

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

WEIDA RODRIGUES SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO DE PRÉ –
CONCENTRAÇÃO DE Cr (III) EM FASE SÓLIDA EMPREGANDO PONTEIRAS
DESCARTÁVEIS EM MATRIZES AQUOSAS**

UBERLÂNDIA-MG

MAIO/2019

WEIDA RODRIGUES SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO DE PRÉ –
CONCENTRAÇÃO DE Cr (III) EM FASE SÓLIDA EMPREGANDO PONTEIRAS
DESCARTÁVEIS EM MATRIZES AQUOSAS**

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

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Área de Concentração: Química Analítica

UBERLÂNDIA-MG

MAIO/2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2019	<p>Silva, Weida Rodrigues, 1989- Desenvolvimento de procedimento analítico de pré- concentração de Cr(III) em fase sólida empregando ponteiras descartáveis em matrizes aquosas [recurso eletrônico] / Weida Rodrigues Silva. - 2019.</p> <p>Orientadora: Nivia Maria Melo Coelho. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2063 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Coelho, Nivia Maria Melo, 1966-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p>	CDU: 54
--------------	--	---------

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 303, PPQUI				
Data:	Trinta e um de maio de dois mil e dezenove	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:15
Matrícula do Discente:	11712QMI012				
Nome do Discente:	Weida Rodrigues Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de procedimento analítico de pré-concentração de Cr(III) em fase sólida empregando ponteiras descartáveis em matrizes aquosas				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Espectroanalítica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Biorremediação química.				

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Lucienne Lobato Romanielo, FEQUI/UFU; Hélen Cristine de Rezende, da Universidade Federal de Goiás e Nívia Maria Melo Coelho, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dr(a). Nívia Maria Melo Coelho, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Nívia Maria Melo Coelho**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/07/2019, às 16:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucienne Lobato Romanielo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/07/2019, às 12:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hélen Cristine de Rezende, Usuário Externo**, em 03/07/2019, às 06:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1357284** e o código CRC **B6FDF002**.

AGRADECIMENTOS

Tenho aqui a oportunidade de expressar a minha gratidão.

A Deus pela minha vida cheia de amor e saúde, por cuidar de mim e das pessoas que amo.

Aos meus familiares, que me criaram e cuidaram de mim em todas as fases da minha vida: vó Joana Paula, pai Florisbelo, tia Flora e pai Sebastião, me ensinaram que a vida não é fácil, mas que juntos somos capazes de ir além. Sem o amor de vocês, nada disso seria possível! Amo vocês!

À minha orientadora Profa. Dra. Nívia M. M. Coelho por sutilmente me mostrar que o foco nos traz paz, pela dedicação, profissionalismo, paciência, serenidade e amizade! Muito obrigada!

À um colega, que hoje se tornou um amigo muito especial, Bruno Elias, obrigada por me mostrar que sou muito mais do que uma pesquisa científica! E por me ajudar a trilhar esse caminho tão cheio de altos e baixos! Te deixarei orgulhoso!

À família de Uberlândia por me acolher na estadia e se tornarem ainda mais especiais na minha vida Pri, Glaysione e Manoel, muito obrigada!

Ao meu amigo Geandre, pela delicadeza única, pelo cuidado e por fazer parte do DL – 108!

Às amigas especiais que esse laboratório me presenteou Thais (Nega) e Dani, foi amizade à primeira vista! Estaremos sempre perto! Dani obrigada pelas ponteiras descartáveis e por compartilhar tudo que sabia!

À minha companheira dos altos e baixos, que entende o vai e vem dos resultados, Aline, dividir tudo com você me ajudou a não surtar!

À Josi, que chegou agora na minha vida, mas tem um lugar tão especial, parece que já somos próximas há muitos anos! Mais um presente que a UFU me deu!

Aos meus colegas de laboratório que conheci no LEA, mas que agora é GRISA (Grupo de Instrumentação e Separações Analíticas): Guilherme, Gabriel, Natália, Diandra, Giuliana, Prof. Alex, Prof. Sidinei, Prof^a Vanessa, Prof. João. Nos divertimos muito no 19º ENQA e na próxima edição estaremos uniformizados!

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e disporem gentilmente a avaliar este trabalho! Obrigada pelas contribuições.

Ao Instituto de Química – UFU, pelo apoio, pelas análises no laboratório de Multiusuários.

Ao irmão que a vida me deu Ravy, por estar presente em todas as fases da minha vida, ter alguém que me entende assim é um privilégio! E agora também ganhei uma cunhada, Gabi, obrigada por ser tão parceira!

À uma mãe que a vida me deu, Verinha, obrigada por cuidar de mim mesmo que de longe e sempre me inspirar.

Aos meus amigos, companheiros de trabalho, Malvis e Isra, vocês partilham dos mesmos sonhos que eu em relação a educação (#poramorascausasperdidas). Obrigada pelo apoio de sempre e por serem meus “velhos” amigos!

À Milena, por sempre acreditar no meu potencial.

Ao Diego, por se dar ao trabalho de perguntar “como está seu mestrado?” e não prestar atenção na minha resposta.

Ao meu amigo Nili por ouvir meus medos e sonhos!

Ao parceiro de torresmo e cerveja Murilo.

Ao Renato “Poranga” por mentir que o mestrado era tranquilo.

A todos que de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho! Minha mais sincera gratidão!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Gratidão!

Gratidão!

“Em tempos em que quase ninguém se olha nos olhos, em que a maioria das pessoas pouco se interessa pelo que não lhe diz respeito, só mesmo agradecendo àqueles que percebem nossas descrenças, indecisões, suspeitas, tudo o que nos paralisa, e gastam um pouco da sua energia conosco, insistindo”.

Martha Medeiros, *Doidas e Santas*. Porto Alegre: L&PM, 2008.

RESUMO

A técnica de extração em fase sólida (SPE) é largamente empregada nas etapas de extração e pré-concentração dos mais variados analitos, podendo também ser aplicada na remoção de metais pesados. A SPE pode ser adaptada para o uso de ponteiros descartáveis, denominado disposable pipette extraction - DPX. Nesse estudo, foi desenvolvido um procedimento para pré-concentração de Cr (III), utilizando película prateada do café como fase sólida, empregando ponteiros descartáveis – DPX, e determinação por espectrometria de absorção atômica em chama, F AAS. Inicialmente, ensaios preliminares de adsorção foram realizados para selecionar o melhor tratamento da fase sólida a ser empregada, a película prateada *in natura*, tratada com HCl, tratada com NaOH e tratada com hexano. Em seguida, técnicas de caracterização como espectrometria de infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva foram empregadas na avaliação físico-química da película prateada do café *in natura*. Posteriormente, o estudo cinético do processo de adsorção do Cr (III) pela película prateada de café mostrou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 10 minutos, com remoção de até 50% do íon metálico, utilizando uma massa de fase sólida de 25 mg. Os dados experimentais foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para estudar o mecanismo de adsorção, os dados experimentais foram aplicados aos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich. Para a pré-concentração do Cr (III) utilizando a DPX, as etapas empregadas como condicionamento da fase extratora, aspiração da amostra, aspiração de ar, dispensar a amostra e eluição, foram otimizadas para estabelecer a melhor condição de equilíbrio. Assim, 1 mL de água deionizada para condicionamento, 4 mL de solução padrão de Cr (III), 25 mg de fase sólida, 2 ciclos de extração, 200 µL de HCl em 1 ciclo de eluição foram as condições otimizadas. Sobre as condições otimizadas, a curva de calibração na faixa de 0,02 – 1,00 mg L⁻¹. Os limites de detecção e quantificação alcançados foram 0,0062 e 0,0207 mg L⁻¹ respectivamente, obtendo um fator de enriquecimento de 11 e o valor correspondente ao desvio padrão relativo (D.P.R.) para 10 replicatas foram menores que 5%. A exatidão do método foi testada utilizando material certificado. Valores de recuperação foram obtidos entre 103 a 104% para amostras fortificadas. O método foi aplicado satisfatoriamente para a determinação de Cr (III) em amostras de água. O estudo efetuado demonstrou a viabilidade do uso da película de café *in natura* para a extração e pré-concentração do Cr (III).

Palavras – chaves: cromo, extração em fase sólida, película prateada de café, DPX.

ABSTRACT

The solid phase extraction technique (SPE) is widely used in the extraction and preconcentration stages of the most analytical species and it can also be applied in the removal of heavy metals. The SPE can be adapted for the use of disposable tips, known as DPX (disposable pipette extraction) method. In this study, a procedure was developed for preconcentration of Cr (III), using a bark of coffee as adsorbent and DPX and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Preliminary tests were performed to choose the treatment of adsorbent (*in natura*, HCl, NaOH and hexane). Infrared spectrometry, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, and dispersive energy spectroscopy techniques were used to characterize the adsorbent material. The kinetic study of the adsorption process of Cr (III) by the adsorbent showed that the adsorption equilibrium was reached in 10 minutes, with removal of up to 50% using 25 mg of adsorbent. The kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order were used to evaluate experimental data. Langmuir, and Freundlich models were used to understand the adsorption mechanism. For the preconcentration of Cr (III) by DPX, the steps such as conditioning the extractive phase, sample aspiration, air aspiration, sample dispensing and elution were optimized to establish the best equilibrium condition. Thus, 1 mL of deionized water for conditioning, 4 mL of solution, 25 mg of solid phase, 2 cycles of extraction, 200 μL of HCl in 1 elution cycle were the optimized conditions. The study showed the viability of the use of the bark of *in natura* coffee for Cr (III) extraction and preconcentration. On optimized conditions, the calibration curve was linear in the range of 0.02 - 1.00 mg L^{-1} . The limits of detection and quantification achieved were 0.0062 and 0.0207 mg L^{-1} respectively, obtaining an enrichment factor of 11 and the value corresponding to the relative standard deviation (D.P.R.) for 10 replicates were below 5%. The accuracy of the method was tested using certified material. Recovery values were obtained between 103 to 104% for fortified samples. The method was applied satisfactorily for the determination of Cr (III) in water samples. The study showed the feasibility of using the *in natura* coffee film for Cr (III) extraction and preconcentration.

