compostagem (BAKRY et al., 1997). Existem poucos trabalhos na literatura que mencionam o aproveitamento destes resíduos. Alguns tratam de diferentes aplicações práticas para a casca de banana como a produção de álcool (TEWARI; MARWAHA; RUPAL, 1986) metano (BARDIYA et al., 1996; GUNASEELAN, 2004),

alimentação animal (ONWUKA et al., 1997) ou emprego como adsorventes para purificação de água (ANNADURAI et al., 2004).

CRUZ (2009) estudou o uso da casca de banana como adsorvente para os metais: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} na forma *in natura* (FBN) e quimicamente modificada com ácido cítrico (FBM) obtendo taxas de remoção em torno de $\pm 20\%$ utilizando FBN e taxas de $\pm 65\%$ através da utilização da FBM, demonstrando que a introdução de grupos carboxílicos, através do ácido cítrico, aumentou significativamente a taxa de remoção dos metais.

BONIOLO (2008) realizou estudos de adsorção de íons urânio através da casca de banana *in natura*, obtendo taxas de remoção de 60% a partir da obtenção de condições ótimas que favoreceram o processo de adsorção, tais como: pH do meio, tamanho da partícula, tempo de contato e temperatura.

Diante dos estudos já realizados com a farinha da casca da banana para remoção de vários metais nos quais apresentaram bons percentuais de adsorção e considerando que não existem trabalhos na literatura que relatem estudos de adsorção dos íons metálicos: As (III), Sb (III) e Se (IV) através do emprego desta biomassa, o objetivo deste trabalho foi avaliar as condições de adsorção destes metais, através do emprego da farinha da casca de banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida em amostras aquosas. Os metais foram selecionados por se tratarem de metais de alto potencial de toxicidade como é o caso do arsênio e do antimônio e a estreita faixa entre a essencialidade e a toxicidade como é o caso do selênio. Portanto, fazendo justo o uso de tecnologias biorenováveis e econômicas para remoção destes metais em ambientes contaminados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A banana

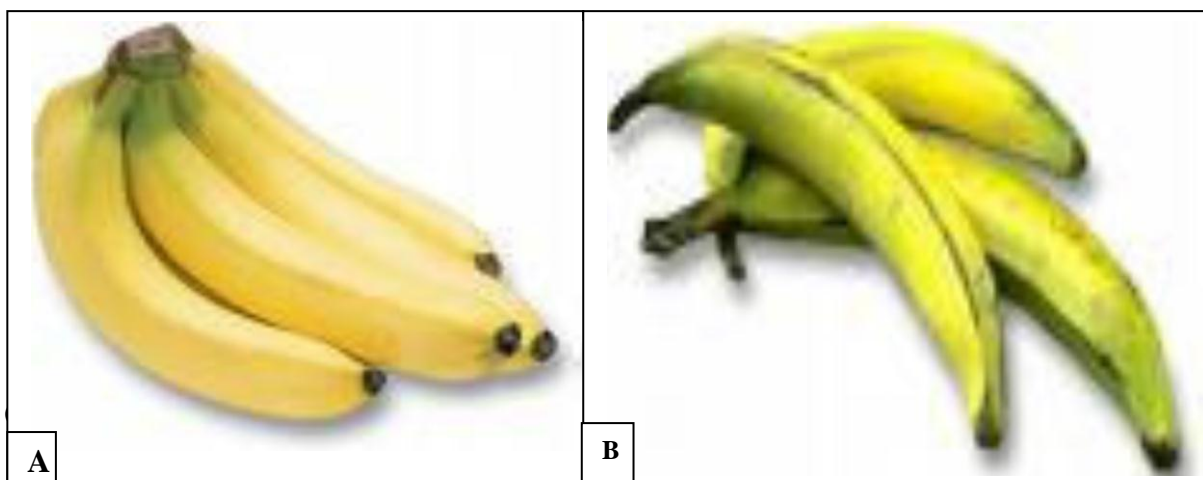
A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro. É originada na Ásia e foi trazida para a América Latina em 1516 (CEPA, 2004).

A origem das espécies comestíveis de banana se dá predominantemente no sudeste asiático, nas regiões que hoje compreendem Filipinas, Malásia e Indonésia. Há evidências do cultivo da fruta em Papua Nova Guiné entre 5.000 e 10.000 a.C., o que caracterizaria sua população como a pioneira na plantação de bananeiras. Por meio do comércio estabelecido principalmente por árabes e persas entre a Índia e o norte da Austrália no decorrer dos séculos V e VI, a banana se espalhou significativamente pelo sul do continente asiático e chegou a diversas ilhas do Pacífico, incluindo o Havaí, junto com o deslocamento da população polinésia. A África Ocidental recebeu suas primeiras mudas cultivadas há cerca de três mil anos, apesar de ainda não haver consenso com relação aos responsáveis por este transporte (CRUZ, 2009).

A banana é uma das frutas mais importantes do mundo, tanto no que se refere à produção quanto à comercialização. Para muitos países, além de ser um alimento complementar da dieta da população (ÁLVAREZ, 1994), a banana apresenta grande relevância social e econômica, servindo como fonte de renda para muitas famílias de agricultores, gerando postos de trabalho no campo e na cidade, contribuindo para o desenvolvimento das regiões envolvidas em sua produção (ALVES, 1990). Para outros países, ela é um produto de exportação responsável por uma parte muito significativa dos ingressos relativos à exportação agrícola (CALDENTEY, 1993).

Vulgarmente, inclusive para efeitos comerciais, o termo "banana" (Figura 1A) refere-se às frutas de polpa macia e doce que podem ser consumidas cruas. Contudo, existem variedades cultivares de polpa mais rija e de casca mais firme e verde, geralmente designadas por plátanos, banana-pão ou plantains (Figura 1B), que são consumidas fritas, cozidas ou assadas, constituindo o alimento base de muitas populações de regiões tropicais.

Figura 1: Foto em (A) Banana e (B) Plátano



Fonte: Wikipédia, 2014

Banana é um termo geral que engloba um número de espécies ou híbridos do gênero *Musa* da família. Quase todos os cultivares comestíveis derivam de duas espécies diplóides, *Musa acuminata* (AA) e *Musa balbisiana* (BB). (ROSSO, 2009) compondo subespécies de *M. acuminata* e subespécies entre *M. acuminata* e *M. balbisiana* (ROBINSON, 1996; STOVER; SIMMONDS, 1987).

Existem aproximadamente 180 variedades de bananeiras, sendo que no território brasileiro ocorrem 35 delas. Entretanto, apenas 20 destas variedades produzem frutos comestíveis, dentre estas, as mais conhecidas são: nanica, prata, ouro, maçã, d'água, são - tomé, figo, da terra, cacau, abóbora, chocolate e manteiga (CASTRO, 1985; BALBACH; BOARIM, 1992).

A cultura da banana ocupa o segundo lugar em volume de frutas produzidas no Brasil e a terceira posição em área colhida. A maior parte da produção brasileira de bananas é consumida *in natura*. São industrializados cerca de 2,5% a 3,0% da produção, sendo 33% desses produtos consumidos no mercado interno. O principal produto derivado da banana produzido no Brasil é o purê, correspondendo a 55% do total de produtos industrializados, sendo exportados para o Japão, Estados Unidos e Europa. Também são produzidos, bananada (20%), banana-passa (13%), flocos (10%) e chips (2%). Além dos mencionados, diversos outros produtos podem ser obtidos da banana: fruta em calda, fruta cristalizada, bala, farinha, pó, suco clarificado simples ou concentrado, néctar, vinho, vinagre, cerveja, aguardente, licor etc.

Como ingrediente, abanana pode ainda ser utilizada em formulações de tortas, bolos, biscoito, cereais matinais, barra de frutas e cereais, alimentos infantis e dietéticos, iogurtes, sorvetes, bombons, dentre outros (EMBRAPA, 2011).

A Índia é o maior produtor mundial de banana, enquanto o Brasil ocupa o 4º lugar, com cerca de 10% do que é produzido mundialmente (EMBRAPA, 2011).

A bananicultura ocorre em todos os estados brasileiros e é prática comum entre os agricultores familiares (AGRIANUAL, 2012).

Considerando-se que 3% da produção nacional de banana é industrializada e que a casca da banana corresponde a 40% do seu peso tem-se uma geração de resíduo industrial anual de cerca de 83.537 toneladas de cascas de banana (EMBRAPA, 2011).

A Bahia é o primeiro estado produtor, com 1.258.036 t, da produção nacional e teve um acréscimo significativo de produção entre 2003 e 2007 (60%) em razão de uma maior área colhida este estado apresentou a maior área com bananicultura do Brasil em 2011 (84.548 ha). São Paulo detém a segunda maior produção do Brasil (1.084.841 t, do total). Santa Catarina é o terceiro estado em produção com (618.895 t, do total) (AGRIANUAL, 2012).

No comércio mundial, bananas e plantains são as frutas que representam o maior volume comercializado. O Brasil é o país que tem o maior consumo *per capita*, que é de cerca de 29,8 kg/habitante/ano, enquanto que o consumo *per capita* mundial é de 9,0 kg/habitante/ano (CEPA, 2012).

O Brasil, apesar de ser um dos grandes produtores mundiais de banana, não ocupa uma boa posição no *ranking* dos grandes exportadores, em função de sua produção ser destinada principalmente ao consumo interno e a falta de qualidade e organização comercial, mesmo apresentando vantagens comparativas, como condições de clima, solo e mão de obra que lhes permitem destacarem-se como produtores, não souberam ou não puderam transformar estas condições em vantagens suficientes (FIORAVANÇO, 2003).

Apesar de destacar-se como um dos principais produtores mundiais de banana, é o país com o maior índice de desperdício. Estimativas apontam perdas anuais entre 20 a 40% da produção nacional, equivalentes a mais de dois bilhões de dólares (SILVA, et al., 2003).

As perdas significativas ocorrem nas etapas de comercialização, colheita e transporte da indústria alimentícia, que muitas vezes utiliza somente a polpa da fruta, desfazendo-se das cascas. A quantidade destas biomassas residuais é muito grande, as prefeituras negam-se a recolher tal material, que chegam a mais de quatro toneladas por semana (BONIOLO, 2008).

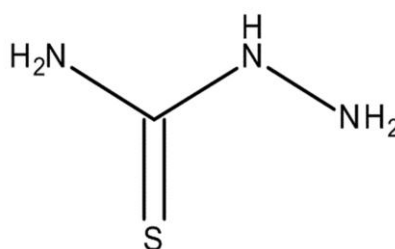
2.2 Modificação e impregnação em bioissorventes

A modificação da superfície vem sendo utilizado para induzir a ativação da superfície ou mesmo aumentar a capacidade de remoção de metais em diversos bioissorventes (ARAÚJO et al., 2013). entre eles: a *Moringa oleífera* (MARQUES et al, 2012;. REDDY et al, 2010;. REDDY et al, 2012.), a farinha da casca de banana (CRUZ, 2009) entre outros.

É essencial entender os vários fatores que influenciam a capacidade de adsorção de um bioissorvente, às quais estão relacionadas com os atributos físicos e químicos específicos que podem realçar suas afinidades aos metais, espécies orgânicas e/ou inorgânicas em soluções aquosas. Estes fatores incluem área superficial específica, distribuição tamanho-poro, volume do poro e presença de grupos funcionais na superfície (YIN et al., 2006).

A introdução de grupos funcionais contendo enxofre e nitrogênio aumentam a capacidade sequestrante de metais a partir de solução aquosa. Ligantes como a tiosemicarbazida (figura 2) demonstraram propriedades de ligação variáveis e diversidade estrutural, tendo a capacidade de formar quelatos com os íons de metais de transição o qual é objeto de interesse devido às suas atividades biológicas e químicas (SASWATI et al., 2013).

Figura 2: fórmula estrutural da tiosemicarbazida



Fonte: Saswatti et al., 2013

Assim, devido à necessidade de definir e compreender os grupos funcionais do bioissorvente e que a alteração de impregnação também é responsável pelo fenômeno de adsorção, a caracterização do material foi realizada.

2.3 Adsorção

2.3.1 Processos de adsorção

A adsorção é um processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas. O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorbato. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface (COELHO, 2006).

A posição dos grupos funcionais do adsorbato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação entre adsorbato/adsorvente e, portanto define 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, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, e liberação de uma quantidade de energia considerável (da mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A adsorção química forma ligações relativamente fortes, sendo dependente da natureza dos sólidos e, geralmente, é irreversível (CROW, 1994).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao material adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (DROGUETT, 1983).

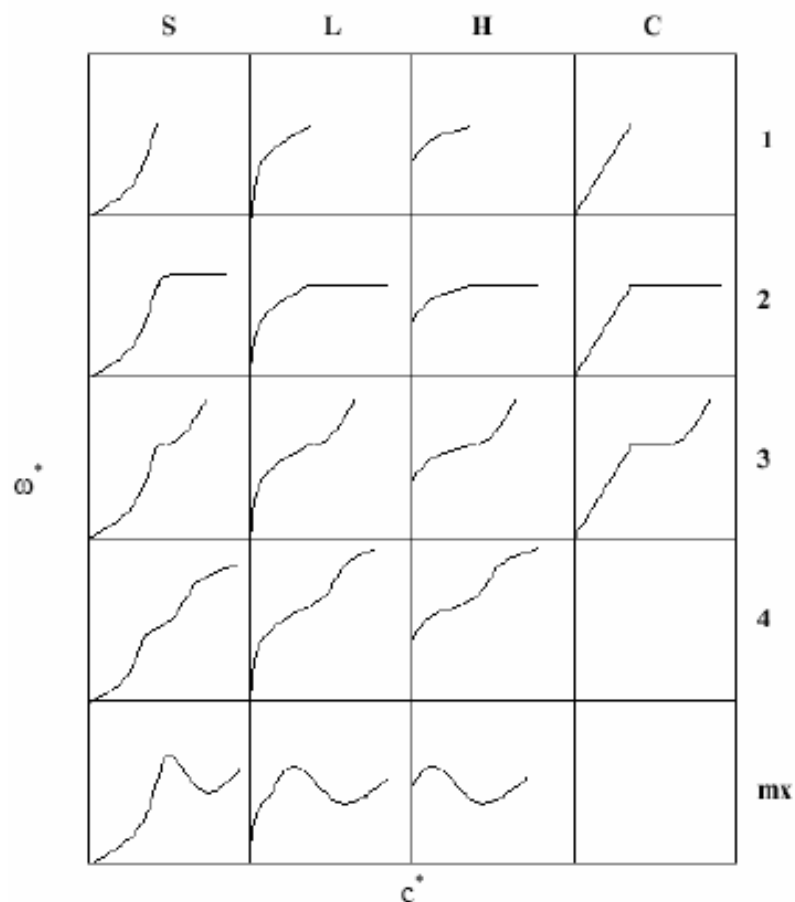
A fissiosorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (DROGUETT, 1983).

2.3.2 - Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; da uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido ou gás (MORENO-CASTILLHA, 2004 e MEZZARI, 2002).

Giles e colaboradores (1970) dividem as isotermas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), conforme Tabela 1:

Tabela 1: classificação das isotermas segundo Giles e colaboradores (1970)



Fonte: Porpino, 2009

As isotermas do tipo:

- S (sigmoidal): apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente.
- L (de Langmuir): possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.
- H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.
- C (“constant partition”) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.
- Subgrupo 2 - indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.
- Subgrupo 3 - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.
- Subgrupo 4 - indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.
- Subgrupo mx - A isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente.

2.3.3 Teorias da adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, que serão discutidos neste trabalho.

2.3.3.1 Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação (1):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

- K_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L \cdot g^{-1}$);
- Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$);
- C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$);
- Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($mg \cdot g^{-1}$);

Os parâmetros de adsorção, Q_m e K_L , podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação linearizada de Langmuir é expressa na Equação (2).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (2)$$

Sendo:

- C_e ($mg \cdot L^{-1}$) a concentração no equilíbrio e
- Q_e ($mg \cdot g^{-1}$) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente.

Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_m (mg g^{-1}) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

2.3.3.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002).

O modelo admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção Q_e é dada pela equação (3).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que:

- K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1});
- n é um parâmetro empírico;
- C_e (mg L^{-1}) a concentração no equilíbrio;
- Q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente.

A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da equação (4).

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

O gráfico de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com interseção igual a $\ln K_F$ e inclinação igual a $1/n$.

2.4 Antimônio (Sb)

2.4.1 Propriedades físico-químicas e generalidades

O antimônio é um elemento que se encontra na família 5A ou grupo 15 da tabela periódica. Seu nome deriva do latim *antimonium* (*anti* – oposto a; *monium* – condições isoladas) (SHRIVER e ATKINS, 2003). O Sb possui propriedades físico-químicas definidas como descritas na Tabela 2:

Tabela 2: propriedades físico-químicas do antimônio

Número atômico	51
Massa Molar	121,76
Volume molar	18,19 cm ³ mol ⁻¹
Ponto de fusão	903,78 K
Ponto de ebulição	1860,00 K
Densidade	6,697 (g/cm ³) (298 K)
Resistividade elétrica	41,7 μ Ω cm (293 K)
Condutividade térmica	24 W m ⁻¹ K ⁻¹
Estado físico (25°C)	Sólido
Número de Oxidação	-3,+3, +5
Isótopos estáveis	
(% abundância natural)	¹²¹ Sb (57,21) e ¹²³ Sb (42,78)

Fonte: adaptado de Shriver; Atkins, 2003.

É um metalóide (possui tanto características de metais como de ametais) e está amplamente distribuído na natureza, sendo estimada a sua abundância natural na crosta terrestre de 0,2 a 0,5 mg Kg⁻¹ (WEDEPOHL, 1996; SADEGHI e ENFERADI, 2010).

O Sb possui configuração eletrônica [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³, observando os elétrons desemparelhados nas duas últimas camadas. Os orbitais s e p da camada 5 permitem ao Sb apresentar uma variedade de estados de oxidação (-3, 0, +3, +5), ocorrendo principalmente em dois estados de oxidação (III e V) em amostras ambientais, biológicas, clínicas e geoquímicas (PENA et al., 1990).

Sua aplicação é essencialmente industrial, como na fabricação de vidros e cerâmicas e como pigmentos de plásticos (GARCIA et al., 1995), mas também é usado em fármacos como

estibogluconato e antimoniato de meglumin em órgãos vasculares na forma pentavalente para o tratamento de leishmaniose (OLIVEIRA, 2011).

2.4.2 Ocorrência no ambiente

Em ambientes aquáticos, ocorre principalmente como Sb (V) como resultado do desgaste de rochas (GARCIA et al., 1995). O Sb (III) aparece devido à atividades antropogênicas e em menor parcela, como resultado de processos biológicos de redução (ANDREAE, 1977). A distribuição do antimônio ocorre em diferentes concentrações na atmosfera, crosta terrestre, ar, água, solo e alimentos (tabela 3).

Tabela 3: distribuição do Sb em diferentes sistemas no Planeta Terra

Sistema	Concentração
Abundância Atmosférica	0,246 mg Kg ⁻¹
Abundância Terrestre	0,7 mg Kg ⁻¹
Média da Abundância na crosta terrestre	0,1 mg Kg ⁻¹
Ar	50 mg m ⁻³
Água	6 x 10 ⁻³ mg Kg ⁻¹
Solo	1 mg kg ⁻¹
Alimentos	0,25 – 1,2 mg/dia

Fonte: adaptado de Shriver; Atkins, 2003.

Em ambientes moderadamente redutores e anaeróbicos predominam as formas trivalentes. A espécie pentavalente predomina em meios ricos em oxigênio. A estabilidade e a predominância das espécies de antimônio em meio aquático dependem do pH (BAIRD, 2002).

2.4.3 Toxicidade

A toxicidade do antimônio depende principalmente de seu estado de oxidação e do modo de transporte e assimilação pelos organismos vivos (GARCIA et al., 1995).

O antimônio acumula-se, em geral, em órgãos vascularizados e tecidos, principalmente rins e fígado, além de possuir grande afinidade pelo baço e pelo sangue. Uma quantidade

expressiva de antimônio no sangue pode estar relacionada com a grande afinidade do Sb (III) pelos eritrócitos (GARCIA et al., 1995).

A população geral está exposta a baixos níveis de antimônio na água e alimentos. A exposição aguda por inalação resulta em efeitos na pele e olhos. Os efeitos respiratórios, como inflamação nos pulmões, bronquite e enfisema crônicas são os principais efeitos na exposição a longo prazo por via inalatória. Os sais solúveis de antimônio, após ingestão, exercem forte efeito irritante na mucosa gástrica e provocam vômito, além de cólica abdominal, diarreia e toxicidade cardíaca (RATH et al., 2003).

A toxicidade do antimônio é função de sua solubilidade em água e estado de oxidação das espécies. Geralmente o antimônio (III) é mais tóxico que o antimônio (V), e os compostos inorgânicos são mais tóxicos que os orgânicos.

A principal fonte de antimônio na água potável parece ser a dissolução do metal em encanamentos e acessórios. A forma do antimônio na água potável é o fator determinante da sua toxicidade e, aparentemente, o antimônio lixiviado de materiais contendo o metal está na forma antimônio(V) oxoânion, que é menos tóxico.

2.5 Arsênio (As)

2.5.1. Propriedades físico-químicas e generalidades

O arsênio é um metalóide tóxico a baixas concentrações, vastamente distribuído na crosta terrestre, ocorrendo nos solos, rochas, água e ar. O arsênio elementar pertence ao Grupo 15 da Tabela Periódica, juntamente com o nitrogênio, fósforo, antimônio e o bismuto, sendo um sólido de coloração cinzenta metálica, embora esta forma não seja comum na natureza (SHARMA; SOHN, 2009).

O arsênio e os seus compostos ocorrem na forma cristalina, em pó, na forma amorfa ou vítrea. Habitualmente, o arsênio é encontrado combinado com um ou mais elementos, como o oxigênio, enxofre ou cloro (CHOU; DE ROSA, 2003). Na Tabela 4, encontram-se as principais propriedades químicas e físicas do arsênio (SHARMA; SOHN, 2009).

Tabela 4: propriedades físico-químicas do arsênio

Número Atômico	33
Peso Atômico	74,91
Ponto de Fusão (K)	1090
Ponto de Ebulição (K)	886
Temperatura Crítica (K)	1673
Pressão Crítica (mPa)	22,3
Densidade, a 298 K (g cm⁻³)	5.727
Isótopo mais estável	As-75
Configuração Eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ , 4s ² 4p ³

Fonte: Sharma; Sohn, 2009.

Este elemento pode ser encontrado sob três formas alotrópicas: amarela, preta e cinza. A forma cinza é a mais comum e estável. Quanto aos estados de oxidação, nas diferentes espécies orgânicas e inorgânicas, ocorre em quatro estados, +5 (arseniato), +3 (arsenito), -3 (arsina) e o 0 (arsênio elementar); em sistemas naturais, os estados de oxidação -3 e 0 raramente ocorrem (MOHAN et al., 2007; HUNG et al., 2004).

2.5.2 Ocorrência no ambiente

No solo, pode ser originário de fontes naturais e de fontes antropogênicas, proveniente de pesticidas, herbicidas, fertilizantes, emitido durante a mineração e fundição do ouro, chumbo, cobre e níquel, produção de ferro e aço, combustão de carvão (SMITH et al., 1998; BAIRD, 2002) e irrigação com águas contaminadas (ROVCHOWDHURY et al., 2002).

2.5.3 Toxicidade

Os primeiros sintomas do envenenamento crônico por arsênio são semelhantes aos sintomas das enfermidades genéricas mais comuns, fazendo com que, nesses casos, seja difícil estabelecer um diagnóstico. Esse tipo de envenenamento torna os indivíduos cansados, letárgicos e deprimidos. Outros sintomas são o aparecimento de linhas claras nas unhas dos dedos dos pés e das mãos, perda de cabelos. O arsênio é altamente tóxico e encontra-se bastante difundido no ambiente por ser encontrado naturalmente no solo, agravado por ser usado intensivamente em pesticidas (SPRINGWAY, 2004).

O arsênio é um semimetal muito tóxico e muito nocivo à saúde humana, como o mercúrio, o chumbo e o cádmio. Em concentrações elevadas (acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de água potável, segundo a OMS), pode causar vários tipos de câncer como o de pele, pâncreas e pulmão, além de abalos ao sistema nervoso, malformação neurológica e abortos (GLAGLIANOME; BASTOS, 1988).

O arsênio pode ser liberado na natureza por meio de causas naturais, como o contato da água de rios e nascentes com rochas que apresentam elevada concentração do metal.

A toxidez do arsênio é bem conhecida; sabe-se que a ingestão de 100 mg envenena seriamente o organismo e seus efeitos são cumulativos (GLAGLIANOME; BASTOS, 1988).

A intoxicação crônica tem como sintomas precoces a formação de feridas na pele que não cicatrizam; nos estágios mais avançados pode ocorrer grangena, câncer de pele e danos a órgãos vitais. Em 1995, confirmou-se que Bangladesh estava diante de uma crise de proporções inimagináveis de contaminação por arsênio e que a origem do envenenamento era a água de poços tubulares, dos quais 95% da população de Bangladesh utilizam como fonte de água potável (BROWN et al., 2000).

Calcula-se que mais de 1 milhão de poços podem estar contaminados com arsênio, com níveis de 5 a 100 vezes maior que o parâmetro de potabilidade estabelecido pela OMS, de $0,01 \text{ mg/L}$. O envenenamento por arsênio já causou pelo menos 7000 mortes. Há uma previsão de que, dentro de poucos anos, 1 em cada 10 casos de câncer esteja relacionado com arsênio (BROWN et al., 2000).

A Resolução nº 357 (2005) – CONANA, classe 3 – água doce permite $0,033 \text{ mg L}^{-1}$, na classe 1 – Água Salobra $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, a Portaria 36 (1990) do MS, permite níveis de até $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (VMP), já as Portarias 1469 (2001) e 518 (2004) permitem como VMP um valor de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, tornando-as mais restritivas.

2.6 Selênio (Se)

2.6.1 Propriedades físico-químicas e generalidades

O selênio é um elemento químico do grupo VI A da tabela periódica, com propriedades químicas e físicas muito semelhantes às dos elementos químicos enxofre e telúrio. Foi reconhecido como elemento em 1818 pelo químico Jons Jacob Berzelius (SELENIUM, 2007/2008).

É muito utilizado em retificadores que convertem corrente alternadas em contínua. Como sua condutividade aumenta em presença da luz e porque pode converter a luz diretamente em eletricidade, é empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células solares. Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, o selênio serve como descorante, mas em grandes quantidades dá ao vidro uma coloração vermelha, útil em sinais luminosos. É também usado na manufatura de esmaltes para cerâmicas e derivados do aço assim como na fabricação da borracha para aumentar a resistência à abrasão (JÚNIOR, 2008).

2.6.2 Ocorrência no ambiente

O selênio é um elemento raro que tem a particularidade de possuir um odor pronunciado bastante desagradável e que ocorre no estado nativo juntamente com o enxofre ou sob a forma de selenetos em certos minerais, como (CuAgSe) , (PbSe) , (Ag_2Se) , $[(\text{CuTlAg})_2\text{Se}]$ e (PbCuSe) . As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto nos processos de refinação eletrolítica. Os maiores produtores mundiais são os EUA, Canadá, Suécia, Bélgica, Japão e Peru (RIBEIRO, 2002).

O selênio ocorre em quantidades traço na pirita (FeS) e outros sulfetos de metais pesados. É um elemento relativamente raro, representando 0,09% da crosta terrestre (RIBEIRO, 2002). Algumas propriedades químicas e físicas estão resumidas na tabela 5.

Tabela 5: propriedades físico- químicas do selênio

Selênio	
Massa atômica (u)	78,96
Número atômico	34
Densidade (mg g ⁻¹)	4,39 (vermelho)
	4,81 (cinza)
	4,28 (preto)
	484 (vermelho)
Ponto de fusão (K)	494 (cinza)
	453 (preto)
Ponto de ebulição (K)	958
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

Fonte: adaptado de Shriver; Atkins, 2003.

2.6.3 – Toxicidade

O selênio encontrado no ambiente é proveniente de fontes naturais (processos geofísicos e biológicos) e fontes antropogênicas (processos industriais e agricultura). As primeiras são provavelmente responsáveis pela presença de selênio no ambiente, enquanto as demais são responsáveis pela redistribuição deste ambiente (MOREIRA, 1994).

O selênio entra na cadeia alimentar de maneira natural, através do consumo de alimentos e artificialmente como atividade do homem na agricultura, processos industriais, uso de cigarros e medicamentos, que também pode transportar selênio para a dieta alimentar do ser humano (MOREIRA, 1994).

O selênio elementar é relativamente pouco tóxico. No entanto, alguns dos seus compostos são extremamente perigosos. Concentrações de seleneto de hidrogênio superiores a 0,1mg m⁻³ de ar, podem ser bastante prejudiciais ou mesmo letais. A exposição a vapores que contenham selênio pode provocar irritações dos olhos, nariz e garganta. A inalação desses vapores pode ser muito perigosa devido à sua elevada toxicidade (RIBEIRO, 2002).

O selênio provoca a chamada doença alcalina no gado e seus efeitos são permanentes. Aumenta a incidência de cáries dentárias e tem potencial carcinogênico em ratos (GLAGLIANOME; BASTOS, 1988).

Há evidências de que o selênio está relacionado com a descoloração da pele, dentes fracos, problemas psicológicos e gastrointestinais. Por outro lado, em baixas concentrações, este elemento protege os efeitos danosos de outros metais pesados, como mercúrio, cádmio, prata e tálio (SPRINGWAY, 2004).

A resolução do CONAMAN^o396, de 03 de abril de 2008, estabelece uma classificação das águas subterrâneas quanto ao uso e também determina os limites de contaminantes para selênio, sendo estabelecido o limite máximo de 0,01 mg L⁻¹ para água utilizada para o consumo humano.

2.7 Técnicas espectroanalíticas para determinação de metais

As técnicas espectroanalíticas possuem reconhecida aplicação na determinação de metais a nível traços (MELO, 2003). Diversas técnicas podem ser utilizadas na determinação de metais e metalóides tanto em nível de mg L⁻¹, µg L⁻¹ e ng L⁻¹. Dentre as mais difundidas estão às técnicas de AAS por Forno de Grafite (GF-AAS), por chama (FAAS) com Geração de Hidretos (HG - AAS) e as técnicas de ICP-MS e ICPOES. O uso destas técnicas é amplamente citado na literatura para a determinação de metais em diferentes tipos de amostras, cada uma com suas vantagens e/ou desvantagens de uso (MELO, 2003).

A escolha da técnica apropriada para a análise de elementos traços requer conhecimento das capacidades e limitações das diferentes técnicas disponíveis. E isto irá depender de alguns aspectos que devem ser considerados (PEREIRA, 2012):

- sensibilidade e limite de detecção;
- precisão analítica;
- faixa de concentração;
- tempo;
- custo;
- grau de automação;
- habilidade necessária do operador;
- interferências analíticas;
- capacidade de controle;
- dificuldades com contaminação.

2.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A técnica de FAAS tem sido empregada para a quantificação de muitos metais, por apresentar boa seletividade, relativa simplicidade na análise, alta frequência analítica e baixo custo quando comparada a outras técnicas espectroscópicas ETAAS, ICP-MS, ICPOES, entre outras (TARLEY; ARRUDA, 2004; NASCENTES et al., 2000). No entanto, quando se deseja quantificar espécies analíticas em concentrações menores que mg L^{-1} , a técnica de FAAS, apresenta baixa sensibilidade. Isso acontece porque nem sempre o processo de nebulização, onde 5-10% do volume da amostra atinge a chama, é suficiente para a determinação de alguns analitos (TARLEY; ARRUDA, 2004).

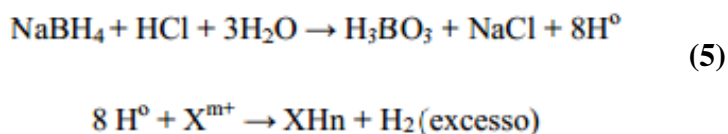
Diante destas limitações algumas estratégias têm sido utilizadas para aumentar a sensibilidade do FAAS. Uma alternativa que se apresenta é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, e seu posterior transporte para uma célula de atomização (HOLAK, 1969). Quando esta transformação ocorre por meio de uma reação química, o processo é conhecido como geração de vapor ou geração de hidretos.

Esta dissertação se limitou a realizar uma breve descrição da técnica de HG-AAS, por ter sido utilizada para o seu desenvolvimento.

2.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS)

O processo de determinação espectrométrica por geração química de vapor pode ser dividido em três etapas: a geração da espécie volátil, o transporte da espécie volátil para a célula de atomização e a atomização (TAKASE et al., 2002). Na geração da espécie volátil para produção de hidretos vários reagentes já foram estudados: zinco metálico/HCl, suspensão de alumínio/HCl e mistura de magnésio e cloreto de titânio em meio de HCl e H_2SO_4 (LAJUNEM, 1992; GODDEN; THOMERSON, 1980) no entanto o borohidreto de sódio (NaBH_4), mostrou-se o mais adequado, sendo um dos agentes redutores mais utilizados para geração de hidreto. A utilização do NaBH_4 , como agente redutor, permitiu ampliar a aplicabilidade da técnica, pois apresenta as vantagens de fácil introdução em reatores, valores de branco são baixos elevada reatividade em um curto período de reação e permite a automatização (DEDINA; RUBESKA, 1980). Entretanto, as soluções aquosas deste redutor são instáveis, devendo ser preparadas para uso imediato (SCHAUMLÖFFEL; NEIDHART, 1996). A estabilidade desta solução pode ser aumentada pela alcalinização com hidróxido de

potássio ou sódio (BALUZA; GONZALEZ, 1992). O processo de redução ocorre segundo a equação:



Onde:

- **m** pode ser ou não igual a **n**;
- **X** é o elemento de interesse.

Uma vez gerado, o direto é separado por arraste com o mesmo hidrogênio molecular, que é produzido em excesso na reação e com a ajuda de um gás de arraste inerte (N₂, Ar ou He). Para o arsênio o produto formado é a arsina (AsH₃), para o antimônio a estibina (SbH₃) e para o selênio é o hidreto de selênio (SeH₄).

A conversão desses elementos à uma espécie volátil gasosa tem duas vantagens: (1) o analito é separado da matriz e (2) o analito pode ser pré-concentrado a partir da fase gasosa, o que resulta em maior sensibilidade e uma supressão das interferências na fase de atomização (DEDINA, TSALEV, 1995). Essa técnica apresenta-se extremamente útil para determinação de hidretos de As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Te, Tl e In. Comparado aos sistemas tradicionais de nebulização, é muito mais seletiva e sensível (PRETORIUS et al., 1992) devido à alta eficiência de transporte do analito para o detector, gerando baixos limites de detecção e a eficiente remoção do analito da solução de amostra, reduzindo as interferências espectrais (CENTINEO et al., 2000; ROJAS et al., 2003).

O processo de determinação de elementos formadores de compostos voláteis por AAS envolve três etapas independentes: (1) preparo de amostra; (2) geração do composto volátil, e (3) atomização e detecção (CENTINEO et al., 2000; ROJAS et al., 2003).

A HG-AAS apresenta-se como uma alternativa para a detecção de metalóides encontrados em baixas concentrações no ambiente, sendo o objetivo deste trabalho quantificar As (III), Sb (III) e Se (IV) por estes serem tóxicos na ordem de µg L⁻¹.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar as condições de adsorção dos metais antimônio, arsênio e selênio com o uso da farinha da casca de banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida e determinação dos metais por Geração de Hidretos acoplado a Espectrometria de Absorção Atômica.

3.2 Específicos

- caracterizar a farinha da casca da banana através das técnicas de: (1) Espectrometria de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR), (2) Difratometria de Raios-X, (3) Análise Termogravimétrica (TGA), (4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (5) Análise Elementar (CNHS) e (6) Ponto de Carga Zero (PCZ);
- definir condições de operação de um processo de remoção de metais pesados em efluentes sintéticos, utilizando a farinha da casca de banana triturada.
- realizar estudos comparativos de eficiência por meio da taxa de adsorção entre as duas formas do bioissorvente: *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida.
- otimizar as variáveis que influenciam no gerador de hidretos: vazão de NaBH_4 e amostras [As (III), Sb (III) e Se (IV)]; concentração do HCl, NaBH_4 e da amostras [As (III), Sb (III) e Se (IV)].
- estudar a influência do pH do meio, massa do bioissorvente e tempo de contato como variáveis que influenciam no processo de adsorção.
- construir isotermas de adsorção, comparando os modelos de Langmuir e Freundlich.
- aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de interesse ambiental.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico, e água deionizada, de um sistema de purificação de água Milli-Q (Gehaka, São Paulo, Brasil).