Keywords: chromium, SPE, bark of coffee, DPX.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Ilustração do sistema DPX manual.....	21
FIGURA 2 - Etapas de extração na DPX.....	22
FIGURA 3 - Distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH do meio.....	25
FIGURA 4 - Distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH do meio.	25
FIGURA 5 - Modelos possíveis de isotermas de adsorção.....	29
FIGURA 6 - Classificação das isotermas de adsorção.....	29
FIGURA 7 - (A) Esquema do fruto do café. (B) Fruto em diferentes estágios de maturação, (C) corte transversal do fruto com a casca removida, (D) grão com mucilagem, (E, F) grãos após secagem com o pergaminho e (G) grão cru com a película prateada	35
FIGURA 8 - Esquema representativo dos resíduos gerados em cada etapa do processamento do café. Destaque para a película prateada.....	37
FIGURA 9 - Película prateada do café coletada para estudo.....	38
FIGURA 10 - Fluxograma dos ensaios realizados na etapa de estudo da adsorção.....	42
FIGURA 11 - Ponteira preparada para o uso.....	46
FIGURA 12 - Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; 15 mL de solução 1 mg L ⁻¹	50
FIGURA 13 - Ajuste modelo cinético pseudo – segunda ordem.....	51
FIGURA 14 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do Cr ³⁺ pela película prateada do café (material <i>in natura</i>). Comparação dos dados experimentais e os valores calculados nos métodos de Langmuir e Freundlich.....	52
FIGURA 15 - Espectro de Infravermelho Médio obtido para a película prateada do café <i>in natura</i>	54
FIGURA 16 - Espectro FTIR comparativo para a película prateada do café <i>in natura</i> e após a adsorção de Cr (III).....	55
FIGURA 17 - Imagens obtidas no MEV da película prateada do café <i>in natura</i> . Magnificações: (A) 100x (B) 1000x (C) 5000x (D) 10000x.....	56
Figura 18 - Imagens obtidas no MEV da película prateada do café <i>in natura</i> com cromo	

adsorvido. Magnificações: (E) 100x (F) 1000x (G) 5000x (H) 10000x.....	57
FIGURA 19 - Regiões escolhidas na película prateada de café <i>in natura</i> , para determinação de elementos químicos presentes.....	58
FIGURA 20- Mapa dos elementos químicos presentes na película de café <i>in natura</i> , região espectro 6.....	58
FIGURA 21 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café <i>in natura</i> , região espectro 7.....	58
FIGURA 22 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café <i>in natura</i> , região espectro 8.....	59
FIGURA 23 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café <i>in natura</i> , região espectro 9.....	59
FIGURA 24 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café <i>in natura</i> , região espectro 10.....	59
FIGURA 25 - Porcentagem em massa dos principais constituintes da película prateada do café <i>in natura</i>	60
FIGURA 26 - Curva de decomposição térmica da película prateada do café <i>in natura</i> .	60
FIGURA 27 - PCZ da película prateada do café.....	61
FIGURA 28 - pH no ponto de carga zero do material <i>in natura</i>	61
FIGURA 29 - Ensaio volume de solução. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); 1 ciclo de aspiração da amostra.....	63
FIGURA 30 - Estudo do número de ciclos de extração da solução. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); aspiração da amostra (4 mL).....	64
FIGURA 31 – Estudo da influência da concentração de Cr (III) nas condições otimizadas da DPX. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL).....	64
FIGURA 32 – Estudo de pH. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III) em diferentes valores pH; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL).....	66

FIGURA 33 – Estudo inicial da etapa de eluição. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> ; solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III) com pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição (1mL).....	67
FIGURA 34 – Estudo da concentração de HCl. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> , solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III) pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição (1mL).....	68
FIGURA 35 – Estudo volume de eluição. Condições: 25 mg de adsorvente <i>in natura</i> , solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III) pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição com diferentes volumes.....	69
FIGURA 36 – Resultados obtidos com e sem a etapa de pré – concentração por DPX para verificação da seletividade do método proposto (n =3).....	70
FIGURA 37 – Curva de calibração sem etapa de pré – concentração.....	72
FIGURA 38 – Curva de calibração com etapa de pré – concentração.....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais constituintes do grão de café.....	36
TABELA 2 - Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante para determinação de Cr por F AAS.....	41
TABELA 3 - Porcentagem de remoção de Cr (III) entre diferentes formas do material adsorvente.....	49
TABELA 4 - Avaliação da adsorção em diferentes condições.....	49
TABELA 5 - Ajustes modelos cinéticos.....	51
TABELA 6 - Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich para a adsorção material <i>in natura</i>	53
TABELA 7 – Estudo da massa da película de café <i>in natura</i> . Condições: solução 1 mg L ⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); 1 ciclo de aspiração da amostra (4mL)..	63
TABELA 8 – Condições otimização da pré – concentração de Cr (III).....	69
TABELA 9 – Fator de interferência dos íons da fase líquida na pré – concentração de Cr (III).....	71
TABELA 10 – Figuras de mérito do procedimento para pré – concentração de Cr (III)	73
TABELA 11 – Determinação da exatidão do procedimento para pré – concentração de Cr (III) (n=3).....	73
TABELA 12 – Determinação de Cr (III) em amostras de água (n=3).....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	do inglês Atomic Absorption Spectrometry
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DPX	do inglês <i>Disposable Pipette Extraction</i>
D – SPE	Extração em fase sólida dispersiva
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FT – IR	Espectroscopia da região do infravermelho
F AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SPE	do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	20
2.1.1 Extração em ponteira descartável - DPX	21
2.2 CROMO.....	23
2.2.1 Presença de cromo em águas de abastecimento e efluentes industriais	24
2.3 ADSORÇÃO	26
2.3.1 Equilíbrio de adsorção	27
2.3.2 Cinética de adsorção	32
2.3.3 Adsorventes alternativos	34
2.4 CAFÉ: HISTÓRICO E BENEFICIAMENTO DO GRÃO	34
2.4.1 Beneficiamento do grão de café: resíduos gerados	36
3. OBJETIVOS	40
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4. PARTE EXPERIMENTAL	41
4.1 PADRÕES, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO	41
4.2 MATERIAL ADSORVENTE – RESÍDUO INDUSTRIAL.....	42
4.2.1 Preparo do adsorvente	42
4.2.2 Ensaio de adsorção	43
4.2.3 Estudo do tempo e cinética de adsorção	43
4.2.4 Construção das isotermas de adsorção	44
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	44
4.3.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pez})	44
4.3.2 Espectroscopia da região do infravermelho (FT-IR)	44
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	45
4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA COM PONTEIRA DESCARTÁVEL.....	45
4.4.1 Preparo das ponteiras descartáveis DPX	45
FIGURA 11 - Ponteira preparada para o uso.	46
4.4.2 Etapas de extração por DPX	46
4.7 FIGURAS DE MÉRITO.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49

5.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	49
5.1.1 Influência do tempo de contato na adsorção	50
5.1.2 Isotermas de adsorção	52
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	53
5.3 OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DPX	62
5.4 ESTUDO DA SELETIVIDADE DA EXTRAÇÃO: Cr (III) e Cr (VI)	69
5.5 ESTUDO DE INTERFERENTES	70
5.6 FIGURAS DE MÉRITO	72
5.7 APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EM AMOSTRAS DE ÁGUA	73
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

A técnica de extração em fase sólida (SPE) é bastante empregada na pré-concentração e extração de metais. O procedimento baseado na adsorção possui como vantagem a versatilidade de aplicação em diferentes tipos de amostras, porém o material sólido empregado como adsorvente pode acarretar um aumento no custo final do procedimento. A escolha do material a ser empregado como sorvente dependerá da natureza do analito e da matriz onde ele se encontra (ALVES, 2013).

Fica cada vez mais evidente que o meio ambiente vem sofrendo com as agressões das atividades humanas, principalmente no que diz respeito aos recursos hídricos, que são afetados pelo descarte inapropriado de metais. Vários segmentos industriais, como consequência de sua produção, lançam metais tóxicos no ambiente natural, com isso afetam diretamente plantas, animais e seres humanos (ZHONG et al., 2012).

Segundo Aguiar *et. al* (2002), alguns metais tóxicos são incompatíveis com os tratamentos biológicos comumente utilizados. Com isso, os efluentes contaminados acabam sendo descartados no sistema de esgoto público, seguindo para um tratamento único com o esgoto doméstico. Vale pontuar como fontes de poluição os efluentes industriais, lavouras com o uso de agrotóxicos, atividades de mineração entre outras. A principal preocupação em relação à presença de metais tóxicos nos cursos hídricos se deve a toxicidade e baixa biodegradabilidade (RHAMANI et al., 2010).

Em concentrações elevadas esses metais podem causar danos irreversíveis aos seres vivos, daí a necessidade de desenvolver técnicas que possam minimizar ou até mesmo eliminar a presença desses metais. Dentre as técnicas aplicadas na remoção de metais pode-se citar a precipitação química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, entre outros.

Pesquisas nessa área têm como objetivo desenvolver métodos alternativos, de baixo custo, com o intuito de viabilizar o tratamento de efluentes contaminados com os metais tóxicos. Além do tratamento é necessário estudos para desenvolver métodos analíticos para determinação desses metais pesados. Um método que já é aplicado para a remoção ou minimização dessa classe de contaminantes é a adsorção em materiais adsorventes, capazes de reter em sua superfície íons ou moléculas (PANG et al, 2011).

Brandão e Domingos (2006 apud Santos, 2015) apontam que um bom material adsorvente deve ser de baixo custo, alta disponibilidade e apresentar uma alta capacidade de adsorção, esses fatores devem ser levados em consideração para a sua aplicação.

Materiais comumente empregados no processo de adsorção são o carvão ativado, as zeólitas, dentre outros. Destaca-se que os materiais alternativos naturais são de grande relevância e estão sendo alvo de pesquisa nesse setor, por serem fontes de menor custo que os sorventes disponíveis comercialmente, fáceis de ser utilizado, eficientes, geralmente abundantes na natureza, podendo também se tratar de resíduos agrícolas ou agroindustriais (PANG et al, 2011).

Com isso os adsorventes naturais tornam-se uma alternativa promissora e tem sido foco de diversos estudos no emprego para remoção e recuperação de íons metálicos em matrizes aquosas. Neste contexto, o presente trabalho utilizou a película prateada de café (perisperma), um resíduo obtido do processamento de café, especificamente subproduto do processo de torra na remoção do íon metálico Cr (III). Essa fase sólida será aplicada em ponteiros descartáveis - DPX (disposable pipette extraction), uma forma miniaturizada da SPE. Na técnica de DPX a fase sólida fica dispersa na ponta da pipeta, permitindo assim um contato extremamente rápido e totalmente dinâmico entre o analito aspirado na matriz aquosa e a fase extratora.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

He (2017) aponta as grandes tentativas que têm sido feitas para desenvolver novas técnicas analíticas seletivas e sensíveis. Capazes de extrair e/ou isolar analitos específicos nas mais variadas matrizes. A técnica mais comumente utilizada é a extração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), introduzida para suprir desvantagens apresentadas pela extração líquido – líquido, tornando -se o método mais popular no preparo de amostras (JARDIM, 2010).

O princípio básico da SPE, consiste em aplicar uma solução em um sólido (adsorvente) capaz de reter o analito de interesse presente na solução. O analito é retido na fase sólida e, posteriormente utilizando um solvente adequado, é removido, do adsorvente (OLIVEIRA, 1999). A SPE é uma técnica ideal para concentrar analitos de uma matriz líquida, em nível de traços pois utiliza pequena quantidade de solvente e apresenta boa recuperação (JARDIM, 2010).

Segundo Oliveira (1999):

Os dois principais mecanismos de retenção dos analitos no suporte sólido são a adsorção e a partição. A extração de quantidades de compostos orgânicos, a nível de traços de matrizes aquosas com sorvente sólido é um método no qual a adsorção na substância sólida é seletiva. Em muitos casos, o suporte sólido está quimicamente ligado a um polímero líquido, como na cromatografia líquida e com fase quimicamente ligada, tendo-se então o processo de retenção do analito predominantemente por partição.

Jardim (2010) destaca além da adsorção e partição, outros mecanismos como troca iônica e exclusão. Esses mecanismos estão associados a processos químicos, físicos e mecânicos atuantes na separação do analito. He (2017) destaca o adsorvente como o fator chave que irá determinar a seletividade, a dinâmica de extração/dessorção. Assim o estudo de novos adsorventes que apresentem alto potencial adsortivo, melhor seletividade ou especificidade em

relação aos analitos alvo, maior capacidade de sorção e melhoria química ou físico-mecânica estabilidade, é de grande interesse (AUGUSTO et al., 2013).

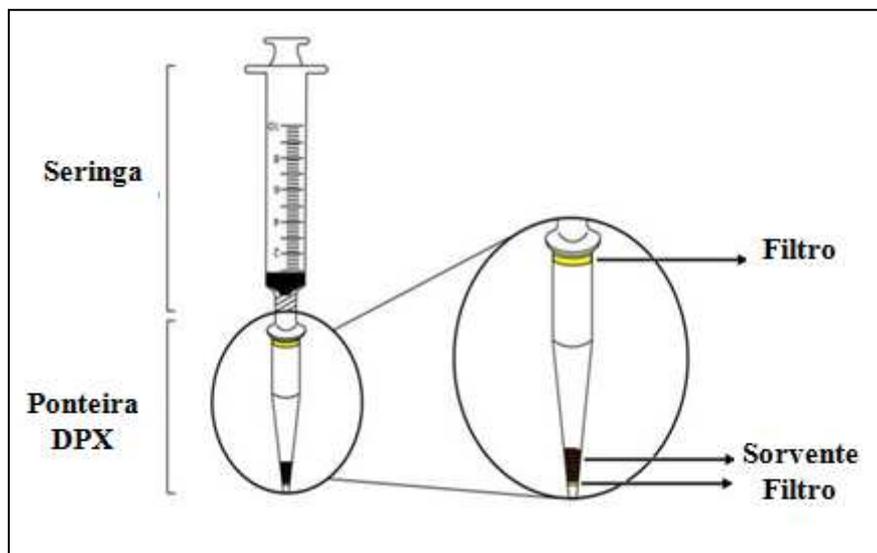
De acordo com Pinto e Queiroz (2015), uma variação da tradicional SPE e da extração em fase sólida dispersiva (D- SPE) é a extração em ponteira descartável, do inglês *Disposable Pipette Extraction* (DPX) que permite rápida extração de amostras e soluções, utilizando ponteiras descartáveis, ao invés de cartuchos ou tubos de ensaio.

2.1.1 Extração em ponteira descartável - DPX

O Dr William Brewer da Universidade da Carolina do Sul (EUA), foi responsável por desenvolver a DPX, uma modificação da SPE convencional, fruto de uma patente (n° US6566145 B2) de 2003. Dentre os objetivos dessa adaptação estão: reduzir o tempo de extração e quantidade de solvente utilizado (BORDIN et al., 2016; PINTO E QUEIROZ, 2015).

A DPX consiste na modificação de uma ponteira, padrão de pipeta (1 ou 5 mL), onde uma pequena quantidade de sorvente está contido no seu interior entre dois filtros, ilustrado na Figura 1 (PINTO E QUEIROZ, 2015).

FIGURA 1 - Ilustração do sistema DPX manual.



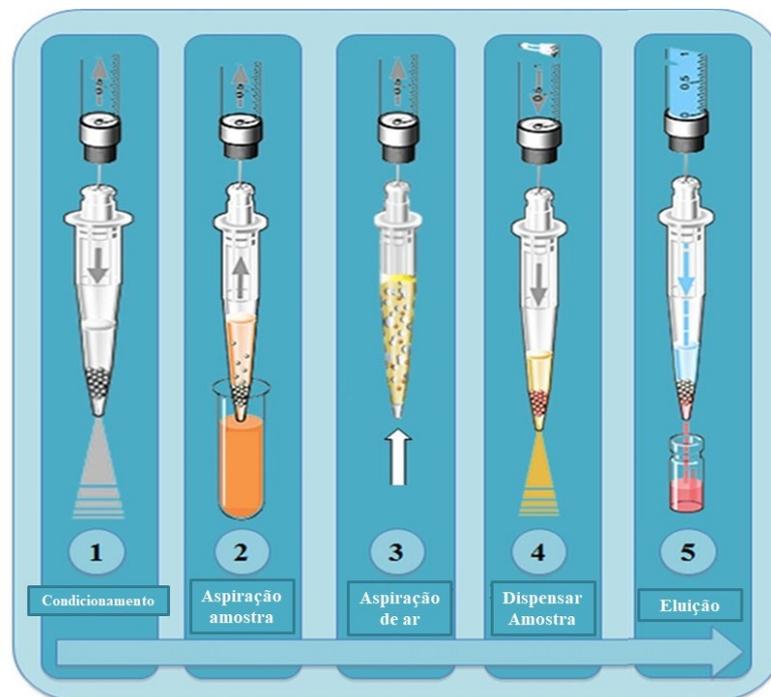
Fonte: BORDIN et al. (2016)

O filtro na parte inferior da ponteira, pode ser uma tampa de vidro sinterizado, de lã de vidro ou de polímero poroso. Tem como finalidade reter a fase extratora, deve ser permeável para permitir a passagem da solução que será aspirada e dispensada. As etapas da DPX estão

ilustradas na Figura 2. O outro filtro, da parte superior da ponteira, impede a passagem do adsorvente ou da solução para a seringa/pipeta, garantindo a retenção do material e não contaminação da amostra (PINTO; QUEIROZ, 2015).

Na DPX, as soluções são misturadas com o sorvente de maneira dispersiva para proporcionar um equilíbrio rápido, o sorvente contido dentro da ponteira descartável é completamente misturado com a solução de amostra (FERNANDES et al., 2014). No desenvolvimento de procedimentos analíticos de extração, cada uma das etapas precisa ser otimizada (BRIGANTE et al., 2017).

FIGURA 2 - Etapas de extração na DPX.



Fonte: adaptado BORDIN et al. (2016)

A técnica DPX tem sido aplicada principalmente na determinação de contaminantes alimentares, de drogas, de fármacos associados à análise cromatográfica, com poucas publicações para analitos metálicos (PINTO E QUEIROZ, 2015).

Comercialmente existem diferentes ponteiras DPX, o que difere é a fase extratora que possui diferentes composições: DPX – RP (C-18) utilizada para compostos polares; DPX – CX para compostos não polares; DPX – WAX para compostos polares e ânions. No entanto, por

ser uma técnica relativamente nova essa quantidade de fases extratoras limita a sua aplicabilidade (BORDIN et al., 2016).

2.2 CROMO

Segundo Borges (2009, apud ARFSTEN et al., 1998) o metal cromo foi descoberto em 1795 na Rússia por P. S. Pallas, porém apenas em 1797 ele foi isolado no tratamento de cromato de chumbo ($PbCrO_4$) com ácido clorídrico (HCl) diluído, pelo químico francês Luis-Nicholas Vauquelin. O resíduo dessa reação é o óxido crômico (CrO_3) que aquecido em presença de carvão produz o cromo metálico.

Foi a partir da Revolução Industrial, meados do século XVIII, que o cromo passou a ser utilizado no curtimento de couros, como pigmentos para a indústria têxtil, na produção de tintas, na fabricação de refratários, em ligas metálicas, como inibidor de corrosão, entre outras aplicações (BORGES, 2009; MATOS et al., 2008). Hoje, as principais indústrias que fazem uso desse metal são das áreas de metalurgia, cerâmica e pigmentos (MATOS et al., 2008).

Com seus usos mais comuns na atividade industrial, grandes quantidades de compostos de cromo são descarregadas em resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Sendo, portanto, sua principal fonte geradora de resíduos no meio ambiente. Podem, ter efeitos biológicos e ecológicos significativos (KOTAS E STASICKA, 2000; ALVES E COELHO, 2013).

No ambiente o cromo pode existir em estados de oxidação que varia de (0) a (VI), no entanto, apenas o Cr (III) e o Cr (VI), são estáveis suficiente para ocorrer no ambiente (KOTAS; STASICKA, 2000). Dependem do estado de oxidação não só a sua toxicidade, mas as propriedades físico-químicas, a biodisponibilidade, bem como a reatividade química e bioquímica (SHAHID et al., 2017). O Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) no ambiente, devido a alguns oxidantes naturais como os óxidos de manganês. E a redução do Cr (VI) a Cr (III), pode ocorrer na presença de redutores como o Fe (II) e matéria orgânica (RAI et al., 1989).

Segundo Anderson (1989) o Cr (III) é responsável pelo controle do metabolismo de glicose e lipídios nos mamíferos, com isso é considerado um oligoelemento essencial para o bom funcionamento de organismos vivos. O Cr (III) não é tóxico e não é absorvido prontamente pelas plantas (GIL-CARDEZA et al., 2014). Em geral, a toxicidade do cromo trivalente de mamíferos é baixa porque a sua permeabilidade da membrana celular é pequena (HAMILTON et al., 2018).

Já o Cr (VI) exerce efeitos tóxicos em sistemas biológicos. A exposição aos compostos hexavalentes podem causar vários problemas clínicos ao homem como: asma, bronquite, inflamação da laringe, em contato com a pele causa alergias cutâneas, dermatites entre outros. É um carcinogêneo e um agente irritante agudo para células vivas (GIL-GARDEZA et al., 2014; KOTAS E STASICKA, 2000). Essas propriedades tóxicas estão associadas ao forte potencial oxidativo e difusão livre através das membranas celulares (KOTAS E STASICKA, 2000).