As soluções de trabalho de Sb (III) , As (III) e Se (IV) foram preparadas a partir de uma solução padrão (1000 mg L^{-1}) de HSbO_2 , HAsO_2 e H_2SeO_4 em meio de HCl (Tec-Lab, Brasil).

As soluções do agente redutor foram preparadas pela dissolução de NaBH_4 (Merck, Alemanha) no estabilizante, NaOH (Vetec, Brasil).

As soluções de NaOH e HCl ambas a $0,01 \text{ mol/L}$ utilizadas para ajustar o pH foram preparadas previamente.

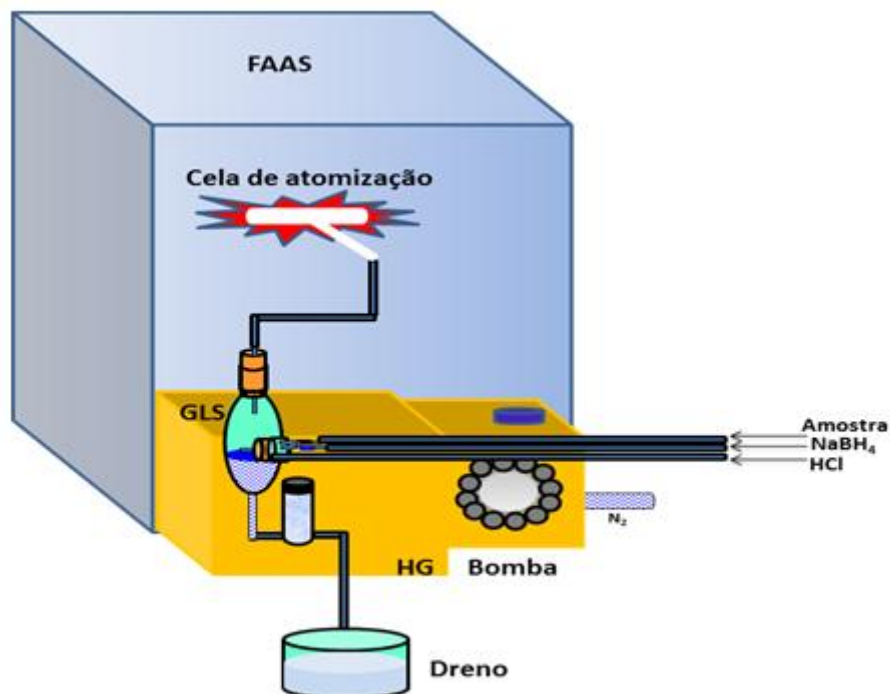
4.2 Instrumentação

As principais análises desta pesquisa utilizaram foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo SpectrAA-220 (Varian, Victoria, Austrália) equipado com um acessório de gerador de hidretos modelo VGA 77 (Varian, Victoria, Austrália), na qual onde foi usado o gás de arraste N_2 com uma vazão de $100,00 \text{ mL min}^{-1}$.

O sistema de geração de hidretos é composto por uma bomba peristáltica para a introdução das soluções e da amostra no separador gás - líquido. As soluções de NaBH_4 , HCl e as amostras são introduzidas pela bomba em diferentes linhas e posteriormente se encontram em uma bobina de reação onde as soluções entram em contato e reagem, nesse momento os hidretos são formados e se desprendem da matriz na forma gasosa, sendo levado pelo gás de arraste (N_2) até a cela de quartzo que fica sob a chama de ar-acetileno do FAAS para atomização.

A figura 3 apresenta o esquema geral do sistema para quantificação de Sb, Se e As após os ensaios de adsorção.

Figura 3: Esboço do sistema utilizado para a quantificação de Sb, Se, e As modelo do FAAS SpectrAA -220 modelo do HG VGA 77.



Fonte: Neri, 2014.

O espectrômetro de absorção atômica utilizou:

- lâmpada de catodo oco de As, Sb e Se –Varian, Victoria, Austrália;
- chama de ar-acetileno, com vazão de $13,5\text{ L min}^{-1}$ e $2,0\text{ L min}^{-1}$, respectivamente;
- um computador equipado com o *software* do fabricante para visualização das absorvâncias.

O sistema de geração de hidretos é constituído de:

- bomba peristáltica Gilson Minipuls3 (Villiers Le Bel, França) equipada com 8 canais;
- tubos Tygon de polietileno;
- cilindro de 10 m^3 de nitrogênio;

- cela de quartzo em formato de T (13,5 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro externo) aquecida em chama.

4.3 Outros equipamentos e acessórios

- balança analítica com capela Ohaus com precisão de 0,0001g;
- estufa com renovação e circulação de ar, modelo
- agitador magnético modelo 0110, Evlab;
- pHmetro de bancada, Gehaka;
- mesa agitadora ORBITAL TE-141, com velocidade de até 250 rpm;
- liquidificador industrial, com copo de capacidade de 2L;
- sistema purificador de água, Gehaka;
- peneiras granulométricas, Bertell, (20, 32, 60, 80, 100 e 170 mesh);
- microscópio eletrônico de varredura ZEISS Modelo EVO MA10 com detector de elétrons secundários;
- analisador de análise elementar Perkin Elmer – Série II CHNS/O Analyser 2400;
- espectrofotômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier IRPRESTIGE-21 Shimadzu;
- analisador termogravimétrico TGA DTG-60H, Shimadzu.

4.4 Material adsorvente

As cascas de banana utilizadas neste trabalho foram do tipo banana prata, escolhida em função de seu menor valor de mercado, onde se adquiriu em torno de 20,00 Kg de fruto, e foram obtidas por compra em diversas ocasiões no varejo da cidade de Uberlândia- MG, (figura 4):

Figura 4: cachos da banana do tipo Prata.



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

4.4.1 - Preparo do material adsorvente

Os frutos adquiridos foram descascados e suas cascas foram lavadas em água corrente para remoção de impurezas na superfície (figura 5), obtendo-se em torno de 8,00 Kg de cascas.

Figura 5: cascas de banana colocadas ao sol para secar.



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

em função dos dias em que se realizou a secagem, estarem com temperaturas em torno de 35°C, optou-se por secagem ao sol para evitar o uso da estufa e consequentemente contribuir com a redução no consumo de energia na Universidade como mostrado na (figura 6):

Figura 6: cascas de banana após 48 horas de secagem ao sol.



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

A massa da casca de banana obtida, na etapa anterior, foi de 2,20Kg. Na sequência, as cascas foram levadas para a estufa com renovação e circulação de ar por 24 horas a 50° C para secagem completa conforme (figura 7):

Figura 7: cascas de banana, após 24 horas de secagem na



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

O material seco foi moído em liquidificador até a formação de um pó fino (figura 8):

Figura 8: farinha de casca de banana, após a moagem.



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

Segundo Cruz (2009), a casca de banana apresenta inúmeros sítios de adsorção já ocupados por íons metálicos adsorvidos durante a formação da fruta. Desta forma é importante liberar o maior número de sítios ocupados para que a adsorção possa ocorrer com maior eficiência. Desta forma, procedeu-se a dispersão deste material obtido em solução de HCl 0,0500 mol L⁻¹ em temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo, lavado exaustivamente com água desionizada até pH entre 6,0-8,0 e seco em estufa por 24 horas na temperatura de 60 °C. O material obtido desta forma foi denominado de farinha de banana natural - FBN, (figura 9):

Figura 9: amostra de FBN, obtida



Fonte: foto tirada por Paniagua, C. E. da S. Paniagua., Uberlândia, 2014.

4.4.2 Preparo da FBN impregnada com tiosemicarbazida

Para a modificação da FBN foi realizada a pesagem, em uma balança analítica, de 20,0000g da massa já triturada. Uma solução de 500,00 mL de tiosemicarbazida foi preparada na concentração de $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução foi acrescentada à massa da FBN e em seguida agitada por uma hora em um agitador magnético. Posteriormente a solução foi filtrada com a ajuda de uma bomba a vácuo, posteriormente foi levado à estufa para secar a 45°C durante 24 horas, sendo denominada farinha de banana modificada, FBM.

4.4.3 Caracterização da FBN e FBM

4.4.3.1 Granulometria

Visando a homogeneização do tamanho das partículas dos materiais utilizados como adsorventes, realizou-se a separação granulométrica utilizando-se peneiras com abertura padrão de 20, 32, 60, 80, 100 e 170 mesh. O procedimento consistiu na passagem de todo o material, obtido na forma FBN e FBM, em peneiras granulométrica sendo esta agitada de forma manual até a separação total. Para o estudo de caracterização foram utilizadas partículas de 80 mesh, em função deste tamanho representar a maior parte do material adsorvente.

4.4.3.2 Espectrometria no Infravermelho Médio

A espectrometria na região do infravermelho médio é uma técnica de importância na análise orgânica e inorgânica qualitativa e quantitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, por ser uma importante ferramenta na elucidação dos grupos funcionais que podem estar presentes nas substâncias (LOPES, 2004).

Segundo YANG e colaboradores (2005) a adsorvidade dos metais pelo biossorventes dependem diretamente da composição química de sua superfície, onde é possível encontrar grupos funcionais ativos que adsorvem o analito.

As análises de Espectrofotometria de Infravermelho para a farinha da casca de banana na forma FBN e FBM foram realizadas no laboratório multiusuário do IQUFU, utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho IR Prestigio – 21 Shimadzu. As amostras foram

preparadas em pastilhas de KBr na proporção 100:1 (KBr:amostra) e foram analisadas em uma faixa de radiação entre 4000 a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.4.3.3 Difratometria de Raios – X

Na Difração de Raios X, um feixe desses raios incide sobre o material e, a partir da difração destes raios quando interagidos com os elétrons dos átomos que compõem a farinha da casca da banana, têm-se como resposta uma curva de DRX, na qual as bandas são referentes a estas interações e podem corresponder ao espaçamento basal do material (ANADÃO, 2012), cujo valor é dado pela lei de Braag na equação (6):

$$n \lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (6)$$

Onde:

- n é um múltiplo inteiro;
- λ é o comprimento de onda do feixe de Raios X incidente;
- d_{001} é a distância interplanar;
- $\sin \theta$ é o ângulo de incidência do Raios X.

A Difratometria de Raios-X é uma técnica utilizada para caracterizar quimicamente os materiais e se baseia no princípio de que a absorção de Raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária que é denominada Fluorescência de Raios X (ALMEIDA, 2010). Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado (análise química qualitativa), sendo possível estabelecer por meio da comparação com amostras padrão, a proporção dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa e quantitativa) (ARAÚJO, 2009).

Os difratogramas desta pesquisa foram obtidos a partir de um Difratomômetro de Raios-X, modelo Shimadzu XRD 6000, instalado no Laboratório de Multiusuário do IQUFU. As amostras foram expostas a Raios X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com ângulo 2θ , entre 5° e 50° e velocidade de $1^\circ/\text{min}$. A voltagem e a corrente aplicadas foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente.

4.4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a caracterização de materiais naturais, tornando-se cada vez mais frequente no fornecimento de informações sobre a morfologia do material estudado (PEREIRA, 2003).

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. A mesma representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários emitidos pelo material analisado (SUN, 2004).

A morfologia do bioissorvente foi avaliada por MEV utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Modelo EVO MA10 com detector de elétrons secundários, localizado no Laboratório da FEQUFU. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e uma voltagem de aceleração de 20 kV foi aplicada.

4.4.3.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Este parâmetro conhecido como pH no ponto de carga zero (PCZ) é importante quando se deseja investigar o desempenho de certo material sólido como adsorvente de cátions e ânions. O PCZ foi de grande valia para a análise do bioissorvente na forma de FBN e FBM, uma vez que este indicou as cargas que os adsorventes possuem.

O PCZ objetivou avaliar o comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa. Foram realizadas mensurações do PCZ para determinar o pH na qual as cargas superficiais se anulam, com o intuito de caracterizar diferenças entre os materiais FBN e FBM.

A metodologia empregada para avaliação do PCZ foi baseada em Regalbuto et al. (2004). O procedimento consistiu em misturar 50,00 mg da biomassa com 50,00mL de água desionizada sob diferentes condições de pH inicial (1 a 12) e determinar o pH após 24 horas. As soluções tiveram seus pH ajustados por meio da adição de HCl e NaOH ambos a 1,00 mol L⁻¹, já que ambos reagentes possuem atividade próxima a sua concentração.

4.4.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica de uma amostra gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura (FIFIELD; KEALEY, 2000). Esta técnica consiste em aquecer uma pequena quantidade de massa de uma amostra sobre uma balança analítica, a fim de estabelecer a faixa de temperaturas na qual o material adquire composição química definida ou a temperatura onde inicia o processo de decomposição. As análises termogravimétricas para caracterização da FBN e FBM foram realizadas no IQUFU, utilizando equipamento analisador termogravimétrico TGA DTG-60H, Shimadzu.

Os ensaios para obtenção das curvas termogravimétricas foram efetuados em atmosfera de ar sintético com fluxo de nitrogênio de $50,00\text{ mL min}^{-1}$, utilizando-se a massa de 6,67 mg da FBN e FBM, a qual foi acondicionada em cadinhos de α -alumina de 140 μL , em uma dinâmica de 25 °C até 950°C com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.4.3.7 Análise Elementar CNHS

A análise elementar é um procedimento químico para se conhecer os elementos constituintes de uma determinada molécula e/ou material e suas proporções. Por meio da pirólise de um determinado composto que contenha C, S, N e H pode-se saber a sua composição percentual em massa destes elementos presentes em determinadas moléculas (BUDZIAK et al., 2004).

A análise elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre é mais uma ferramenta para elucidar a presença dos compostos presentes no material da FBN e FBM.

A análise elementar para caracterização das amostras foram realizadas no laboratório multiusuário do IQUFU, utilizando equipamento analisador de análise elementar, PERKIN ELMER – Série II CHNS/O Analyser 2400;

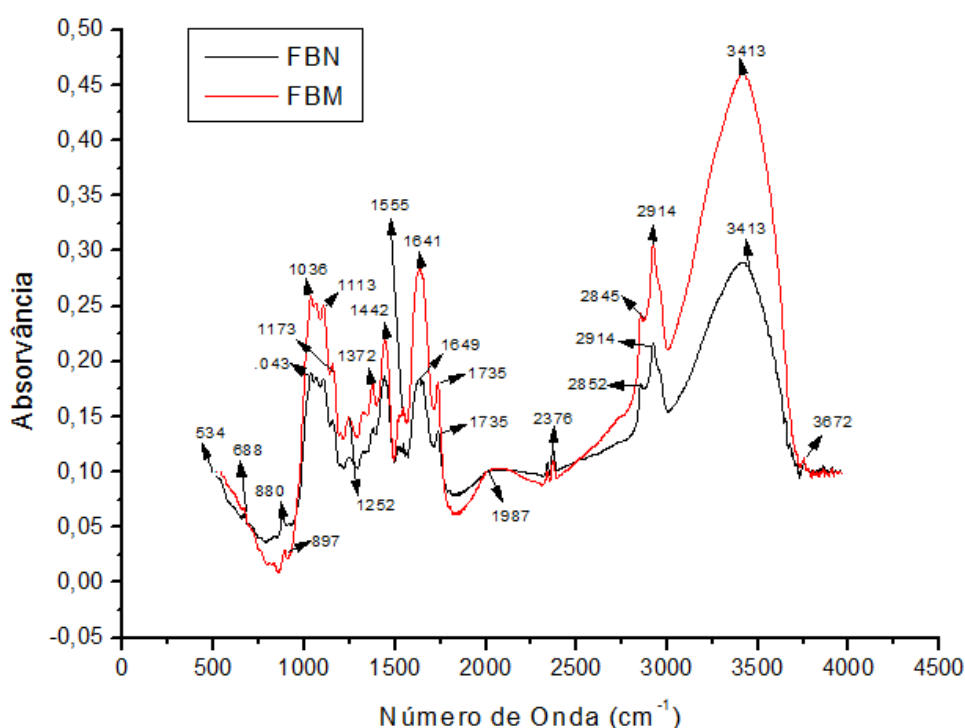
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da FBN e FBM

5.1.1 Espectrometria no Infravermelho Médio - MIR

A Espectrometria na Região do Infravermelho Médio foi empregada para se verificar quais são os grupos funcionais presentes nas amostras de FBN e FBM. A figura 10 mostra o espectro do material obtido.

Figura 10: espectro de FT- MIR obtido para FBN e FBM.



Observa-se que o grande número de bandas nos espectros sugere uma natureza complexa do biossorvente (Figura 10). A banda com máximo em 3413 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional axial dos grupos O-H característicos da celulose (MEMON et al., 2008). As bandas na região de 2914 a 2852 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos CH-OH, -CH e $-\text{CH}_2$ de grupos alifáticos característicos da estrutura da celulose (MEMON et al., 2008; CHATJIGAKIS et al. 1998). A banda na região de $3750\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ evidência um estiramento N-H o que confirma a presença do grupo funcional amina e a sua deformação angular é observada a $1750\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$. (MEMON et al., 2008). A banda em 1735 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de deformação axial de C=O em ácidos carboxílicos presentes na casca

de banana (ácido pécico ou ácido cítrico) ou de ésteres (CORTI et al. 2007). A banda intensa em 1641 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento do ânion COO^- ou do grupo C=O de ésteres ou éteres (CORTI et al. 2007; MEMON et al., 2008). A banda em 1113 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento ligado a grupos S-OH ou P=O (CORTI et al. 2007; MEMON et al., 2008). A banda em 880 e 897 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação de amins (MEMON et al., 2008).

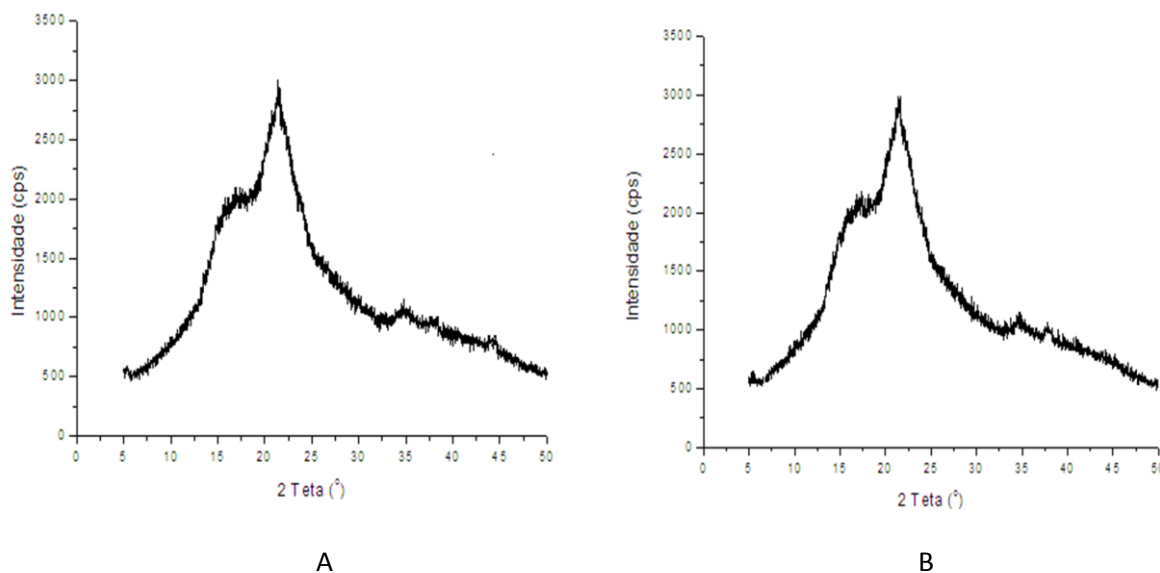
A análise do espectro na região do infravermelho do material na forma FBN e FBM mostra diversos grupos funcionais que sugerem a presença de celulose, lignina, ácido pécico, ácidos orgânicos pequenos, ésteres amilicos e proteínas (MEMON et al., 2008).

5.1.2 Difractometria de Raios X

A técnica de Difração de Raios X é uma técnica de importância para se determinar a porcentagem de cada espécie dentro da amostra (Martinelli et al., 2006).

A figura 11 (A e B) apresenta os difratogramas obtidos para FBN e FBM, respectivamente.

Figura 11: difratograma obtido para FBN (A) e FBM (B)



Observa-se pelas figuras 11 (A e B), que os difratogramas são muito semelhantes, apresentando uma banda larga próximo a 2θ igual a 20° . Esta banda é pouco definida e com abundantes ruídos, sendo que este aspecto é característico de materiais amorfos onde o estado desorganizado das moléculas produzem bandas dispersas (NDABIGENGESERE, NARASIAH e TALBOT, 1995). Tal explicação se fundamenta, uma vez que a casca de banana é constituída de uma grande variedade de substâncias como: amido e açúcares totais (66%),

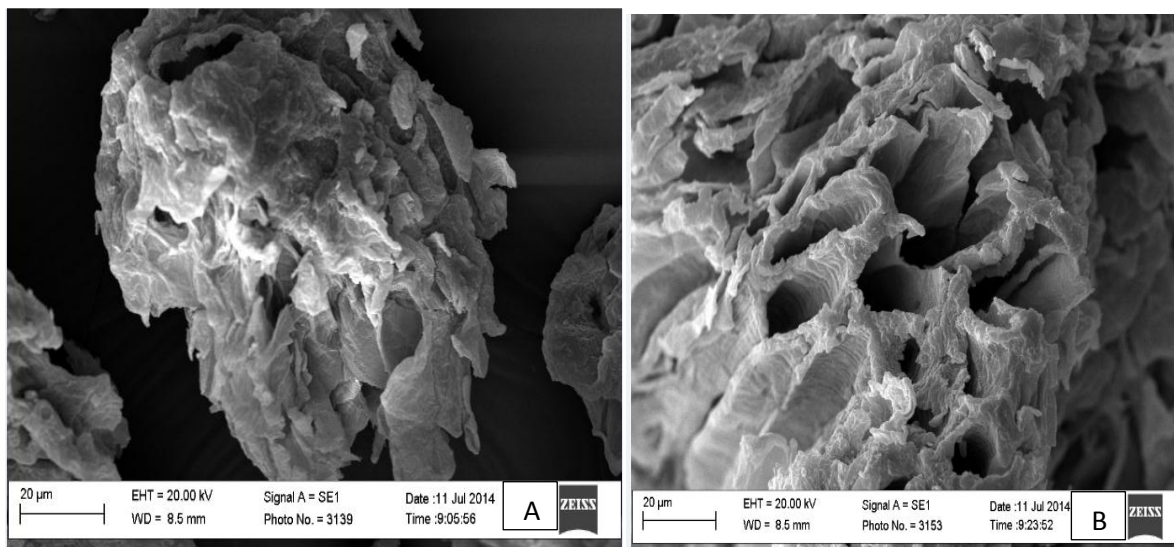
lipídeos (10%) e proteínas (8,80%), entre outros (NETO et al., 1998). O que contribui para o aspecto observado no padrão de Raios X em estudo.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de caracterização por MEV é amplamente utilizada na investigação da microestrutura superficial de metais, polímeros, vidros, cerâmicos, celulósicos e alimentos, se destacando quando é possível realizar análise química elementar na amostra em observação (SOARES; SARON, 2010).

A figura 12 mostra à micrografia de uma partícula da FBN (12A) e FBM (12B) ambas ampliadas 2000 vezes. O material apresenta um aspecto em múltiplas camadas com alguns orifícios abertos e uma morfologia bastante heterogênea e relativamente porosa. Esta estrutura facilita os processos de adsorção dos íons (CRUZ, 2009).

Figura 12: micrografia de um grão de casca de banana: (A) FBN; (B) FBM, ambas ampliada 2000 vezes.



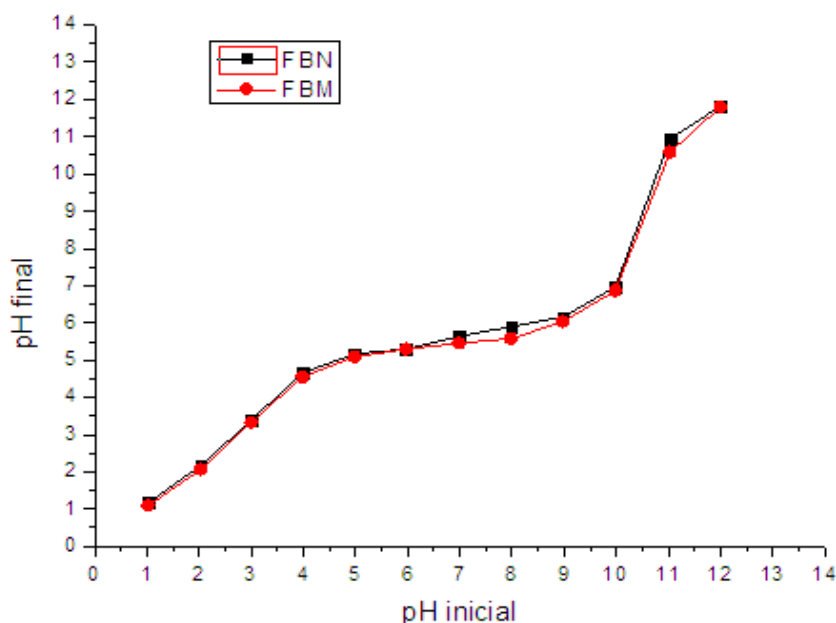
As partículas de FBM (12B) apresentam uma estrutura mais porosa, quando comparada com as partículas da FBN (12A). Este aspecto sugere que o maior número de etapas envolvidas na preparação de tal material, afeta a sua superfície. Isto sugere que o maior tempo de exposição à alta temperatura promoveu a remoção de material volátil (como moléculas de água) internas que contribuíram para o aumento da porosidade do material na forma FBM (CRUZ, 2009).

Assim, com base nestas características, conclui-se que este material tem um perfil morfológico mais adequado para a retenção de íons.

5.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A Figura 13 mostra a variação de pH inicial versus pH final, obtido a partir dos experimentos para determinação do PCZ para FBN e FBM.

Figura 13: representação dos PCZ para FBN e FBM



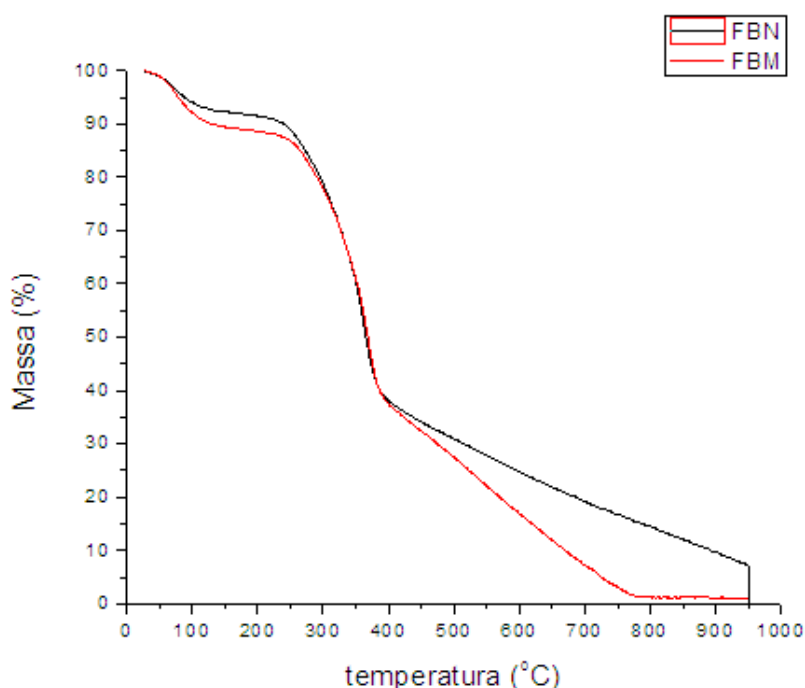
Os grupos funcionais existentes na superfície da FBN e FBM podem ganhar ou perder prótons ocasionando uma variação da carga líquida superficial com a variação de pH. Observa-se que FBN e FBM apresentaram PCZ entre 5 e 8; ou seja, nessa região ocorreu um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente, logo a carga total da superfície é nula.

Assim, para ambos os materiais é possível observar que em pH maior que 8 o material adsorvente apresenta-se negativamente carregada, possuindo a habilidade de adsorver espécies positivamente carregadas, enquanto que em pH menor do que 5, o material encontra-se positivamente carregado e irá adsorver espécies negativas. Observa-se ainda, que a presença de tiosemicarbazida no biossorvente não alterou significativamente o intervalo do PCZ para FBM.

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas obtidos para FBN e FBM, são apresentados na figura 14.

Figura 14: termograma obtido para FBN e FBM



A figura 14 mostra que os perfis são semelhantes, com pequenas variações de perda de massa. Abaixo de 100 °C, a perda de massa de FBN e FBM está associada à perda de água ligada a umidade das fibras. Apesar de estas amostras terem sido secas antes das análises, a total eliminação da água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras (PAIVA, 2001). O termograma para FBN indica que as fibras presentes na casca da banana possuem estabilidade térmica até aproximadamente 239 °C, quando ocorre o início da decomposição térmica, correspondente ao início da decomposição de polioses (hemiceluloses), seguida de celulose. Em torno de 400 °C observa-se o início de outro processo de decomposição, provavelmente envolvendo ligações da lignina, prosseguindo rapidamente com o aumento de temperatura até ocorrer a perda total de massa até 950°C (PAIVA, 2001).

5.1.6 Análise Elementar CNHS

A análise elementar CNHS é o método mais usado para a determinação da composição elementar de quatro componentes (Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre), de uma mistura (NARIMOTO, 2006).

A tabela 6 apresenta o resultado da análise elementar (CNHS) para FBN e FBM.

Tabela 6: porcentagem de CNHS obtida para FBN e FBM

Identificação	(%)			
	C	H	N	S
Padrão (CYS)	29,76	5,09	11,54	26,56
FBN	47,13	6,47	1,34	0,90
FBM	45,58	6,31	1,49	1,17
Padrão (CYS)	30,08	5,15	11,45	26,07

Com os resultados da Tabela 6 é possível observar que as quantidades de C e H diminuíram do material FBN para o FBM, isto se deve possivelmente ao aumento das etapas de preparo, em especial ao tempo de aquecimento. Já as quantidades de N e S aumentaram o seu valor, isso ocorreu devido à presença da tiosemicarbazida que possui esses elementos presentes em sua estrutura.

5.2 Otimização das variáveis do sistema HG-AAS

A fim de obter condições ótimas, ou seja, melhor sensibilidade para determinação da espécie de antimônio, arsênio e selênio foram estudadas as variáveis do sistema de HG como, concentração e vazão da amostra, concentração do HCl, concentração e vazão do NaBH₄. O estudo de vazão do HCl, não foi realizado em função de ter sido utilizada uma bomba interna (acoplada ao HG) que a época de uso não possibilitou variar sua velocidade de fluxo (de 2,5 mL min⁻¹). Esse estudo foi realizado de forma univariada.

5.2.1 Vazão do gás de arraste

O gás de arraste utilizado nesse sistema foi o nitrogênio (N_2), que tem a função de levar o hidreto gerado até a cela de quartzo onde ocorre a atomização. A vazão do gás de arraste foi mantida no valor estabelecido pelo fabricante em $100,00 \text{ mL min}^{-1}$.

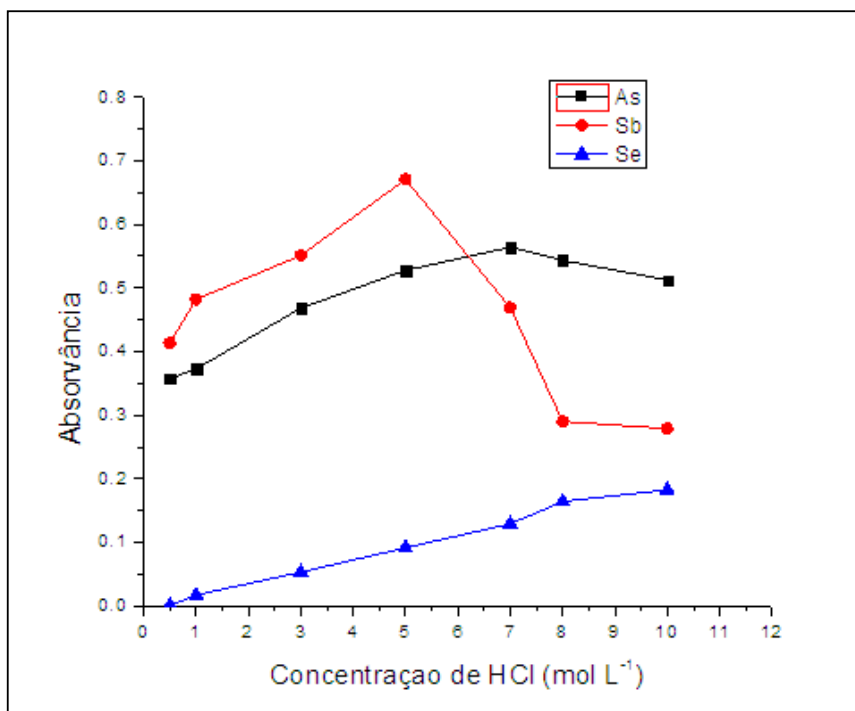
5.2.2 Estudo da influência da concentração de HCl

Com o objetivo de determinar a concentração de HCl mais adequada para formação de hidrogênio atômico ao reagir com $NaBH_4$, foi realizado um estudo da influência da concentração de HCl utilizada para a geração de hidreto da amostra no separador gás-líquido. Para isso, foram preparadas soluções de concentrações de 0,25; 0,50; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00 e $10,00 \text{ mol L}^{-1}$, a partir da diluição de uma solução de HCl a $12,076 \text{ mol L}^{-1}$ (37% v/v). As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL cada e levadas para leitura no HG-AAS em triplicata. As soluções das amostras (As, Sb e Se) foram preparadas em um volume de 100,00 mL a uma concentração de $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de $NaBH_4$ foi fixada em 0,6% (m/V), segundo manual do fabricante.

Já as demais condições foram pré-definidas em:

- vazão do HCl: $2,5 \text{ mL min}^{-1}$;
- vazão do $NaBH_4$: $1,5 \text{ mL min}^{-1}$;
- vazão da amostra: $6,0 \text{ mL min}^{-1}$;
- concentração da Amostra (As, Sb e Se): $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

Obtendo-se o seguinte gráfico para a concentração de HCl:

Figura 15: influência da concentração de HCl na geração dos hidretos

Pela figura 15, observa-se que a concentração de HCl, para As (III), atinge um máximo de absorvância na concentração de 7,0 mol L⁻¹. Já para o Sb (III), a absorvância máxima é atingida quando a concentração do HCl é de 5,0 mol L⁻¹. Para o Se (IV) o sinal de absorvância aumenta até a concentração de 8,0 mol L⁻¹ e mantém-se praticamente constante até o valor de 10,0 mol L⁻¹. Tal fato pode ser explicado devido a quantidades excessivas de HCl aumentam a formação de H_{2(g)} no separador gás-líquido (LU et al., 2004). Este processo acarreta diluição da solução amostra, uma vez que o excesso de gás hidrogênio dilui os hidretos formados e conseqüentemente reduz o sinal analítico. Portanto, desde que as determinações das espécies analíticas sejam realizadas separadamente no sistema de geração de hidretos, a concentração de HCl que será utilizada em estudos posteriores será de 7,0 ; 5,0 e 8,0 mol L⁻¹ para As(III), Sb(III) e Se (IV) respectivamente.