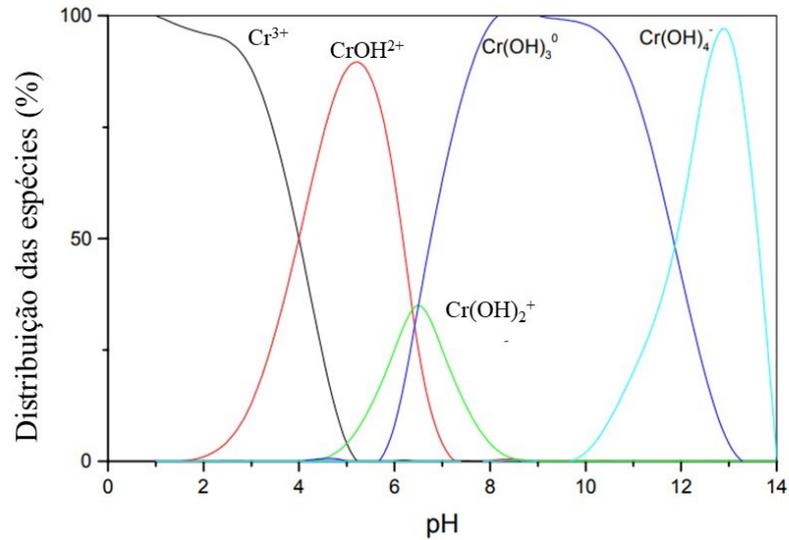
Dessa forma, para a avaliar adequadamente os efeitos toxicológicos do Cr, as transformações químicas na água, no solo e na atmosfera, bem como a sua distribuição e transporte no ambiente é necessário conhecer as espécies isoladas, em vez do nível total do metal. Na última década, várias técnicas analíticas foram estabelecidas no esforço de quantificar as formas de Cr no ambiente natural (SHAHID et al., 2017).

2.2.1 Presença de cromo em águas de abastecimento e efluentes industriais

Nas águas naturais, o Cr existe nos seus dois estados de oxidação estáveis, Cr (III) e Cr (VI). A presença e a razão entre estas duas formas dependem de vários processos, que incluem a transformação redox química e fotoquímica, precipitação / dissolução e reações de adsorção / dessorção (KOTAS E STASICKA, 2000; HAMILTON, 2018).

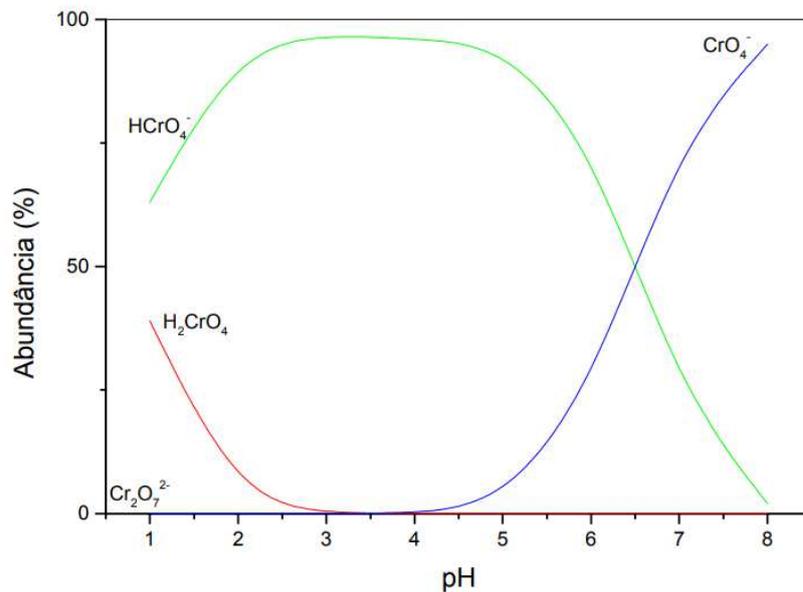
A concentração final de uma das espécies será definida pelo favorecimento de uma delas (RAI, et al., 1989), devido a alterações de condições físico – químicas que podem ocorrer como a variação de pH, resíduos orgânicos e inorgânicos que vem de efluentes de várias fontes industriais (KOTAS; STASICKA, 2000). Por exemplo, em águas residuais da indústria de curtume, a forma mais esperada é o Cr (III), porém, devido as reações redox que ocorrem no meio ambiente, aumentam a concentração da forma hexavalente (KOTAS E STASICKA, 2000). O pH do meio vai estabelecer qual o estado de oxidação do cromo predominará, de acordo com as Figuras 3 e 4 é possível identificar qual espécie prevalece em função do pH do meio.

FIGURA 3 - Distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH do meio.



Fonte: Maltez (2003).

FIGURA 4 - Distribuição das espécies de Cr (VI) em função do pH do meio.



Fonte: Maltez (2003).

A Portaria nº 2.914/2011: “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade”. O cromo está na

categoria de substâncias químicas que representam risco à saúde, o valor máximo permitido é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, não havendo discriminação para as espécies do metal.

Já a resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005: “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. Segundo a resolução em águas doces classe I e II o valor máximo de cromo total é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Águas salinas de classe I o valor máximo é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, as de classe II o valor máximo é $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo total. Para as águas salobras de classe I o valor máximo é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e a classe II $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ também de cromo total. Quando se trata do lançamento de efluentes em corpos hídricos o valor é $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ também de cromo total.

Mesmo com a legislação brasileira estabelecendo os limites para a concentração total do metal presente em ambientes, isso não fornece informações sobre sua toxicidade e reatividade. Sendo então recomendada no mínimo sua determinação na fração dissolvida para melhor avaliar o risco ambiental (BORGES, 2009 apud MILANI, 2004).

2.3 ADSORÇÃO

Os metais tóxicos, como citado anteriormente, são poluentes comuns encontrados em vários efluentes industriais e em águas residuais, portanto a remoção desses contaminantes é necessária. Numerosos métodos são empregados em tratamentos de efluentes incluindo, precipitação química, eletrodeposição, troca iônica, osmose reversa, ultrafiltração, adsorção entre outros. A adsorção é uma alternativa promissora para esta finalidade, especialmente usando sorventes naturais como por exemplo, resíduos agrícolas (KOCAOBA, 2009).

A adsorção trata de uma operação de transferência de massa, um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. O estudo da adsorção consiste em investigar a habilidade desses sólidos em concentrar na sua superfície as substâncias existentes nos fluidos, permitindo assim a separação dos componentes. A espécie que se acumula na interface do material sólido é denominada adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula é chamada de adsorvente ou adsorbente (DO, 1998).

É possível classificar a adsorção quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (ou fisiossorção) e adsorção química (ou quimissorção), a diferença está na natureza das forças envolvidas (ADAMSON; GAST, 1997).

No caso da adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente pode ser atribuída às forças de Van der Waals, uma interação relativamente fraca, que podem ser comparadas às forças de coesão molecular. Não é um mecanismo específico, o calor envolvido na fisiossorção está em geral, abaixo de 10 kcal mol^{-1} (ordem de uma condensação/vaporização) (FOUST et al., 1982). Este tipo de adsorção é rápida, reversível, ela ocorre em toda a superfície do adsorvente, podendo haver a possibilidade de formação várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

Já a quimissorção, envolve troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, isso resulta numa nova ligação química, portanto uma interação bem mais forte que no caso da adsorção física. A adsorção química é altamente específica, já que deve haver afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, podendo ocorrer apenas nos sítios ativos. O calor de adsorção envolvido é da ordem do calor de reação, acima de 20 kcal mol^{-1} (FOUST et al., 1982).

A ocorrência da adsorção, pode também ser resultado da combinação entre os tipos de forças envolvidas tanto na adsorção física, quanto da adsorção química. E outros fatores influenciam o processo adsorção como: área superficial e natureza físico – química do adsorvente, propriedades do adsorbato, temperatura, pH do meio, potencial de carga zero, equilíbrio entre as espécies (DO,1998).

2.3.1 Equilíbrio de adsorção

Quando uma quantidade de adsorvente é colocada em contato com um dado volume de líquido contendo o adsorbato, a adsorção ocorrerá até que o equilíbrio seja atingido, isto é, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do sólido adsorvente, até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (C_e). Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada (SOUZA et al., 2012).

A averiguação experimental do estado de equilíbrio, consiste em fixar uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorbato. A partir dos dados experimentais, gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q_e) versus a concentração de soluto no equilíbrio (C_e) podem ser construídos, obtendo-se as isotermas de adsorção, esses ensaios são realizados em temperatura constante (condições isotérmicas) (SOUZA et al., 2012).

Para a determinação de C_e após o equilíbrio ser atingido é necessário separar o adsorvente do sobrenadante, podendo utilizar filtração ou centrifugação. Para determinar a concentração residual de adsorvato no sobrenadante, técnicas analíticas serão empregadas de acordo com o adsorvato utilizado, tais como: cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão atômica ou outros meios adequados (ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN 2007).

Os valores q_e são obtidos por um balanço de massa, que em termos matemáticos é definido em função da concentração do adsorvato (SOUZA et al., 2012):

$$q_e = \frac{[C_o] - [C_e]}{m} * V \quad (1)$$

Onde: q_e = quantidade adsorvida do metal no equilíbrio (mg g^{-1});

C_o = concentração inicial do metal (mg L^{-1});

C_e = concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1});

m = massa de material adsorvente (g);

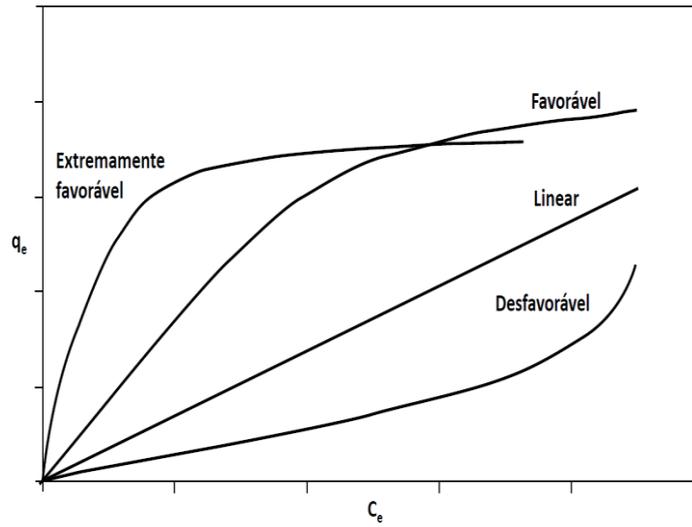
V = volume de solução utilizado (L).

Aplicando modelagem de isotermas a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser estimada, os gráficos obtidos apresentam – se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, demonstrado na Figura 5.

Equações de isotermas foram propostas para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e , propostas com dois ou mais parâmetros. Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich como as mais comumente utilizadas. Também equações de Sips, Redlich – Peterson, Temkin, entre outras (SOUZA et al., 2012).