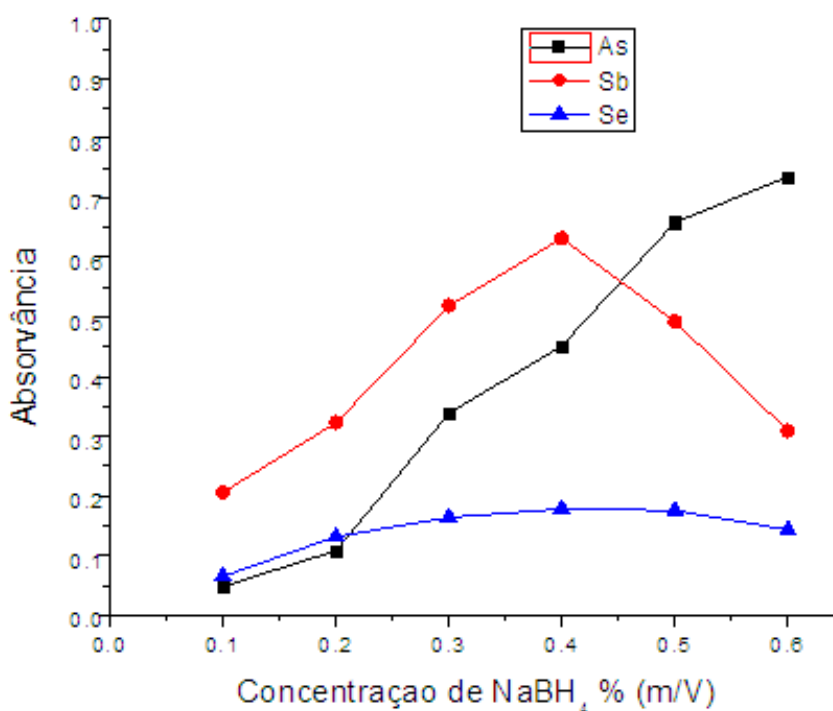
5.2.3 Estudo da influência da concentração do NaBH_4

Com o objetivo de conhecer a concentração de NaBH_4 mais adequada para formação de hidrogênio atômico ao reagir com HCl , foi realizado um estudo da influência da concentração de NaBH_4 a ser utilizado para a geração de hidreto da amostra no separador gás-líquido.

Para o estudo da influência da concentração do NaBH_4 na geração do hidreto das amostras, foram preparadas soluções de concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6% (m/v). As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 50,00 mL e levadas para leitura no HG-AAS em triplicata. As soluções das amostras foram preparadas em um volume de 100,00 mL em uma concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de HCl foram otimizadas na etapa anterior em 7,0; 5,0 e 8,0 mol L^{-1} para As (III), Sb (III) e Se (IV), respectivamente. As demais condições foram pré-definidas, em:

- vazão do HCl : $2,5 \text{ mL min}^{-1}$;
- vazão da amostra: $6,0 \text{ mL min}^{-1}$;
- vazão do NaBH_4 : $2,0 \text{ mL min}^{-1}$;

Figura 16: influência da concentração do NaBH_4 na geração dos hidretos



A figura 16 , mostra que, para o As (III), o sinal de absorvância aumenta com a concentração de NaBH₄ até atingir um máximo de absorvância na concentração de 0,6% (m/V). Maiores valores de NaBH₄ não foram analisados devido à grande quantidade de hidrogênio gerado no sistema o que causou perda de reprodutibilidade no sinal. Já para o Sb (III) o sinal de absorvância aumenta até atingir o valor de 0,4% (m/V) e posteriormente diminui até a concentração máxima de NaBH₄ utilizada de 0,6% (m/V). Para o Se (IV), observa-se que o sinal de absorvância aumenta ligeiramente até o valor de 0,3% (m/V) e posteriormente mantém-se praticamente constante até o valor de 0,6 % (m/V).

Isto pode ser justificado com a formação de gás H₂ em excesso (PASSOS et al., 2012; VILARINHO, 2001), ocorrendo conseqüentemente uma diluição, no caso da estibina, dificultando a chegada dos diretos à cela de atomização. Portanto, a concentração de NaBH₄ que será utilizada em estudos posteriores será de 0,6; 0,4 e 0,3% (m/V) para o As (III), Sb (III) e Se (IV), respectivamente.

5.2.4 Estudo da vazão da solução de NaBH₄

A vazão da solução de NaBH₄ deve ser otimizada para a obtenção de condições que favoreçam a formação de hidrogênio atômico, espécie fundamental na geração do hidreto como observado na equação 7 (LI et al., 2009), abaixo:



Para o estudo da influência da vazão da solução do NaBH₄ na geração do hidreto da amostra foram preparadas soluções de NaBH₄ a 0,6; 0,4 e 0,3% (m/V) para As (III), Sb (III) e Se (IV) respectivamente, variando-se a vazão do agente redutor de 0,5 a 3,5 mL min⁻¹. A solução foi preparada em balão volumétrico de 100,00 mL e levada para leitura no HG-AAS em triplicata. Algumas condições do HG foram pré-definidas em:

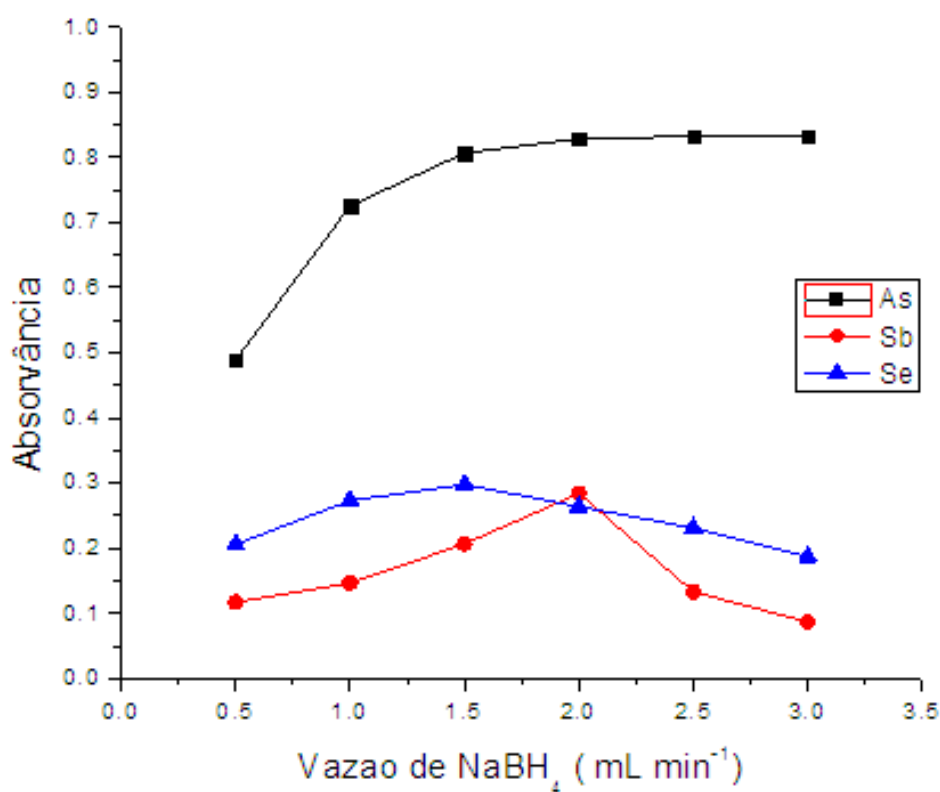
- vazão do HCl: 2,5mL min⁻¹;
- concentração da amostra: 20,00 µg L⁻¹;
- vazão da amostra em 6,0 mL min⁻¹;

As demais condições foram obtidas, experimentalmente, nas etapas anteriores:

Tabela 7: Parâmetros otimizados para As (III), Sb (III) e Se (IV)

Parâmetro	As (III)	Sb (III)	Se (IV)
Concentração do HCl (mol L ⁻¹)	7,0	5,0	8,0
Concentração do NaBH ₄ % (m/v)	0,6	0,4	0,3

A figura 17, mostra o estudo da influência da vazão de NaBH₄ na geração dos hidretos das amostras (As, Sb e Se).

Figura 17: influência da vazão da solução de NaBH₄ na geração dos hidretos

É possível notar que o sinal analítico para As (III), aumenta até a vazão de 1,5 mL min⁻¹ e mantém-se praticamente constante até o valor de 3,0 mL min⁻¹. Já para o Sb (III) o sinal analítico aumenta até a vazão de 2,0 mL min⁻¹ e decresce abruptamente até 3,0 mL min⁻¹. Para Se (IV), observa-se que o sinal de absorvância aumenta até o valor de 1,5 mL min⁻¹ e decresce posteriormente até o valor 3,0 mL min⁻¹. O comportamento da influência da vazão de NaBH₄ pode ser justificada com a formação de gás H₂ em excesso (PASSOS et al., 2012;

VILARINHO 2001), ocorrendo conseqüentemente uma diluição do hidreto, no caso do antimônio e do selênio, dificultando a chegada dos hidretos à cela de atomização. Para essa variável foi fixado o valor de 1,5; 2,0 e 1,5 mL min⁻¹ para o hidretos de As (III), Sb (III) e Se (IV) nos estudos posteriores.

5.2.5 Obtenção das curvas de calibração para As (III), Sb (III) e Se (IV)

Objetivando verificar o comportamento do sinal de absorvância em função da concentração do analito de interesse, foram obtidos as curvas de calibração para As (III), Sb (III) e Se (IV). Para isso foram preparadas soluções de concentrações de 1,00 a 100,00 µg L⁻¹, a partir de diluição de uma solução padrão de 1000,00 mg L⁻¹. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 25,00 mL cada e levadas para leitura no HG-AAS em triplicata. As condições do HG foram pré-estabelecidas para alguns parâmetros em:

- vazão do HCl: 2,50 mL min⁻¹;
- vazão da amostra: 6,00 mL min⁻¹.

Condições obtidas, experimentalmente, nas etapas anteriores estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: condições otimizadas para o HG-AAS

Variável	As (III)	Sb (III)	Se (IV)
Concentração do HCl (mol L ⁻¹)	7,0	5,0	8,0
Concentração do NaBH ₄ % (m/v)	0,6	0,4	0,3
Vazão do NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	1,5	2,0	1,5

As curvas de calibração obtidas para Sb (III), As (III) e Se (IV) estão representadas nas figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

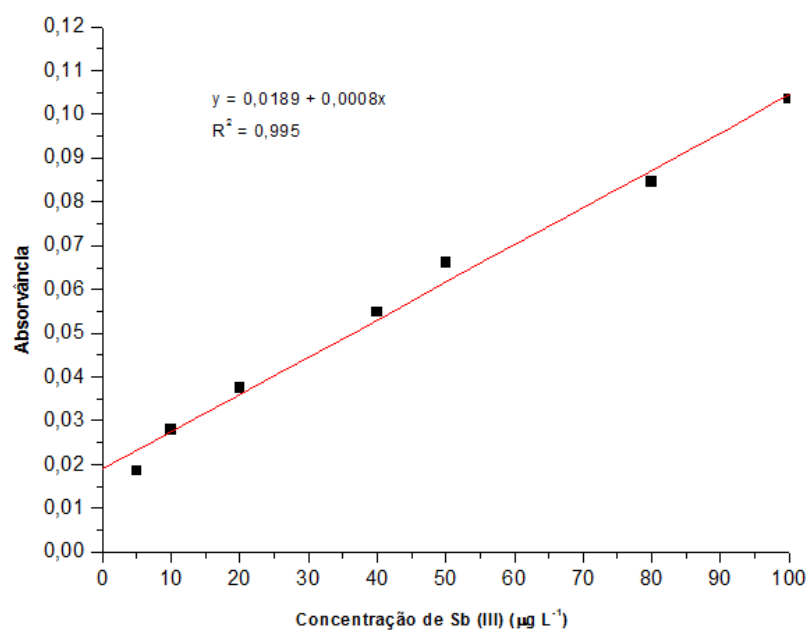
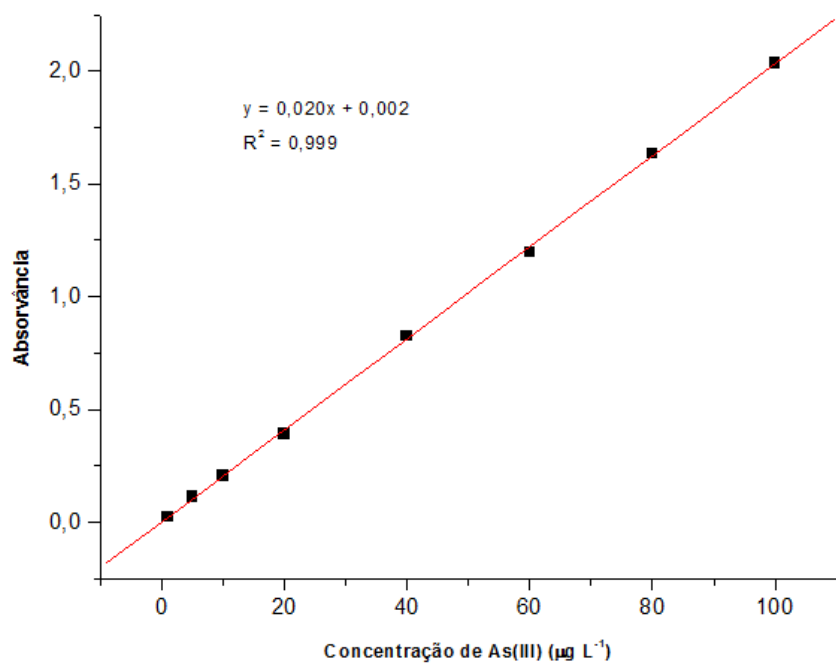
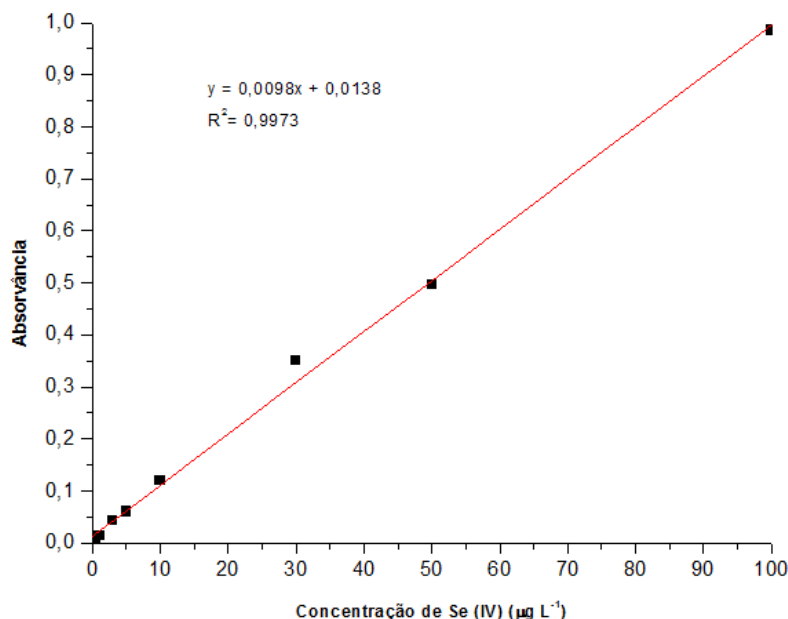
Figura 18: curva de calibração obtida para o Sb (III)**Figura 19:** curva de calibração obtida para o As (III)

Figura 20: curva de calibração obtida para o Se (IV)



Observa-se pelas figuras 18, 19 e 20 que as curvas obtidas apresentam excelentes linearidades. A concentração de $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$, que foi utilizada em estudos anteriores, será mantida.

5.2.6 Estudo da vazão da concentração da amostra

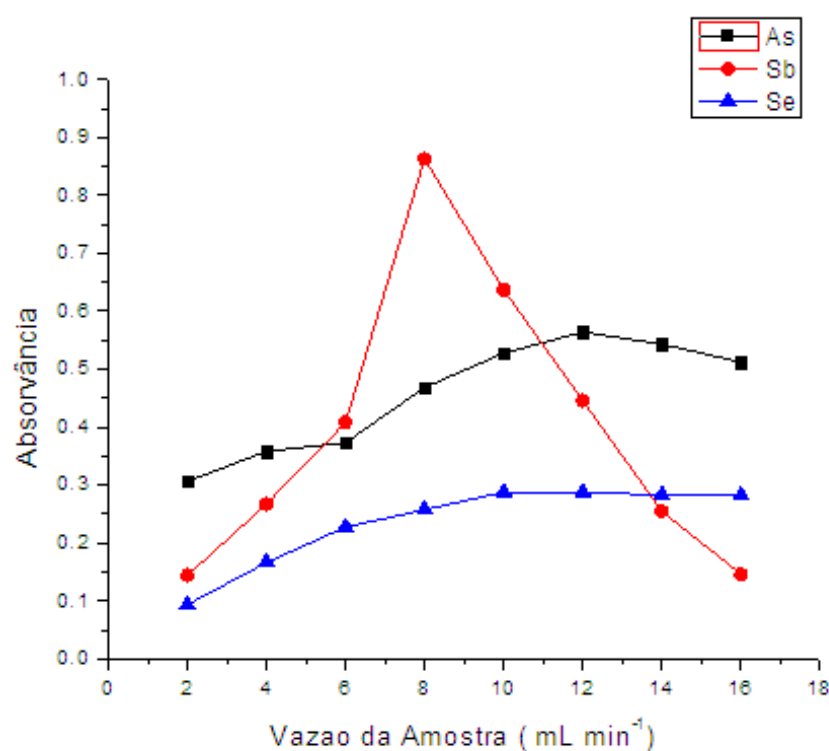
Segundo Menezes (2008), embora altas vazões da amostra sejam desejadas para alcançar altos valores de frequência de amostragem, as vazões da amostra são limitadas pelas características cinéticas da reação no sistema HG e pela capacidade do sistema de bombeamento em manter o fluxo estável sob altas pressões. Sendo assim, vazões excessivamente elevadas da amostra implicarão em diminuição do sinal de absorvância devido ao tempo insuficiente de contato entre a amostra – ácido – NaBH_4 .

Para o estudo da influência da vazão da amostra na geração do hidreto, foram preparadas soluções de As (III), Sb (III) e Se (IV) ambas a $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$, variando-se a vazão da amostra de $2,0$ a $16,0 \text{ mL min}^{-1}$. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de $50,00 \text{ mL}$ e levadas para leitura no HG-AAS em triplicata. A vazão do HCl foi mantida em $2,50 \text{ mL min}^{-1}$. As demais condições foram obtidas, experimentalmente, nas etapas anteriores.

Tabela 9: parâmetros otimizados para o estudo da vazão de As (III), Sb (III) e Se (IV)

Parâmetro	As (III)	Sb (III)	Se (IV)
Concentração do HCl (mol L ⁻¹)	7,0	5,0	8,0
Concentração do NaBH ₄ % (m/v)	0,6	0,4	0,3
Vazão do NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	1,5	2,0	1,5
Concentração da amostra (µg L ⁻¹)	20	20	20

A figura 21 mostra o estudo da influencia da vazão de As (III), Sb (III) e Se (IV).

Figura 21: estudo da influência da vazão de As (III), Sb (III) e Se (IV)

Observa-se na figura 21 que para o As (III), o sinal de absorvância aumenta com a vazão de amostra até a vazão de 10,00 mL min⁻¹ e a partir deste valor mantém se praticamente constante até o valor de 16,00 mL min⁻¹. Já para o Sb (III), ocorre um aumento do sinal analítico até o valor de 8,00 mL min⁻¹ e posteriormente cai até o valor de 16,00 mL min⁻¹. Para o Se (IV) o sinal de absorvância aumenta ligeiramente até o valor de 8,00 mL min⁻¹ e posteriormente mantém-se praticamente constante até o valor de 16,00 mL min⁻¹.

O comportamento do estudo da vazão da amostra pode ser explicado pela introdução de altas vazões de amostra no separador gás-líquido e com isso a concentração de NaBH₄ não é

suficiente para reduzir toda a amostra em seu respectivo hidreto, implicando em menores ou constantes valores de absorvâncias (VILARINHO, 2001). Portanto, a influência da vazão da amostra será fixada em 10,00; 8,00 e 8,00 mL min⁻¹ para As (III), Sb (III) e Se (IV) respectivamente nos estudos posteriores de adsorção.

5.2.7 Resumo das condições após as otimizações

De posse dos resultados obtidos nas otimizações realizadas anteriormente, são apresentadas na Tabela 10 os resultados obtidos para determinar As (III), Sb(III) e Se (IV).

Tabela 10: parâmetros otimizados para a determinação de As (III), Sb (III) e Se (IV)

Parâmetro	As (III)	Sb (III)	Se (IV)
Concentração do HCl (mol L ⁻¹)	7,0	5,0	8,0
Concentração do NaBH ₄ % (m/v)	0,6	0,4	0,3
Vazão do NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	1,5	2,0	1,5
Concentração da amostra (µg L ⁻¹)	20,0	20,0	20,0
Vazão da Amostra (mL min ⁻¹)	10,0	8,0	8,0
Vazão do HCl (mL min ⁻¹)	2,5	2,5	2,5

5.3 Experimentos de Adsorção

Para o estudo de adsorção foi utilizada a casca da banana tanto na forma de FBN quanto na forma FBM. O parâmetro pH outros como massa de adsorvente e tempo de remoção foram otimizados com soluções padrões. Esses parâmetros são importantes devido às características do bioadsorvente.

5.3.1 Estudo da influência do pH do meio

O pH inicial da solução é um fator determinante no processo de adsorção dos metais As, Sb e Se, uma vez que a casca de banana pode atuar adsorvendo cátions e ânions dependendo da carga elétrica de sua superfície. O pH determina o meio mais adequado para a adsorção de metal contra as propriedades do ácido-base de vários grupos funcionais sobre a superfícies do adsorvente (ARAÚJO et al., 2013). O estudo e o controle do pH inicial da solução podem ser suficientes para garantir diferentes porcentagens de adsorção para as espécies de arsênio, antimônio e selênio.

Com o objetivo de se determinar o pH da solução do metal onde ocorre a máxima adsorção pelo bioadsorvente, realizou-se o estudo pelo método da batelada.

Inicialmente ajustou-se o pH de 250,00 mL de água a 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 , através da adição de HNO₃ ou NaOH a 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, cada balão de 250,00 mL de água com pH ajustado foi dividido em 7 alíquotas de 25,00 ml, que se classificaram em três grupos, a saber: (I) Uma alíquota para compor a solução padrão; (II) Três alíquotas para compor as amostras de FBN; (III) Três alíquotas para compor as amostras de FBM. Posteriormente a cada alíquota foi adicionado solução dos metais (Sb, As e Se) formando assim soluções a 20 µg L⁻¹. A estas soluções, adicionaram -se 50,0 mg do bioadsorvente (FBN e FBM) e agitou-se em uma mesa agitadora a 250 rpm por um período de 1 hora. Após a agitação, estas soluções foram filtradas e levadas para a leitura no HG-AAS.

Para o cálculo da % de remoção, foi utilizada a equação (8) abaixo:

$$\% \text{ Remoção} = 100 - \left[\frac{\text{Abs.Obtida} \times 100}{\text{Abs.Padrão}} \right] \quad (8)$$

Sendo:

➤ *Abs. Obtida*: sinal analítico obtido após o ensaio de adsorção com o bioadsorvente;

- Abs. Padrão: sinal analítico obtido da solução sem a adição do bioissorvente.

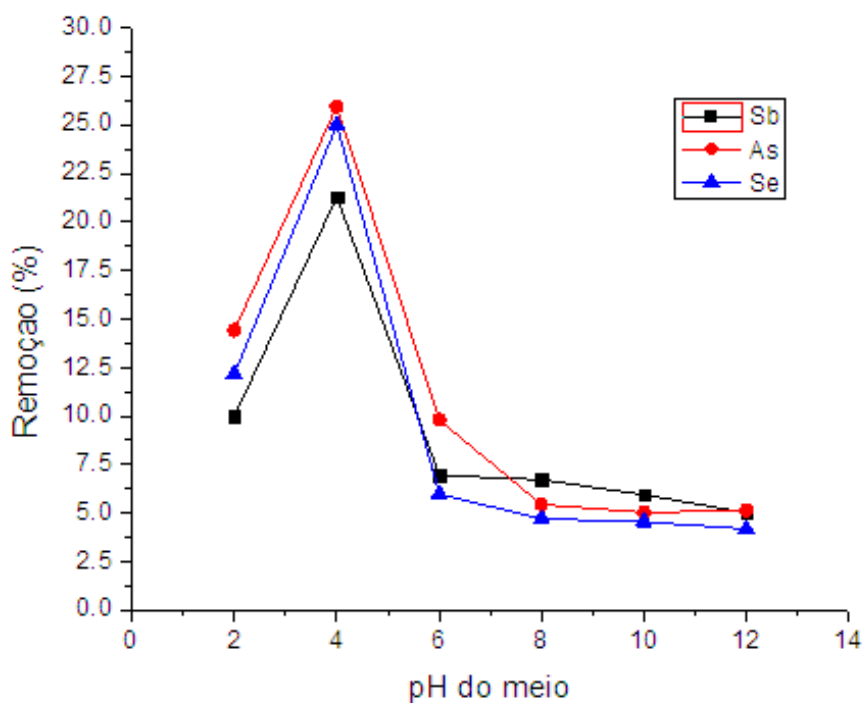
Para o estudo da influência do pH para o metais (As, Sb e Se) foram utilizadas as seguintes condições:

- Concentração do analito: $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$;
- Massa do bioissorvente (FBN e FBM): 50,00 mg;
- Tempo de agitação: 60 min.

Para a quantificação dos metais no HG-AAS, foram utilizadas as condições obtidas na tabela anterior (tabela 10).

As figuras 22 e 23 mostram estudo do pH para adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV) em FBN e FBM, respectivamente.

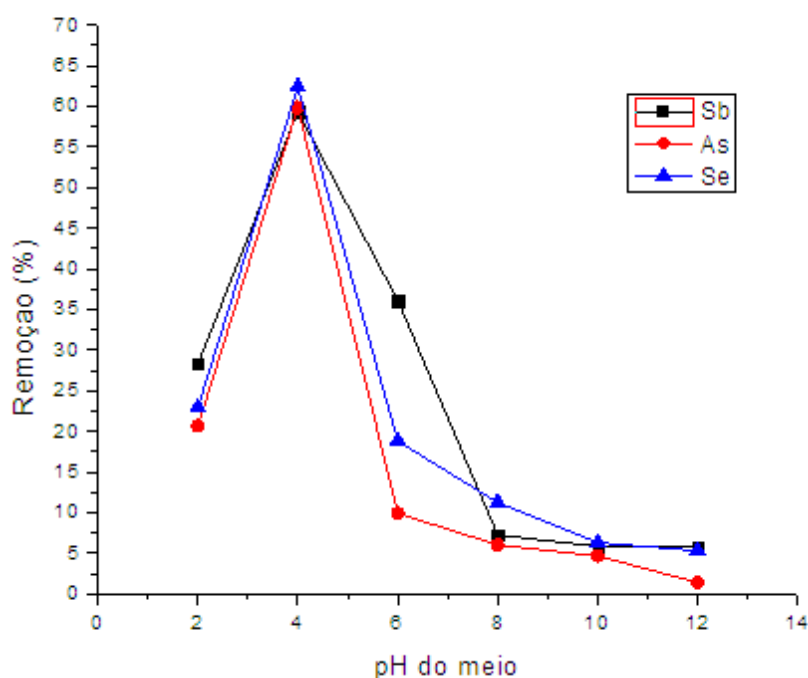
Figura 22: estudo do pH para adsorção de As(III), Sb (III) e Se (IV) em FBN



Observa-se pela figura 22, que a taxa de remoção para As (III) aumenta até pH = 4, onde a remoção é > 25,0% e cai bruscamente até pH = 8 e mantém-se praticamente constante até pH = 12. Já para o Sb (III) a taxa de remoção aumenta até pH = 4, onde a remoção é >20,0 % e cai bruscamente até pH=6 e mantém-se praticamente constante até pH = 12. Para o Se (IV) a remoção aumenta até pH= 4, onde a taxa de remoção é de 25,0 % e cai bruscamente até pH = 6 e mantém-se praticamente constante até pH =12. O fato de o pH ser igual a 4, onde a adsorção atinge o seu máximo, pode ser atribuído ao fato dos metais não se encontrarem na forma catiônica e sim na forma aniônica como oxoânions (AsO_2^- , SbO_2^- , SeO_3^{2-}) o que pode ser confirmado pelo estudo do PCZ.

Para FBM, obteve-se a figura 23.

Figura 23: estudo do pH para adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV) em FBM



Para o bioissorvente na forma de FBM, observa-se pela figura 23, que a taxa de remoção para As (III) atinge um máximo de adsorção a 60% em um pH = 4 e cai bruscamente até pH = 12, sendo que neste pH praticamente não há remoção de As (III). Já para Sb (III) a taxa de remoção atinge um valor acima de 60% em um pH =4, posteriormente cai até um pH = 8 e mantém-se praticamente constante até pH = 12. Para o Se (IV) a taxa máxima de adsorção ocorre em pH =4 onde atinge um valor em torno de 60%, posteriormente decai até um pH = 10 e mantém-se praticamente constante até pH = 12.

Pelo gráfico, observa-se que a taxa máxima de remoção para As (III), Sb (III) e Se (IV), ocorreu em um pH= 4, o que pode ser atribuído ao fato dos metais não se encontrarem na

forma catiônica e sim na forma aniônica como oxoânions (AsO_2^- , SbO_2^- , SeO_3^{2-}) o que pode ser confirmado pelo estudo do Ponto de Carga Zero que foi realizado e que demonstrou que em $\text{pH} < 5$, o bioadsorvente apresenta-se positivamente carregado e conseqüentemente irá adsorver espécies negativas, como os oxoânions dos metais em estudo.

Pode-se concluir que o processo de impregnação com tiosemicarbazida na preparação do material na forma de FBM melhora, significativamente, a capacidade de adsorção do material a ser utilizado no processo de adsorção do As (III), Sb (III) e Se (IV) isto se deve em função dos grupos funcionais conterem enxofre e nitrogênio que são bons sequestradores de metais a partir de solução aquosa (SASWATI et al., 2013). Além disso, o estudo de caracterização da casca de banana, através do emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstrou que o bioadsorvente na forma de FBM apresenta um maior número de poros, favorecendo o processo de adsorção.

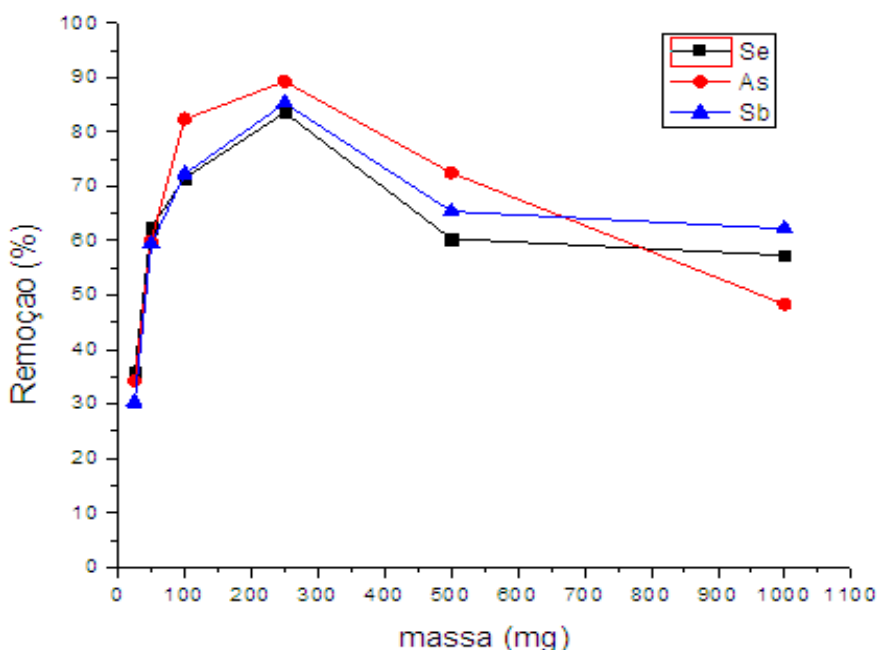
Para prosseguimento dos estudos, não será estudado o bioadsorvente na forma FBN, em função deste ter apresentado uma capacidade de adsorção muita baixa para As (III), Sb (III) e Se (IV).

5.3.2 – Estudo da influência da massa do adsorvente

O estudo da massa do bioadsorvente na adsorção é de grande importância, uma vez que está diretamente ligada quantitativamente a porcentagem de remoção adsorvida dos íons As (III), Sb (III) e Se (IV). Nesse sentido, foi realizado um estudo onde se variou a massa do bioadsorvente de 25 a 1000 mg para ser avaliada a massa onde ocorre a maior taxa de adsorção.

Inicialmente ajustou-se o pH da água ao valor igual a 4,0 através da adição de HNO_3 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em um volume de 1000,00 mL, posteriormente adicionou-se o analito de interesse formando uma solução a $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida esta solução foi dividida em alíquotas de 25 mL que constituíram a solução padrão e a amostra com FBM. Nas alíquotas com FBM dispersou-se 25; 50; 100; 250; 500 e 1000 mg do bioadsorvente e agitou-se em uma mesa agitadora a 250 rpm por um período de 1 hora. Após a agitação, estas soluções foram filtradas e levadas para a leitura no HG-AAS.

Figura 24 estudo da massa do adsorvente (FBM) para adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV)



Observa-se pela figura 24, que a taxa de remoção para As (III) aumenta até a massa de 250 mg onde a remoção é de 90%, posteriormente cai a medida que a massa do bioadsorvente aumenta, atingindo uma remoção de 48% quando a massa é de 1000 mg. Já para o Sb (III), a taxa de remoção atinge o valor máximo de 85% quando a massa é de 250 mg e posteriormente cai até a massa de 500 mg e mantém-se praticamente constante até a massa de 1000 mg onde a taxa de remoção é de pouco mais de 63%. Para o Se (IV) a taxa de remoção também aumenta até a massa de 250 mg onde a taxa de remoção atinge 80% e posteriormente cai até a massa de 500 mg e mantém-se praticamente constante até a massa de 1000 mg, onde a taxa de remoção é de pouco mais de 60%.

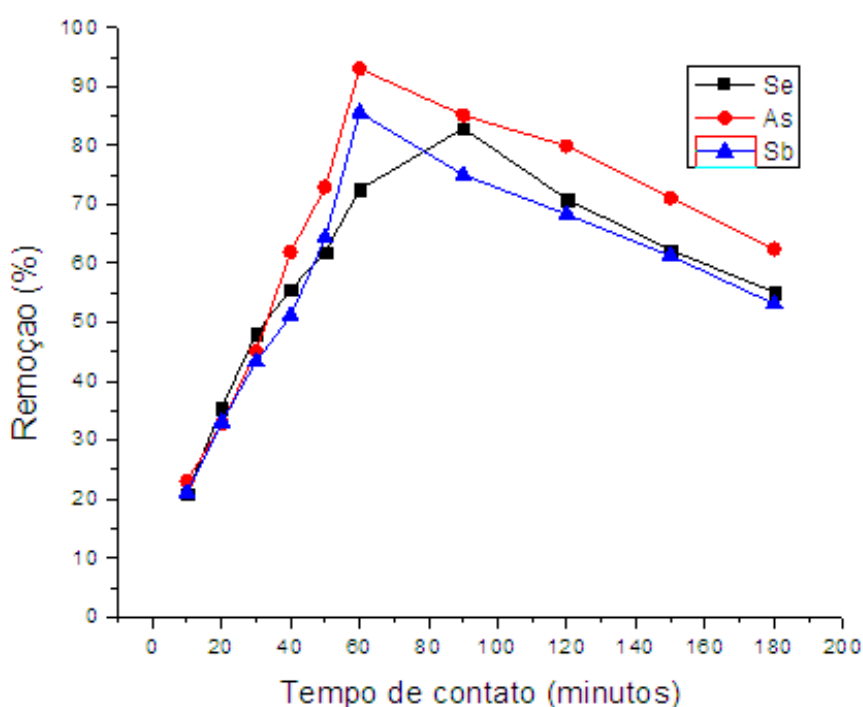
Pode-se concluir que para ambos os metais em estudo a taxa máxima de remoção é atingida quando a massa do bioadsorvente é de 250 mg e posteriormente decai até massa de 1000 mg, isto pode ser atribuído ao fato do sistema ter atingido o equilíbrio quando a massa é de 250 mg e posteriormente o aumento de massa no sistema começa a favorecer o processo de dessorção.