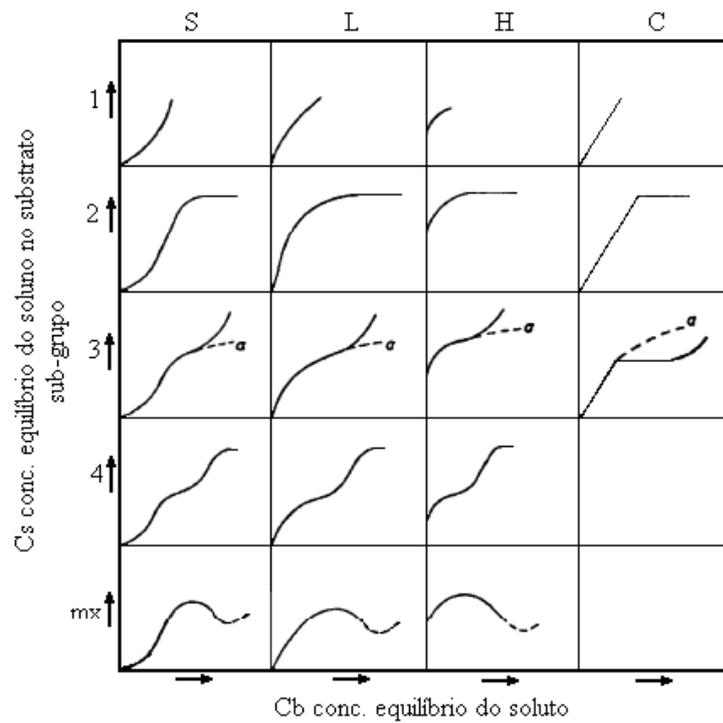
Gregg e Sing (1962) dividiram as isotermas em fase líquida em quatro tipos principais, após examinar muitos dados experimentais: “S, L, H e C”, com subdivisões em cada tipo. A Figura 6 apresenta a classificação proposta por Giles et al. (1960). Os principais tipos são caracterizados pela curvatura da isoterma na região de diluição da fase líquida.

FIGURA 5 - Modelos possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014 apud MOREIRA, 2008).

FIGURA 6 – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: ARAÚJO (2009 apud GILES et al., 1960).

Segundo Araújo (2009):

O tipo S é côncavo ao eixo da concentração seguida frequentemente 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. A isoterma H ou “high affinity” (alta afinidade) representam adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações; é de grande inclinação nestas regiões, implicando forte adsorção preferencial do soluto. O tipo C, ou “Constant partition” (partição constante) é completamente retilíneo, como a extensão de lei de Henry na adsorção em fase gasosa.

2.3.1.1 Isoterma de Langmuir

Segundo Araújo (2009) a isoterma de Langmuir é um dos modelos mais utilizados, devido ao fato de prever a capacidade máxima de adsorção, utilizando três parâmetros. A equação 2, representa essa isoterma (ZHANG et al., 2019):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2)$$

Em que:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L : constante de interação, corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (L mg^{-1})

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

Um indicativo correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o fator de separação R_L , que relaciona a constante de interação (K_L) e a concentração inicial do adsorvato (C_o). Muito usado no modelo de Langmuir é obtido através da equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

Em uma adsorção favorável o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, essa é a interpretação fator de separação (ERDOGAN et al., 2005).

De acordo com Do (1998) algumas considerações a respeito desse modelo de Langmuir, ajudam a entender como ocorre o processo de adsorção:

- ✓ Adsorção ocorre em monocamada.
- ✓ A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem.
- ✓ Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula.
- ✓ Os sítios ativos possuem a mesma energia adsortiva e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- ✓ Adsorção é reversível.

2.3.1.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de isoterma de Freundlich considera o sólido heterogêneo, assume a existência de uma estrutura de adsorção em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias adsortivas diferentes (SHINZATO et al., 2009; ZHANG et al., 2019). É representada pela equação 4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

Ferreira et al. (2015) indica que quando $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, as energias de adsorção são equivalentes em todos os sítios. Quanto menor o valor do expoente, mais forte será a interação do adsorvente com o adsorvato, valores $1/n$ serão menores que 1, indicando adsorção favorável. Outra consideração é que quanto maior o valor de n obtido, mais heterogêneo é o processo de adsorção e mais forte entre o adsorvato e o adsorvente.

Os valores de K_f indicam a capacidade de adsorção do adsorvente, sendo diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior o valor da constante maior será a capacidade de adsorção.

Cooney (1999) considerações relevantes desse modelo:

- ✓ Não impõe qualquer exigência de que a cobertura do adsorbato se aproximará de um valor constante.
- ✓ A distribuição nos sítios de adsorção é essencialmente exponencial.
- ✓ Assume que a massa de adsorbato adsorvida é diretamente proporcional à sua concentração.

2.3.2 Cinética de adsorção

Os estudos de cinética podem indicar importantes informações em relação ao mecanismo de adsorção e a respeito da sua eficácia, o que possibilita selecionar condições ótimas para uma futura aplicação do processo de adsorção. A eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamentos de água e efluentes é avaliada através dos modelos cinéticos de adsorção (HO E MCKAY, 1999).

De acordo com Do (1998):

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos: transferência de massa externa, difusão no poro, difusão na superfície.

Entender os parâmetros cinéticos é importante em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção. Além de descrever o tempo necessário para remoção de um adsorbato pelo adsorvente em uma interface sólido-solução e a quantidade adsorvida (HO; MACKAY, 1999). Modelos cinéticos tem sido desenvolvido para testar os dados experimentais, os mais empregados são: modelo de pseudo – primeira ordem, pseudo – segunda ordem e difusão intrapartícula.

Lagergren, em 1898, propôs uma das primeiras equações para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido – líquido. Baseado na capacidade de adsorção do sólido, também conhecida como equação cinética de pseudo - primeira ordem (HO E MCKAY, 1999). A equação na forma linear está apresentada abaixo:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Em que:

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

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1})

k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudo – primeira ordem (min^{-1})

t : tempo de reação (min)

Onde o valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

No modelo pseudo – segunda ordem, a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no tempo t e a quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1999). A equação 6 apresenta a forma linear da equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Em que:

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

q_t : capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1})

k_2 : constante de taxa de adsorção de pseudo – segunda ordem (min^{-1})

t : tempo de reação (min)

É possível obter os valores de q_e e k_2 através do coeficiente linear e a inclinação da reta, apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

Segundo Mendes (2016) esse modelo considera que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química, ou seja, envolver forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o sólido adsorvente.

2.3.3 Adsorventes alternativos

Conforme analisado por Conceição et al. (2013), nos estudos que envolvem adsorção merece destaque a pesquisa de materiais adsorventes alternativos/naturais. O termo adsorvente alternativo é designado a qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica e/ou orgânica. Esses materiais podem ser uma opção de custos mais atrativos, que os materiais que já são utilizados como por exemplo, carvão ativado. Alves (2013) destaca que esses adsorventes alternativos devem ser de fácil aquisição, e em alguns casos podem ser subprodutos de processos industriais.

Na literatura já existem vários estudos de materiais naturais sendo empregados como sorventes, dentre eles: casca de arroz, moringa oleífera, casca de semente de girassol, bambu, casca de amendoim, caroços de azeitona, caroço de abacate, casca de café entre outros.

2.4 CAFÉ: HISTÓRICO E BENEFICIAMENTO DO GRÃO

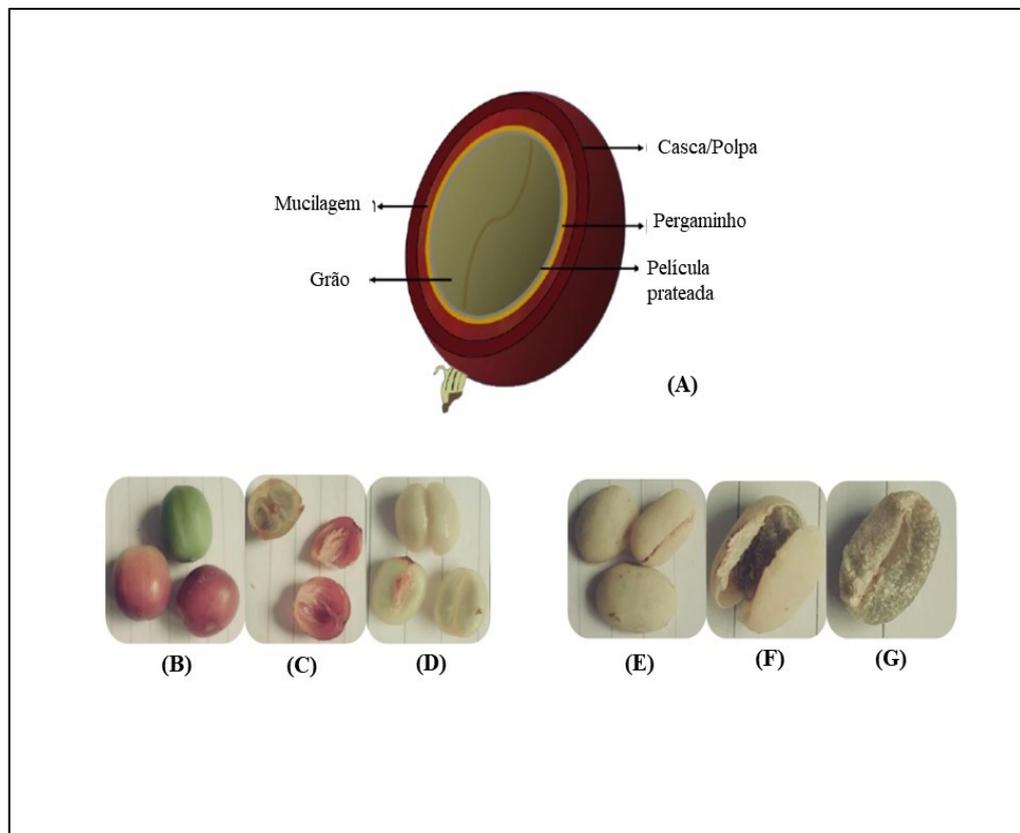
A planta de café é originária da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural. A responsável por expandir a cultura do café foi a Arábia. O café só chegou à Europa no século XIV, mas somente no século XVI, na Pérsia, os primeiros grãos de café foram torrados para se transformar na bebida que hoje é conhecido (ABIC, 2018).

No Brasil, o café chegou em 1727 em Belém, trazido da Guiana Francesa, já naquela época o café possuía grande valor comercial. Devido às condições climáticas, o cultivo de café se espalhou rapidamente, com produção voltada para o mercado doméstico (ABIC, 2018). O País se tornou maior produtor de café no mundo, possuindo um parque cafeeiro (café *arábica* e *conilon*) de 2,2 milhões de hectares, distribuídos em 15 estados (DURÁN et al., 2017). As áreas cafeeiras estão concentradas no centro-sul do país, onde se destacam quatro estados produtores: Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santos e Paraná.

O fruto do café passa por diversas fases, até poder ser colhido e beneficiado, a Figura 6 mostra o grão de café e suas partes. O fruto maduro:

É constituído por uma casca (epicarpo ou exocarpo), a polpa (mesocarpo) e o pergaminho (endocarpo). A semente (endosperma) é contida no pergaminho e ainda envolta pela película prateada (espermoderma). O que se encontra entre a casca e o pergaminho é polpa e, nesse caso, mucilagem ou goma é parte da polpa (MESQUITA et al., 2016).

FIGURA 7 - (A) Esquema do fruto do café. (B) Fruto em diferentes estágios de maturação, (C) corte transversal do fruto com a casca removida, (D) grão com mucilagem, (E, F) grãos após secagem com o pergaminho e (G) grão cru com a película prateada (Durán et al., 2017).



Fonte: Durán et al. (2017)

O sabor e aroma peculiar do café, estão relacionados aos compostos químicos nos grãos e uma série de outros atributos relacionados ao plantio, colheita e beneficiamento. De acordo com Abrahão (2007) a qualidade da bebida final depende do processo de torração utilizado, quando vários componentes químicos podem ser gerados ou transformados, ou serem termoestáveis (poucos susceptíveis a transformações). Além claro, dos componentes químicos

precursores de sabor e aroma que se encontram no endosperma, a Tabela 1 mostra os principais constituintes do grão de café.

TABELA 1 - Principais constituintes do grão de café

Constituintes de grão	Teor presente no grão (%)
Lipídios	13 a 20
Água	8 a 11
Proteínas	6 a 12
Ácidos clorogênicos	6 a 9
Cafeína	1 a 2,5
Açúcares	7 a 30
Minerais	3 a 4
Celulose	15 a 20

Fonte: HOFFMANN, 2001.

2.4.1 Beneficiamento do grão de café: resíduos gerados

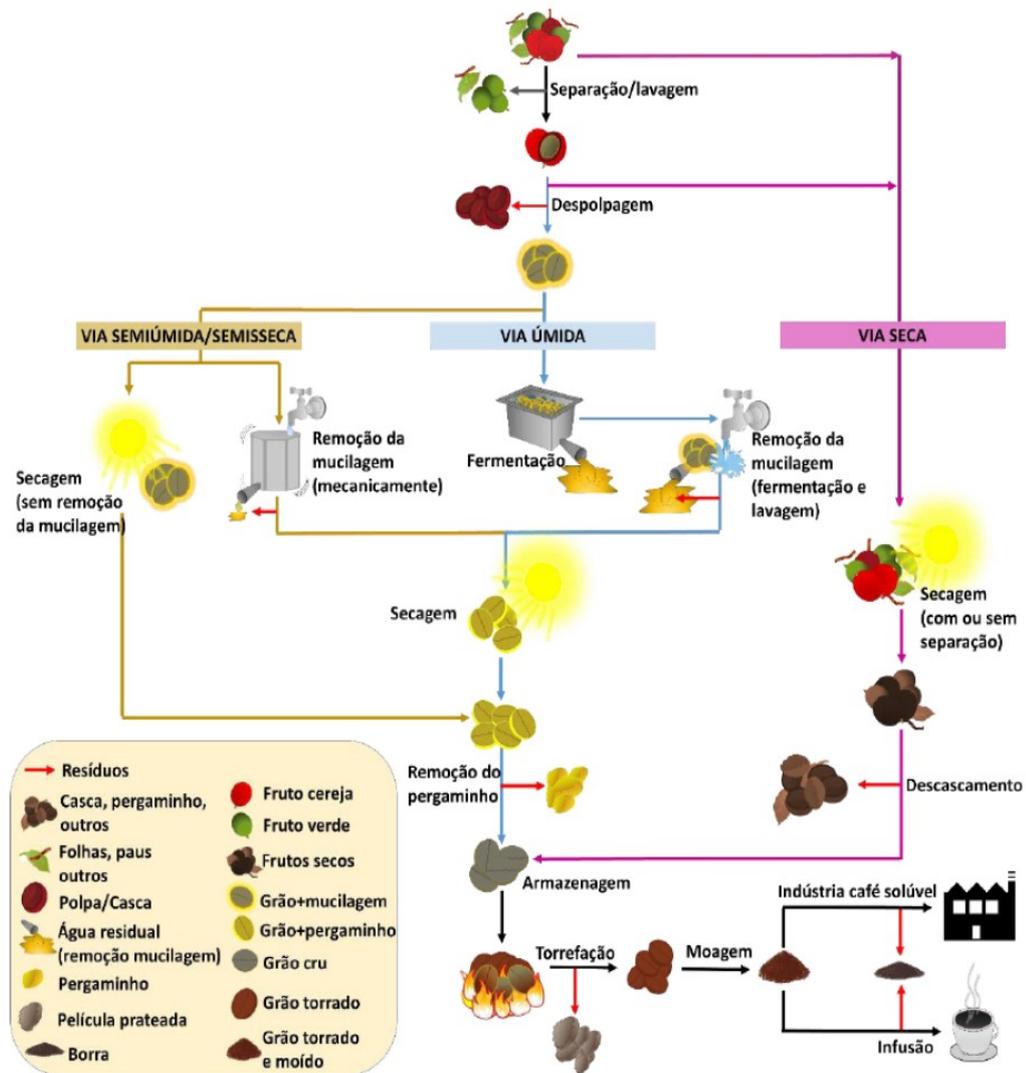
Conforme apontado por Durán et al. (2017), após a colheita, os frutos podem passar por vias de processamento diferentes: a via seca, a via úmida e a via semiúmida. Esses processos influenciam no teor dos constituintes químicos do grão, que afetam a qualidade da bebida, caracterizada pelo sabor e aroma intensos após o processo de torra.

Diversos são os resíduos sólidos gerados durante os diferentes processamentos, apresentados na Figura 8, estes podem ser fonte de matéria-prima para a indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética, além de frequentemente serem usados na geração de energia em caldeiras para secadores mecânicos e como fertilizantes (JANISSEN E HUYNH, 2018; DURÁN et al., 2017).

Dentre todos os resíduos gerados, o destaque será para a película prateada resíduo da indústria do café torrado, liberada durante a torra do grão, observada na Figura 9. Atualmente o principal destino desse resíduo é como adubo ou combustível. Porém, estudos mostram que seria de grande utilidade para melhorar o conteúdo de fibra em alimentos e como um potencial

antioxidante (SANCHEZ E ANZOLA, 2012). O presente estudo irá averiguar o potencial da película prateada como material adsorvente.

FIGURA 8 - Esquema representativo dos resíduos gerados em cada etapa do processamento do café. Destaque para a película prateada.



Fonte: Durán et al. (2017)

FIGURA 9 - Película prateada do café coletada para estudo.



Fonte: da Autora (2018)

A película prateada é constituída principalmente por celulose (24%) e hemicelulose (17%). Apresenta alta porcentagem de fibra (60%), 5% de cinzas (que contêm minerais como potássio, cálcio, magnésio e ferro, entre outros) e polifenóis totais em aproximadamente 5% (JANISSEN E HUYNH, 2018).

2.5 FAAS

A espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês Atomic Absorption Spectrometry), “tem como princípio fundamental, a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental” (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004).

Na absorção atômica os átomos no estado fundamental (configuração mais estável) são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado” (configuração instável). A medida da variação da quantidade de luz transmitida, pode -se realizar uma determinação quantitativa do analito presente.

Utiliza-se esse “fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluídos), ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), alimentos, geológicos, tecnológicos”, entre outros (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004).

Segundo Krug e colaboradores (2004):

Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são a chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) é a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L, enquanto que a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS - do inglês Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) é utilizada para determinações de baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$).

Os instrumentos empregados na Absorção Atômica, possuem componentes básicos com a Figura 10 ilustra esses componentes:

- ✓ A fonte de luz, que emite o espectro do elemento de interesse é produzida por uma lâmpada de catodo oco ou lâmpada de descarga sem eletrodos;
- ✓ A “célula de absorção”, na qual os átomos da amostra são produzidos;
- ✓ O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado;
- ✓ O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica;
- ✓ Um display (ou registrador) que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado;

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um procedimento analítico para pré-concentração de Cr (III), utilizando ponteiras descartáveis - DPX com película de café como fase extratora e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama – F AAS.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização físico-química da película de café: por Espectroscopia no Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Ponto de Carga Zero.
- Contribuir para o destino de um dos resíduos gerados no beneficiamento dos grãos de café, usando como material adsorvente alternativo em procedimento analítico;
- Avaliar a capacidade de adsorção do material sorvente sob diferentes parâmetros: tratamento químico, massa do adsorvente, tempo de equilíbrio da adsorção e isoterma;
- Otimizar os parâmetros das etapas do DPX: volume da amostra; massa da fase extratora; número de ciclos de extração e eluição; concentração e volume do ácido clorídrico para eluição e pH da amostra;
- Verificar os parâmetros de mérito: limite de quantificação, limite de detecção, exatidão, faixa linear de trabalho.
- Aplicar o procedimento desenvolvido para amostras certificadas de água potável e amostras de água potável coletadas em diferentes localidades.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PADRÕES, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico e água deionizada de alta pureza obtida pelo sistema de purificação (Gehaka, São Paulo, Brasil). Soluções padrão de trabalho com concentração variando entre 1,0 a 100,0 mg L⁻¹ foram preparadas por meio de diluições sucessivas de solução estoque, padrão de Cr (III) 1000,0 mg L⁻¹ marca SpecSol. Todos os frascos plásticos e as vidrarias utilizadas foram descontaminados em banho de HNO₃ 10 % v/v por 10 h, seguido de enxágue com água deionizada e deixados secar a temperatura ambiente.

A determinação do metal de interesse nas soluções, antes e após tratamento com o material adsorvente foi realizada utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (F AAS) da Varian modelo SpectrAA-220. Como fonte de radiação foi utilizado uma lâmpada de cátodo oco operada em comprimento de onda específico. As vazões do acetileno e do ar, bem como a altura do queimador, foram ajustadas para obter um máximo de sinal de absorbância nas condições operacionais, os demais parâmetros seguiram as recomendações do fabricante, conforme ilustrado na Tabela 2.

TABELA 2 - Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante para determinação de Cr por F AAS.