Para o estudo da influência do tempo de contato, será utilizada a massa de 250 mg para As (III), Sb (III) e Se (IV).

5.3.3 – Estudo da influência do tempo de contato do adsorvente com o analito

A quantidade de analito [As (III), Sb (III) e Se (IV)] que é retida pelo material poderá variar com o tempo, sendo que à medida que aumente o tempo de adsorção poderá correr adsorção e dessorção. Nesse sentido, foi avaliado o tempo ideal para a retenção do analito no adsorvente.

Figura 25: estudo da influência do tempo de contato do adsorvente FBM



Pela figura 25, observa-se que a taxa de remoção para As (III) aumenta até o tempo de contato de 60 minutos, onde a remoção é superior a 90%, posteriormente cai a intervalo de tempo superior a 60 minutos, atingindo uma taxa de remoção de aproximadamente 60% quando o tempo de contato é de 180 minutos. Já para o Sb (III) quando o tempo de contato é de 60 minutos a taxa de remoção atinge um máximo de 85%, posteriormente diminui a taxa de remoção em intervalos de tempo superior a 60 minutos, atingindo a menor taxa de remoção (50%), quando o tempo de contato é de 180 minutos. Para o Se (IV), observa-se que o tempo de contato igual a 90 minutos proporciona a maior taxa de remoção (80%) e posteriormente cai a menor taxa (55%) quando o tempo de contato é de 180 minutos.

Pode se concluir que a taxa máxima de remoção é atingida quando o tempo de contato é de 60, 60 e 90 minutos para As (III), Sb (III) e Se (IV) respectivamente e posteriormente decai

em intervalos superiores. Isto pode ser atribuído ao fato do sistema ter atingido o equilíbrio nos respectivos intervalos de tempo e posteriormente com o aumento de contato do sistema começa a favorecer o processo de dessorção, implicando em menores taxas de remoção.

Sendo assim, as condições de adsorção foram determinadas para os metais As (III), Sb (III) e Se (IV) e serão utilizadas para a construção das isotermas e posteriormente no estudo de aplicação em amostras reais.

5.3.4 – Isotermas de Adsorção

O procedimento de construção das isotermas de adsorção permite verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente (ALVES, 2013). O experimento foi feito adicionando 50,00 mg de FBM a 25,00mL de soluções de íons As (III), Sb (III) e Se (IV) em concentrações de 1,0 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros como pH= 4,0 e tempo de contato de 60 minutos, foram mantidos. Após a adição do biossorvente a solução, a amostra foi agitada e posteriormente filtrada e o sobrenadante foi analisado no HG-AAS em triplicata. A isoterma foi obtida lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato - C_e (mg L^{-1}), e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente - Q_e (mg g^{-1}). As figuras 26, 27 e 28 apresentam as isotermas obtidas para adsorção dos íons As (III), Sb (III) e Se (IV) respectivamente com o uso do biossorvente na forma de FBM.

Figura 26: isoterma de adsorção para As (III) com FBM

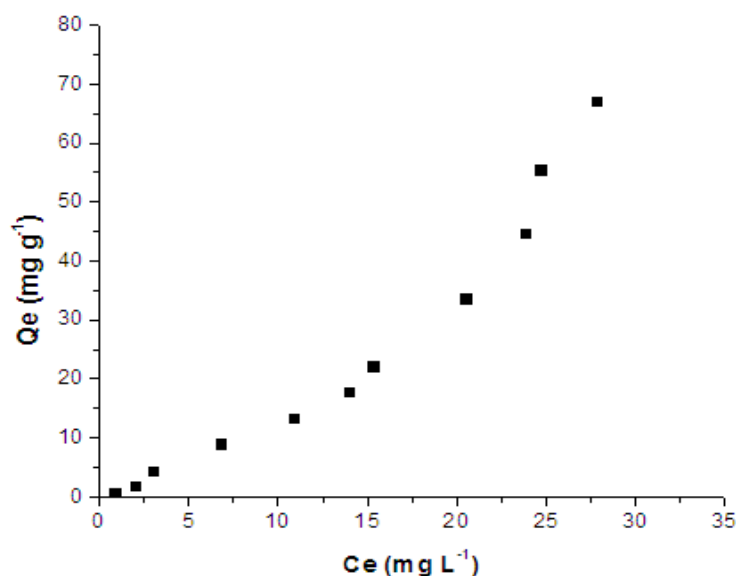


Figura 27: isoterma de adsorção para Sb (III) com FBM

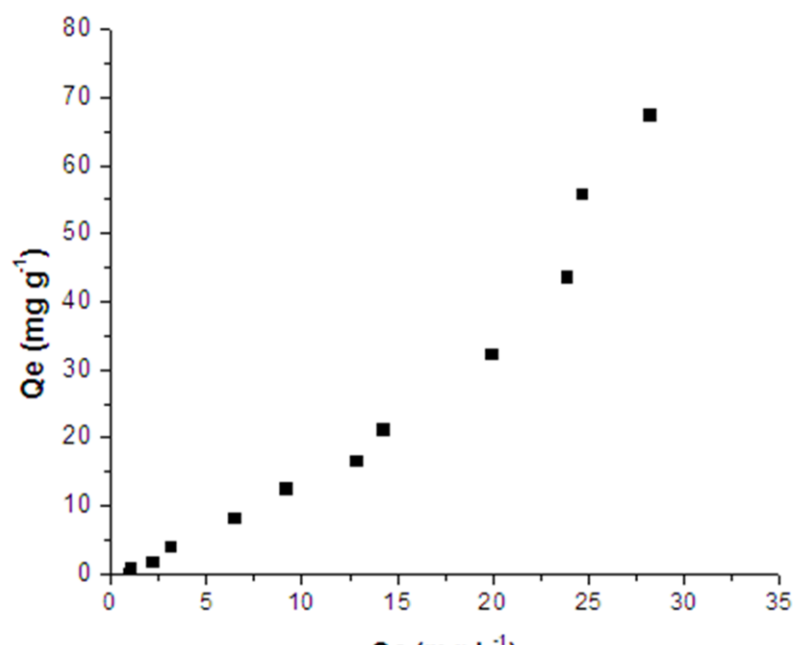
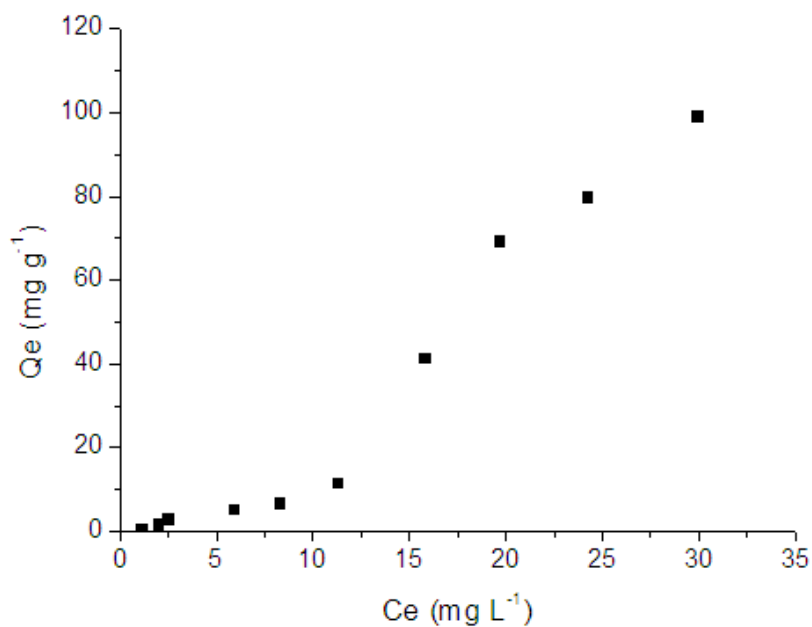


Figura 28: isoterma de adsorção para Se (IV) com FBM



O estudo da isoterma apresenta um gráfico do tipo “S”, para as figuras 27, 28 e 29. Com base nos gráficos acima e pela classificação segundo Giles *et al.* (1960), as isotermas de adsorção dos íons As (III), Sb (III) e Se (IV) pela farinha de casca de banana na forma de FBM pode ser identificada como uma isoterma do tipo S. Essa representação é côncava ao eixo da concentração seguida freqüentemente por um ponto de inflexão aparentando a forma de um “S”, e o tipo L ou de Langmuir concavidade para baixo, é mais comum e representa adsorção em monocamadas (ARAÚJO *et al.*, 2013).

É notável que à medida que se aumenta o número de moléculas, aumenta-se também a adsorção dos íons. Conseqüentemente houve uma associação entre as moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa (VERSIANI, 2008).

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, segundo os modelos de Freundlich e Langmuir.

Figura 29: isotermas de adsorção de As (III) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b).

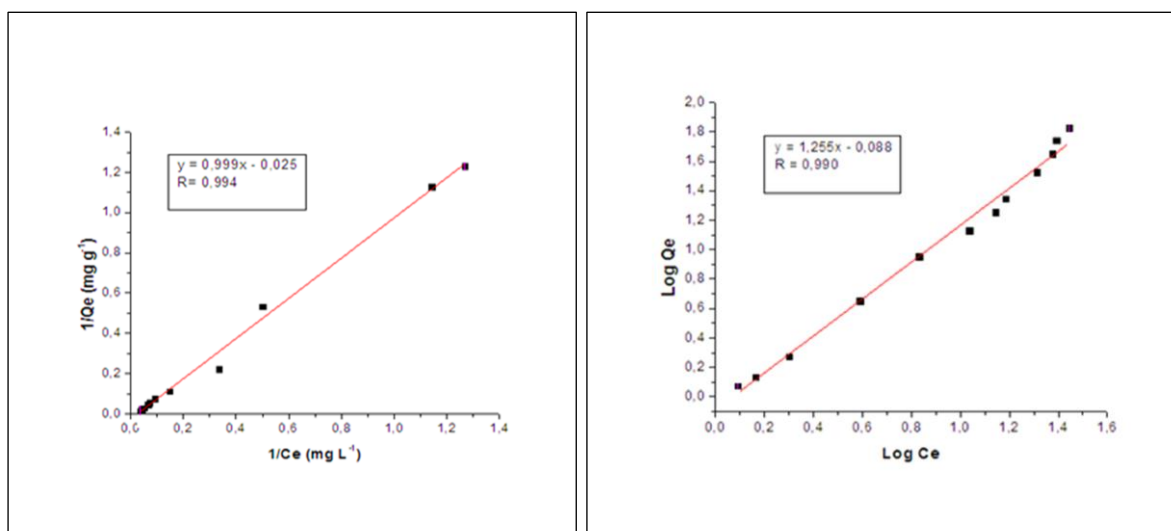


Figura 30: isotermas de adsorção de Sb (III) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b).

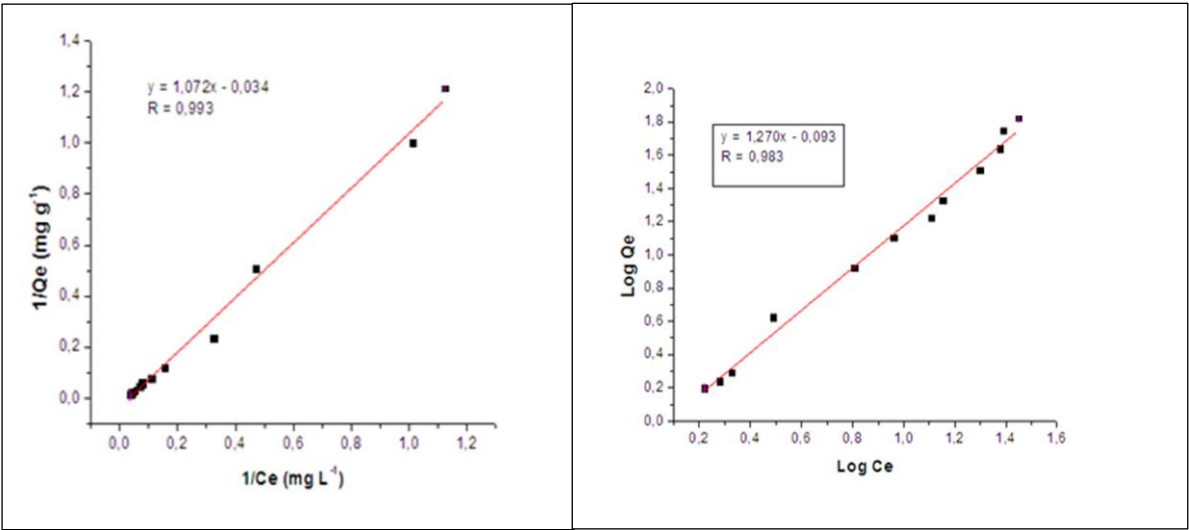
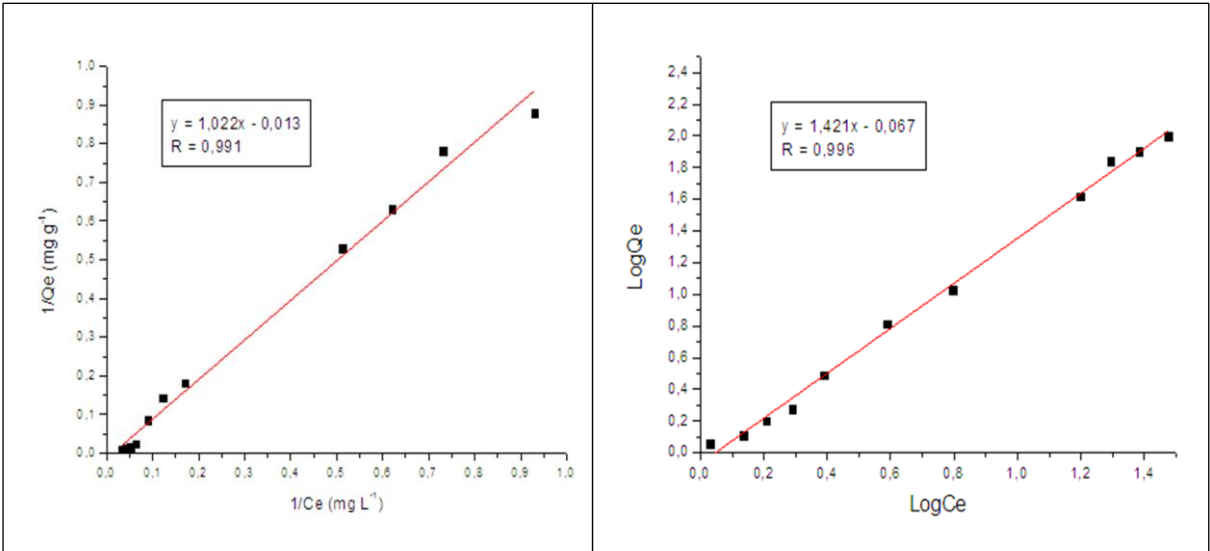


Figura 31: isotermas de adsorção de Se (IV) segundo Langmuir (a) e Freundlich (b).



Pelas figuras acima, observa-se que a adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV) sobre a FBM é bem descrita tanto pelo modelo de Langmuir quanto pelo modelo de Freundlich, haja vista que ambos os modelos apresentam elevados valores de coeficientes de correlação e são bem próximos. Este fato sugere que o processo de adsorção ocorre sobre uma superfície bastante homogênea, ou se já, os sítios apresentam energias adsorptivas iguais que pode ser atribuído ao processo de separação granulométrica realizada, onde se permitiu obter um material homogêneo.

5.4 Aplicação do método em amostras de interesse ambiental

As determinações de As (III), Sb (III) e Se (IV) em amostras de água do mar têm grande interesse ambiental, na qual o valor máximo permitido é de 10,0; 20,0 e 10,0 µg/L para As (III), Sb (III) e Se (IV), respectivamente.

Após a otimização do método descrito por esta dissertação, buscou aplicá-lo a amostras com alto teor salino.

Para o estudo da aplicação do método, a solução de água de mar sintética foi preparada segundo a composição da Tabela 11.

Tabela 11: formulação para água de mar sintética (para 1 L de solução)

Composição	Quantidade (gramas)
NaCl	28,0
MgCl ₂ . 6H ₂ O	5,5
MgSO ₄	3,4
CaCl ₂ . 2H ₂ O	2,0

Fonte: Ogura; Oguma, 1994

A solução de água de mar sintética, teve o seu pH ajustado a 4, apor meio da adição de HNO₃ a 0,1 mol/L. Posteriormente, esta solução foi dividida em quatro grupos: (I) água de mar sintética, constituindo o branco analítico; (II) água de mar sintética dopada com As (III) a 20, 40 e 60 µg/L; (III) água de mar sintética dopada com Sb (III) a 20, 40 e 60 µg/L; (IV) água de mar sintética dopada com Se (IV) a 20, 40 e 60 µg/L. Destas amostras de cada grupo, com exceção do branco, retirou-se uma alíquota para cada analito (As, Sb e Se) e concentração (20, 40 e 60 µg/L) para leitura como padrão, as demais alíquotas foram utilizadas como amostras de interesse e adicionou-se 50,00 mg de FBM agitou-se por 60

minutos em uma mesa agitadora a 250 rpm. Posteriormente estas alíquotas foram filtradas e levadas ao HG-AAS para leitura.

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos, por meio do método de adição do padrão.

Tabela 12: Eficiência da adsorção da FBM em amostra de água do mar

Analito de Interesse	Amostra de água de mar com o analito (padrão) (µg/L)	Sinal analítico para a Amostra de água dopada com o analito (Padrão) n=3	Sinal analítico obtido após a adição do biossorvente n=3	Remoção (%)
As (III)	20,00	0,9395	0,2983	68,25
	40,00	0,9781	0,2584	73,57
	60,00	0,9886	0,3749	62,08
Sb (III)	20,00	0,0748	0,0298	60,12
	40,00	0,1385	0,0472	65,89
	60,00	0,2223	0,1021	54,06
Se (IV)	20,00	0,4552	0,1927	57,67
	40,00	0,8706	0,3506	59,73
	60,00	1,0128	0,5156	49,09

Nota-se que os resultados das amostras de água de mar sintética utilizando o método de adição do padrão para a determinação de As (III), Sb (III) e Se (IV), foram satisfatórios em função dos altos valores de adsorção encontrados.