Parâmetros	Cr
Linha de absorção (λ) (nm)	425,4
Largura da fenda espectral (nm)	0,1
Corrente da lâmpada (mA)	7,0
Vazão de Ar (mL min ⁻¹)	300
Tempo de integração de sinal (s)	5,0

Fonte: Manual de Instrução, Varian, 1989.

Um medidor de pH (Tecnal, modelo TEC 5) foi usado para medidas de pH das amostras e soluções de trabalho. Quando necessário o ajuste de pH utilizou soluções de NaOH e HCl, ambas 0,10 mol L⁻¹.

Além dos instrumentos citados, ainda foram utilizadas para os ensaios de adsorção a mesa Agitadora Orbital TE-141 – Tecnal e a balança analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (Ohaus, Florham Park, USA).

4.2 MATERIAL ADSORVENTE – RESÍDUO INDUSTRIAL

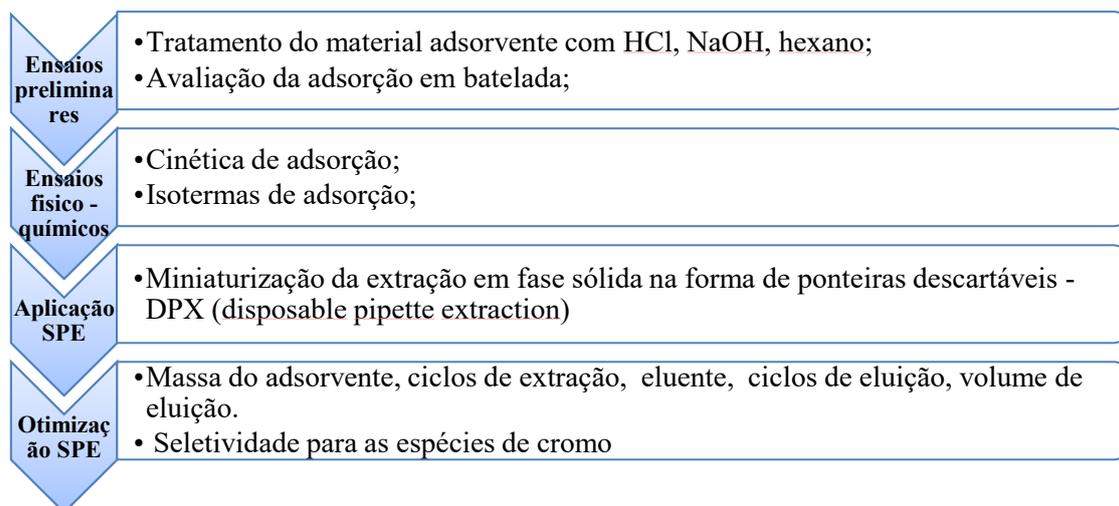
No município de Caldas Novas – GO existe uma indústria beneficiadora de grãos de café, que produz várias marcas de café moído, atendendo o mercado consumidor da região. Após visita técnica no local, pesquisa bibliográfica e entendendo todas as etapas de tratamento do grão até chegar ao produto acabado, um dos resíduos gerados na indústria apresentava um potencial para ser empregado como material sólido adsorvente.

A película prateada obtida na indústria tem granulometria variada, para uma padronização do tamanho das partículas o sólido foi passado em peneiras com abertura padrão de 180, 150 e 90 μm , sendo estas agitadas manualmente. A maior parte do material adsorvente ficou retido na peneira de 150 μm , sendo então esse o tamanho adotado para os demais estudos de caracterização e adsorção.

4.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO

Escolhido o material adsorvente foi investigado o mecanismo de adsorção, através de ensaios em batelada com solução sintética de Cr (III), testando a capacidade de remoção do íon metálico pela película de café. Identificado assim o potencial do material para ser utilizado como fase sólida. Em seguida, todos os parâmetros envolvendo a adsorção foram otimizados, a Figura 10 apresenta a sequência de etapas de realização dos ensaios.

FIGURA 10 - Fluxograma dos ensaios realizados na etapa de estudo da adsorção.



Fonte: Da Autora (2018)

4.2.1 Preparo do adsorvente

Para os ensaios preliminares de adsorção foram utilizados além do material *in natura*, outras versões da película de café, que passaram por um tratamento químico. O material

adsorvente foi tratado em meio ácido, meio básico e em meio de solvente orgânico, no intuito de modificar as características da sua superfície e investigar o comportamento da adsorção do analito.

O tratamento ácido consistiu na agitação por 1 h, de 2g da película de café com 150 mL de HCl 0,10 mol L⁻¹. O material foi filtrado, lavado com água até a neutralização. Em seguida, foi novamente filtrado e seco em estufa a 55 °C por 24h. Essas etapas foram repetidas substituindo a solução de HCl pela solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ e pelo solvente hexano (SOUZA et al.,2012).

4.2.2 Ensaios de adsorção

O estudo inicial da adsorção do Cr (III) na película de café procedeu em batelada. O material sorvente sem tratamento (*in natura*) e o material tratado com HCl, NaOH e hexano, foram colocados em contato com o metal para avaliar as propriedades adsorventes. Utilizou-se 15,0 mL de solução de Cr (III) de concentração 1,0 mg L⁻¹ e 100,0 mg de cada material sorvente citado. As misturas foram agitadas por um período de 30 min. Posteriormente cada mistura foi filtrada e os sobrenadantes analisados por F AAS.

Outra relação importante investigada, foi a quantidade de soluto adsorvida em função da massa de material sorvente. As massas 25,0 mg, 50,0 mg, 100,0 mg e 200,0 mg de película de café *in natura* foram misturados com 15 mL de solução de Cr (III) em concentrações de 0,1; 1,0; 10,0 mg L⁻¹, com tempo de agitação 30 min.

Após obtenção dos resultados, realizou – se o cálculo da porcentagem de adsorção pelo material adsorvente em cada uma das condições avaliadas, utilizando a expressão (FERREIRA et al., 2015):

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{[C_o] - [C_e]}{[C_o]} * 100 \quad (7)$$

Onde: C_o = concentração inicial do metal (mg L⁻¹);

C_e = concentração do metal no equilíbrio (mg L⁻¹);

4.2.3 Estudo do tempo e cinética de adsorção

Para determinação do tempo de equilíbrio da adsorção do íon Cr (III) e a película de café, um intervalo de 0 a 50 minutos foi estudado. Para cada intervalo de tempo proposto uma

mistura com 15,0 mL de solução do metal (1mg L^{-1}) e 25,0 mg do material sorvente *in natura* foi preparada e em seguida colocadas sob agitação a temperatura constante.

Após o período de agitação definido cada mistura foi separada e filtrada. O filtrado foi analisado por F AAS, estabelecido o melhor tempo a partir da maior remoção do metal (SOUZA et al., 2012).

A fim de investigar os modelos cinéticos para adsorção do íon Cr (III), os dados experimentais foram ajustados testando os modelos pseudo - primeira e pseudo - segunda ordem (ELABBAS et al., 2016).

4.2.4 Construção das isotermas de adsorção

As isotermas permitem a determinação da capacidade máxima de adsorção do material adsorvente estudado, ou seja, quanto de Cr (III) será adsorvido por grama de película de café, para isso os dados experimentais foram ajustados nos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

O ensaio das isotermas foi realizado colocando 15,0 mL de solução de Cr (III) em concentrações crescentes de 0,5 a 100 mg L^{-1} agitados por 10 min. Filtrada a mistura, o sobrenadante foi analisado por F AAS, a fim de se obter a concentração do metal em equilíbrio na solução.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.3.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) suspensões foram preparadas com 25,0 mL de água deionizada com pH previamente ajustado ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) e 200,0 mg do adsorvente. No ajuste de pH utilizou -se soluções de HCl ou NaOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$ com o intuito de se obter valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. As suspensões foram colocadas em frasco com tampa, agitadas manualmente e permaneceram em repouso por 24h (REGALBUTO, et al. 2004). Em seguida as misturas foram filtradas e o pH do sobrenadante foi medido, determinando o pH_{final} .

4.3.2 Espectroscopia da região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região

compreendida entre 4000 e 500 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises morfológicas envolvendo microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMIQ – UFU).

Obteve - se as micrografias da película de café utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3, marca Tescan, equipado com detector EDS-Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X. Antes das análises as amostras foram recobertas com ouro, aplicando - se uma voltagem de aceleração de 5.0 kV e a magnificações escolhidas foram 100x, 1000x, 5000x e 10000x.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMIQ – UFU), utilizando Analisador Termogravimétrico, TGA com detector DTG – 60H, série C30574500199TK, Shimadzu. A obtenção da curva termogravimétrica foi obtida na faixa de temperatura de 25 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} .

4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA COM PONTEIRA DESCARTÁVEL (DPX)

4.4.1 Preparo das ponteiros descartáveis DPX

As ponteiros DPX foram preparadas antes de cada experimento utilizando como fase extratora película de café, de acordo com a Figura 11. Uma massa de 25,0 mg do sólido adsorvente foi pesada e transferida para a ponteira. Em seguida, a ponteira foi lavada com 1 mL de água deionizada para acondicionamento da fase sólida e o filtro superior foi colocado para apoio da seringa (TAVARES, 2017).

FIGURA 11 - Ponteira preparada para o uso.



Fonte: da Autora (2018)

4.4.2 Etapas de extração por DPX

Após a preparação das ponteiras, as etapas associadas à extração do analito foram otimizadas por um estudo univariado, para estabelecer a melhor condição do equilíbrio de adsorção (CHAVES et al., 2015). A solução de Cr (III) utilizada foi $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em todos os experimentos, pH da solução 2. Os sobrenadantes obtidos nos diferentes experimentos foram analisados no F AAS, a fim de se obter a remoção de íons metálicos restante na solução.

Para verificar o melhor volume de solução a ser utilizado 2,0 mL, 3,0 mL e 4,0 mL de solução foram empregados com 25,0 mg de fase extratora. A solução foi aspirada para o interior da ponteira e com a seguida aspiração de ar foi misturada com o adsorvente, formando uma suspensão. Após 30 s, a solução já pode ser dispensada, esse processo é considerado um ciclo (PINTO E QUEIROZ, 2015).

O número de ciclos empregados na remoção do cromo, que inclui aspirar – misturar – dispensar a mesma solução, deve ser analisado. Para isso 25,0 mg de fase extratora foram empregados e 4 mL de solução aspirados. O número de ciclos estudados foram 2, 3, 4, 5 e 6.

No estudo da massa testou-se 5,0 mg, 10,0 mg, 15,0 mg, 20,0 mg e 25,0 mg da película de café como fase sólida na ponteira.

A influência do pH da solução na eficiência de extração foi avaliada nos valores de pH 2, 4 e 6, no ajuste utilizou -se soluções de HCl ou NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (CHAVES et al., 2015).