Observa-se que, para todos os metais, em maiores concentrações do analito ocorre uma diminuição da taxa de remoção do respectivo metal. Isto pode ser atribuído ao alto teor de sais dissolvidos na amostra, que acabam sendo adsorvidos pela FBM e influenciando diretamente na diminuição da taxa de adsorção dos íons em estudo.

Apesar de a adsorção ter sido realizada em um meio rico em íons dissolvidos (cátions e ânions), observa-se que o As (III) apresenta a maior taxa de remoção em relação aos outros metais.

Conclui-se que o método proposto pode ser aplicado a determinação de As (III), Sb (III) e Se (IV) em amostras de água de mar sintética.

6 - CONCLUSÕES

A otimização das variáveis do sistema de HG-AAS possibilitou obter o sinal analítico com sensibilidade suficiente para ser utilizado nos ensaios de adsorção.

Ao otimizar as variáveis do sistema de HG-AAS, houve a redução do consumo de materiais e reagentes devido à redução da concentração dos reagentes utilizados. Implicando em economia de despesas com materiais de bancada e principalmente com a redução na geração de resíduos.

A metodologia desenvolvida na preparação da FBN demonstrou-se adequada para que o bioissorvente mantivesse as suas propriedades de adsorção naturais.

O procedimento desenvolvido para a modificação química do bioissorvente FBM mostrou-se bastante adequada, pois através das análises de caracterização realizadas observou-se a manutenção das principais propriedades físicas e químicas do material na forma FBN e houve taxas de remoção superiores para a adsorção de As (III), Sb (III) e Se (IV) em relação ao bioissorvente não modificado.

O estudo do pH do meio para FBN e FBM possibilitou verificar em qual pH ocorreu a taxa máxima de adsorção dos metais, onde se verificou que o adsorvente na forma de FBN apresentou baixa capacidade adsorptiva em relação aos analitos de interesse. O estudo da influência da massa do adsorvente e do tempo de contato possibilitou aumentar a taxa de remoção em todos os metais estudados.

A análise das isotermas de adsorção, por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich sugere que ambos os modelos explicam o processo de adsorção devido à proximidade dos altos valores encontrados nas correlações lineares.

A aplicação do método desenvolvido em amostra de água de mar sintética possibilitou inferir que o bioissorvente na forma FBM apresentou boa eficiência na adsorção dos metais, o que permite inferir que este bioissorvente poderá ser utilizado em outros tipos de amostras de interesse ambiental.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. São Paulo: FNP. p. 378 – 386, 2012.

ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ÁLVAREZ, J. L. A. Comercialización futura del banano y otras frutas tropicales latino americanas en Europa. **Boletín ICE Económico**. n. 2420, p. 1881-1883, 1994.

ALVES, E. J. Principais cultivares de banana no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 12, n. 3, p. 45-61, 1990.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, **Biochemical Engineering Journal**, 2007.

ANADÃO, P. **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila**. 1ª ed., São Paulo: Artliber, 2012.

ANDREAE, M. O. Determination of arsenic species in natural-waters. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 820-823, 1977.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**. v. 47, p. 185–190, 2004.

ARAÚJO, C. S. T., **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleifera Lam.** 2009. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ARAÚJO, C. S. T. et al. **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches, Chapter 10, Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using Moringa oleifera Seeds as Biosorbent**. Intech, October 2, 2013.

ARIEF, V. O.; et al. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. **Clean**. v. 36, n. 12, p. 937 – 962, 2008.

BABBITT, H. E. ; DOLAND, J. J., CLEASBY, J. L. **Abastecimento de água**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 592 p., 1976.

BAILEY S. E. et. al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621p.

- BAKRY, F.; et al. Les bananiers. Amelioration des plantes tropicales, **CIRAD-ORSTOM**, p. 109 – 139, 1997.
- BALBACH, A.; BOARIM, D. S. F. **As frutas na medicina natural**. São Paulo: Vida Plena, 1992.
- BALUJA, S. C.; GONZALEZ, P., A. Application of hydride generation to atomic-absorption spectrometric analysis of wines and beverages: A review. **Talanta**, v. 39, p.329-339, 1992.
- BARRA, M. C.; et al. Especificação de arsênio - uma revisão. **Química Nova**, v. 1, p. 58-70. 2000.
- BARDIYA, N.; SOMAYAJI, K. Biomethanation of banana peel and pineapple waste. **Bioresource Technology**. v. 58, p. 73–76, 1996.
- BONIOLO, M. R. **Biossorção de Urânio nas cascas de Banana**.2008.121 f. Dissertação ao (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- BRAMAN, R. S.; FOREBACK, C. C. Methylated forms of arsenic in environment.**Science**.v. 182, p.1247, 1973.
- BROWN, L. R. et al. **Estado do Mundo -2001**. Salvador: UMA editora, 277p., 2000.
- BUDZIAK, C. R., MAIA, C. M. B. F., MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**: São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.
- CALDENTY, P. Sistema agroalimentario y enclaves bananeros en América Central.**Revista de Estudios Agro-Sociales**:Madri, n. 164, p. 141-161, 1993.
- CASTRO, F.A. **Banana Chips**. Fortaleza: NUTEC, Stylus 1985.
- CEPA, Instituto. **Perspectivas para a Agricultura Familiar. Horizonte 2010**. Secretaria de Estado do desenvolvimento Rural e da Agricultura, Maio, 2004.
- CHATJIGAKIS, K.; et al. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. **Carbohydrate. Polymers**.v. 37, p. 395–408, 1998.
- CHOU, C. H. S. J.; DE ROSA, C. T. Case studies – Arsenic. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**.v. 206, p. 381-386, 2003.
- CRYSTIAN, G. R., et al. Use of Rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 166, p. 383-388, 2009.

COELHO, T. L., **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CORTI, G. C.; et al. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**: São Carlos, SP, v. 14, 5, p.313-317, 2004.

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

CRUZ, M. A. R. F. da. **Utilização da Casca de Banana como Biossorvente**. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

DEDINA, J.; RUBESKA, I. Hydride atomization in a cool hydrogen – oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 35, p.119-128, 1980.

DEDINA, J.; SALEV, D. L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. **Wiley**, Chichester, 1995.

DROGUETT, S. E. **Elementos de Catalisis Heterogenea**. 1983, Monografia – Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1983.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/Abertura.htm> 1
e <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaRondonia/importancia.htm>. Acesso: 20 de Abril de 2014.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Statistic Series 52. Yearbook Production. Agriculture Rome: Italy, v. 117, p.254, 2012.

FÉRIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por adsorção-flotação FAD**. 176f. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia), – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre, 2001.

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

FIORAVANÇO, J. C. Mercado mundial da Banana: produção, comércio e participação brasileira. **Informações Econômicas**, v. 33, n.10, p. 15-27, 2003.

FUCHS, A. M. S.; FRANÇA, M. N.; PINHEIRO, M, S. de F. **Guia Para Normalização de Publicações Técnico – Científicas**. Uberlândia: EDUFU, 2013, 285 p.

GARCIA, M. A.; et al. Sb(III) and Sb(V) separation and analytical speciation by a continuous tandem on-line separation device in connection with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 353, p.128-132, 1995.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. **London: Butterworth**, v. 135, p. 47, 1970.

GLAGLIANOME, S., BASTOS, C. R. A. **Aspectos físicos e químicos da poluição das águas**. In: Recuperação da Qualidade das águas. São Paulo: CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 17 p., 1988.

GODDEN, R. G.; THOMERSON, D. R. Generation of Covalent Hydrides in Atomic Adsorption Spectroscopy – A Review. **Analyst**, v. 105, p. 1137 -1156, 1980.

GONDIM, J.; et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GONG, R., et al. Enhanced Malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**. v. B137, p. 865-870, 2006.

GONG, R., et al. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments**. v. 73, p. 332-337, 2007.

GOPI, D.; et. al. Novel banana peel pectin mediated green route for the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their spectral characterization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 118, p. 589-597, 2014.

GREGÓRIO, M. A. **Especiação e Determinação de Arsênio e Selênio em Amostras de Águas Naturais por Fluorescência de Raios X dispersiva em energia**. 2001. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GUNASEELAN, V., N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p 389–399, 2004.

GUPTA, V. K., ALI, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of cooper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**. v. 18, p. 131-140, 2000.

HIGSON, S. **Química Analítica**. McGraw-Hill, São Paulo, 2009.

HILL, S. J. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and is Applications. **Blackwell Publishing**: Oxford, 2007.

HOLAK, W. Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, v.41, n. 12, p.1712-1713, 1969.

HUNG, D.Q., NEKRASSOVA, O., COMPTON, R.G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review. **Talanta**, v.64, p. 269–277, 2004.

INIBAP (International Network For The Improvement Of Banana And Plantain). **Net Working Banana and Plantain: INIBAP AnnualReport 2001**. Montpellier, France, 2002.

JACANGELO, J.G.; CHELLAM, S.; TRUSSELL, R.R. The membrane treatment. **Civil Engineering**, v. 68, p. 42-45, 1998.

JACQUES, R. A.; et al. Yellow passion –fruit shell as biosorbent to remove Cr (III) and Pb (II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p. 193-198, 2007.

JUNIOR, A. G. **Determinação de Selênio em Água Subterrânea Utilizando a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafita (GFAAS) e Geração de Hidretos (HGAAS)**. 2008.131f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, **ElectrochimicaActa**, v. 45, p. 2575 -2594, 2000.

KALAVATHY, M.H.; et al. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**.v. 292, p.354-362, 2005.

KAPPOR, A.; VIRARACHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *aspergillusniger*.**Bioresource Technology**, v.61, p. 221-227, 1997.

LAJUNEM, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. Royal Society of Chemistry: London, 1992.

LAKOTA, V. N.; et al. Determination of arsenic, mercury and selenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal Analytical Chemistry**,v. 54: 251, 1999.

LEE, J.D.; et al. Effect of coagulation on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment, **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 3780-3788, 2000.

LI, N., et al. Determination of As(III) and As(V) in water samples by flow “injection online sorption preconcentration coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **MicrochimicaActa**, v. 165, p. 135-141, 2009.

LOPES, W. A. Esquemas para Interpretação de Espectros na Região do infravermelho.São Paulo: **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LU, C. Y., et al.Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry using a polytetrafluoroethylene fiber-packed

microcolumn for determination of Se(IV) in natural water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 277-281, 2004.

MACEDO, J. A. B. de. **Águas & Águas**. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2007.

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

MARTINELLI, F.L.; et al. **Alterações histológicas e de conteúdo mineral na area de correção de fenda alveolar por distração Osteogênica – in vivo**. Revista Odontologia Ciência, 21,52, 2006.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através da precipitação química e eletrocoagulação**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

MELO, A. S. Q. **Métodos Analíticos para Avaliação e controle de Vanádio e Cobre em água de Mar e Efluentes de Refinaria de Petróleo**. 2003.156 f. Tese (Doutor em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

MEMON, J. R.; et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p 260 – 265, 2008.

MENEZES, H. A. **Estudo das Adsorções Específicas de Arsênio e Ácido Húmico em Superfícies de Pt Policristalina e Filme Fino**. 2010.88f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2010.

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents A critical review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, p. 1-53, 2007.

MOREIRA, M. B. **Determinação de selênio em peixes do rio Madeira por voltametria de redissolução catódica**. 1994.120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 1994.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, **Carbon**. v. 42: p. 83-94, 2004.

NARIMOTO, K., M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição do lodo de esgoto**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São paulo, São Carlos, 2006.

NASCENTES, C. C.; et al. Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. **Journal of Environmental Monitoring**, v.2, p. 97-109, 2000.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringaoleifera*. **WaterResearch**.v. 29, p. 703 -710, 1995.

NERI, T. de S. **Desenvolvimento de um Método para Determinação de Sb (III) e Sb Total em Amostra de Interesse Ambiental com Chama Utilizando Geração de Hidretos acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014.99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

OGURA, H.; OGUMA, K. Determination of molybdenum and vanadium in seawater by íon-exchange preconcentration – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **MicrochemicalJournal**.v . 49, n .2, p. 220-225, 1994.

OLIVEIRA, R. C. de. **Biossorção de terras-raras por Sargassumsp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas**. 2011.190 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2011.

ONWUKA, C. F. I., ADETILOYE, P. O., AFOLAMI, C. A. Use of household wastes and crop residues in small ruminant feeding in Nigeria.**Small Ruminant Research**. v. 24, p. 233–237, 1997.

PAIVA, J. M. F. de. **Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignocelulósicas reforçadas com Vibras Vegetais**.2001. 266 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAIVA, J. M. F.; et al. Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. **Polymer – Plastics Tecnologyand Engineering**. v. 43, n. 4, p. 1187-1211, 2004.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI E.; Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. n.2, p. 170 -176, 2000.

PARK, D. et al. Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. **Environmental and Science Technology**.v. 38, p. 4860-4864, 2004.

PAVAN, F. A., et al. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. v. B137, p. 527-533, 2006.

PENA, Y. P., et al. Selective determination of antimony (III) and antimony (V) in blood serum and urine by hydride generation and atomic absorption spectrometry. **Journal Brazilian Chemistry Society**. v. 1, p.72, 1990.

PEREIRA, M. G. **Materiais adsorventes para pré-concentração de cádmio e chumbo em sistema de fluxo**. 2003. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química Analítica - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Trend in preconcentration procedures for metal

determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**. v. 141, p. 115-131, 2003.

PERRIER, X. et al. Multidiciplinary perspectives on banana (*Musa spp.*) domestication. Proceedings of the National Academy of Sciences of USA, **Washington**, v. 108, n. 28, p. 1311 -1318, 2011.

POHL, P. **Hydride** generation – recent advances in atomic emission spectrometry. **Trends Analytical Chemistry**. v. 23, p. 87-101, 2004.

POHL, P.; et al. Optical emission spectrometric determination of arsenic and antimony by continuous flow chemical hydride generation and a miniaturized microwave microstrip argon plasma operated inside a capillary channel in a sapphire wafer. **Spectrochim. Acta B**. v. 62,p. 444-453, 2007.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PRETORIUS, L.; et al. Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony in water by an inductively coupled plasma hydride method. **Freseniuns Journal Analytical Chemistry**. v. 342, p. 391-393, 1992.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorption removal of chorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 138, p. 116 -124, 2006.

RATH, S., et al. Antimoniais empregados no tratamento da leishmaniose: estado da arte. **Química Nova**, v. 26, p. 550-555, 2003.

REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RIBEIRO, F. B. **Tratamento de Água Micropoluentes selênio**, 2002. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/informativos/index.php>> .Acesso em 20 jun. 2014.

ROBINSON, J. C. **Distribution and importance; taxonomic classification cultivars and breeding**. In: J. C. Robinson (Ed.), *Banana and plantains*. Wallingford: CAB International, p. 1–33, 1996.

ROJAS, I.; et al. Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. v. 376, p. 110-117, 2003.

ROSSO, S. R. **Aproveitamento do Resíduo da Agroindústria da Banana: Caracterização Química e Levantamento de Parâmetros Termodinâmicos**. 2009.164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ROYCHOWDHURY, T.; et al. Arsenic and other heavy metals in soils from an arsenic-affected area of West Bengal. **Chemosphere**.v.49, p.605-618, 2002.

RUBIO, J.; SCHENEIDER, I. A. H. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (XIX Prêmio Jovem Cientista), 2003.

SADEGUI, M.; ENFERADI, M. Produvtions of Sb for the study of environmental pollution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 287, p. 585-589, 2010.

SASWATI, R D; et al. Mixed-ligand nickel(II) thiosemicarbazone complexes: Synthesis, characterization and biological evaluation. **Polyhedron**.v. 50, p.354–363, 2013.

SCHAUMLÖFFEL, D.; NEIDHART, B. A FIA-system for As (III)/As (V)- determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**.v .354, p.866- 869, 1996.

SELENIUM. In: LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 88. Ed. Boca Raton:CRC, 2007/2008. P. 32-33.

SHARMA, K.V., SOHN, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation.**Environment International**. v. 35, p.743-759, 2009.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2003, 816.p

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema SEM-EDX. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**. ITAL, v. 22, n. 1, 2010.

SOUSA, F. W., et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SPRINGWAY. **Contaminantes**.Disponível em: <<http://www.springway.com.br/asau/cont/cont-f.html>>. Acesso em 15 de março de 2013.

STOVER, R. H., SIMMONDS, N. W. **Classification of banana cultivars**. In: R. H. Stover & N. W. Simmonds (Eds.), Bananas. 3 ed..New York: wiley, p. 97–103, 1987.

SUPER INTERESSANTE. **Morte Mineral – Veneno Natural**. Revista Super Interessante, n. 174, Março de 2002.

SUN, H. W.; et al. Simultaneous determination of trace arsenic (III), antimony (III), total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry.**Analytica Chimica Acta**, v. 505, p. 255-261, 2004.

TAKASE, I.; et al. Geração Química de Vapor em Espectrometria Atômica.**Química Nova**. v. 25, p.1132-1144, 2002.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. A. Sensitive method for cadmium determination using an On-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Science**. v. 20, p. 961-966, 2004.

TEWARI, H. K.; MARWAHA, S. S.; RUPAL, K. Ethanol from bananas peels. **Agricultural Wastes**. v. 16, n.2, p.135-146, 1986.

VAGLETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VILARINHO, A. L. **Pré-Concentração e Determinação de Antimônio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto Utilizando Sistema em Fluxo**. 2003. 151f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**. v. 59, p. 203-216, 2001.

ZHANG, P., et al. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers**. v. 59, p. 443-458, 2005.

WEDEPOHL, L.M.; YUEN, H.; IRWIN G. Frequency Dependent Transformation Matrices for Untransposed Transmission Lines Using Newton-Rapson Method. **IEEE Transactions on Power Systems**, v. 11, p. 1538-1544, 1996.

WETZ, B. M. **Sperling, Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd ed., Wiley –VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

WINGENFELDER, U., et al. Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. **Environmental Science Technology**. v. 39, p. 4606-4613, 2005.

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

YANG, L. et al. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2005, 44, 6804.

YANG, X. J.; FANE, A. G.; MACNAUGHTON, S. Removal and recovery of heavy metals from wastewater by supported liquid membranes. **Water Science Technology**. v. 43, p. 341 - 348, 2001.

YIN, C. Y.; et al. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**. v. 52, p. 403 - 415, 2006.