Assim que as melhores condições de extração do analito foram definidas, o solvente de eluição e a capacidade de dessorção foram averiguados. Testou – se 1 mL de HCl, NaOH e HNO₃ todos na concentração de 0,5 mol L⁻¹ (ALVES, 2013). O solvente é aspirado para o interior da ponteira, seguida da aspiração de ar, inicialmente em um único ciclo. A quantidade de ciclos de eluição posteriormente foram verificados (PINTO E QUEIROZ, 2015). Também foi estudada a melhor concentração do solvente para eluição, utilizando HCl 0,05, 0,10, 0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2mol L⁻¹. Para definir o volume de eluição, foram testados 200, 300, 400 e 500 µL.

4.5 ESTUDO DA SELETIVIDADE

A fim de testar a seletividade do procedimento proposto, foram realizados alguns experimentos de detecção das espécies Cr (III) e Cr (VI). Soluções dessas espécies foram preparadas separadamente nas concentrações finais de 1,0 mg L⁻¹ e também uma solução contendo as duas espécies nessa mesma concentração.

4.6 ESTUDO DE INTEFERENTES

Otimizadas as condições de pré – concentração do Cr (III), a próxima etapa tratou da investigação do efeito que diversos íons que poderiam causar na determinação do analito no método desenvolvido. Foram testados os íons: Ca²⁺, Fe²⁺, Na⁺, Ba²⁺ e Mg²⁺, escolhidos a partir da composição do material certificado, que será empregado na determinação da exatidão do método.

Soluções padrão de Cr (III) 1 mg L⁻¹ foram preparadas, para cada solução adicionou-se quantidades conhecidas do interferente a ser estudado nas seguintes proporções em relação a concentração do analito 1:0,5, 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000. Em seguida a mistura foi aplicada no procedimento proposto. A diferença de absorbância da solução de cromo sem interferente e contendo o íon interferente mostrou a interferência do íon metálico estudado. O fator de interferência (FI) auxilia na interpretação dos resultados a equação 8 define:

$$FI = \frac{A'}{A} \quad (8)$$

Onde, A' é o valor de absorbância na presença do interferente e A é a absorbância da solução sem o interferente (COELHO, 1995).

4.7 FIGURAS DE MÉRITO

Já definidas as melhores condições que afetam a pré-concentração de Cr (III), foram estabelecidos alguns parâmetros com o intuito de avaliar o desempenho analítico do procedimento proposto, tais como a faixa linear de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, fator de pré - concentração e exatidão.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados respectivamente como 3 vezes e 10 vezes o desvio padrão dos brancos, divididos pelo coeficiente angular (inclinação) da curva de calibração pré-concentrada (IUPAC,2000). Foram realizadas 10 medidas de soluções em branco submetidas ao procedimento proposto.

O fator de pré – concentração foi obtido pela razão dos coeficientes angulares das curvas obtidas com e sem a etapa de pré – concentração. A curva de calibração sem a etapa de pré – concentração consiste na análise direta de soluções de Cr (III) no F AAS (FERREIRA, et al., 2003; ALVES, 2013).

A exatidão foi avaliada com os resultados obtidos da análise de material certificado ALPHA – ICP/AA Standards (Primary Drinking Water Metals – APS 1071).

4.8 AMOSTRAS

Duas amostras de água foram utilizadas para aplicação do procedimento analítico, ambas coletadas no município de Caldas Novas – GO. A amostra 1 foi coletada em um ponto próximo à Estação de Tratamento de Água Municipal. E a amostra 2 foi coletada em um ponto após o descarte do efluente tratado, pela Estação de Tratamento de Esgoto Municipal. As amostras foram colocadas em tubos devidamente descontaminados com ácido nítrico 10% (v/v), armazenadas sob refrigeração até o momento das análises.

A amostra 1 foi enriquecida com solução padrão de Cr $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ determinando a recuperação do analito.

A etapa de preparo da amostra necessária, foi o ajuste do pH do meio para 2, utilizou - se soluções de NaOH e HCl, ambas $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Com o intuito de verificar se a capacidade de adsorção do material poderia ser alterada, quando comparado a capacidade do material *in natura*. Os resultados obtidos para a porcentagem de adsorção estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3: Porcentagem de remoção de Cr (III) entre diferentes formas do material adsorvente.

Material adsorvente	% Adsorção	% Desvio Padrão
tratado com NaOH	65	0,5
Tratado com HCl	69	0,8
Tratado com hexano	62	3,0
Sem tratamento (<i>in natura</i>)	73	0,6

O material tratado com HCl e o material *in natura* apresentaram os melhores valores para a adsorção do metal. Mas como se tratou de uma investigação preliminar, outro teste foi realizado para avaliar a capacidade de adsorção variando a massa do material adsorvente. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - Avaliação da adsorção em diferentes condições.

Massa (mg)	Solução mg L⁻¹	% Adsorção	
		Tratamento ácido	Material <i>In natura</i>
25	1,0	58,7	79,06
50	1,0	3,03	65,78
100	1,0	15,70	58,60
200	1,0	41,46	58,60

Nesse segundo ensaio o material tratado com HCl não apresentou uma porcentagem de adsorção tão satisfatória como no primeiro estudo realizado. Isso pode ser atribuído ao tempo

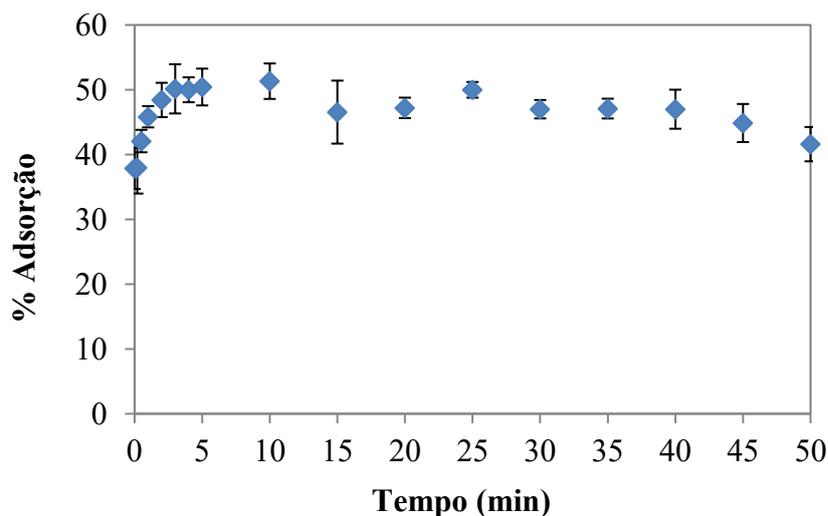
em que o material ficou estocado, o que pode ter causado alguma modificação na sua superfície. Contudo, o material *in natura* se apresentou consistente na extração do íon metálico, com a vantagem de não ser necessário nenhum tratamento prévio para o seu uso, podendo então ser empregado como fase sólida na DPX.

Além de escolher a versão da película de café mais promissora como fase sólida, esse ensaio preliminar definiu as melhores condições para se investigar o comportamento de adsorção do analito. A melhor capacidade de remoção foi observada, quando utilizou – se 25 mg de adsorvente *in natura* para 15 mL de solução 1 mg L⁻¹, esta quantidade foi utilizada nas próximas etapas do trabalho.

5.1.1 Influência do tempo de contato na adsorção

A remoção do Cr (III) pela película prateada do café *in natura*, foi avaliada em função do tempo de contato entre o adsorvente e o meio aquoso para determinar o tempo que equilíbrio do processo de adsorção. Os resultados obtidos estão na Figura 12.

FIGURA 12 – Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; 15 mL de solução 1 mg L⁻¹.



A adsorção atinge o equilíbrio nos primeiros 10 min de contato, tempo no qual a remoção foi 52%. No primeiro contato da solução com o adsorvente os sítios de adsorção estão livres na superfície do sólido. À medida que o tempo passa esses sítios vão sendo preenchidos,

com isso a quantidade de Cr (III) adsorvida diminui e o equilíbrio é atingido, observado no tempo 15 min nesse estudo.

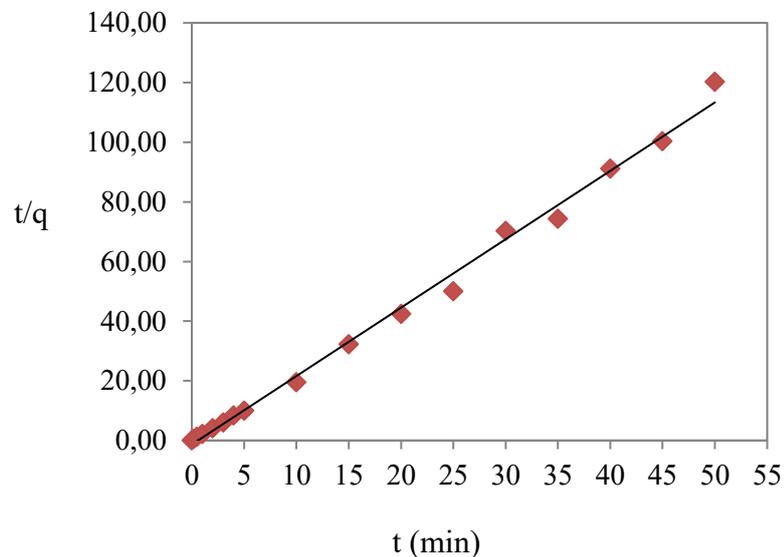
Os modelos cinéticos de pseudo – primeira e pseudo – segunda ordem auxiliam na compreensão do processo de adsorção, os modelos na forma linear foram apresentados nas equações 5 e 6. E os resultados dos ajustes apresentados na Tabela 5, apontam o ajuste pseudo – segunda ordem como o melhor. Segundo Elkady (et al., 2011 apud ELABBAS et al., 2016) esse ajuste sugere o processo de quimissorção.

TABELA 5 - Ajustes modelos cinéticos

Modelo	Equação	R ²
Pseudo - primeira ordem	$y = 0,0036x - 1,3969$	0,0321
Pseudo – segunda ordem	$y = 2,2936x - 1,3403$	0,9948

Como a cinética pseudo segunda ordem é aplicável, o gráfico t/q versus t , fornece os valores de q_e e k_2 , apresentado na Figura 13.

FIGURA 13 – Ajuste modelo cinético pseudo – segunda ordem.



A capacidade de adsorção no equilíbrio teórica q_e 0,4359 mg g⁻¹ e a constante de taxa de adsorção de pseudo – segunda ordem k_2 3,9266 min⁻¹.

5.1.2 Isotermas de adsorção

A partir da quantidade de Cr (III) adsorvida na película de café no equilíbrio q_e (mg g^{-1}) e da concentração de Cr (III) no meio aquoso após o equilíbrio, C_e (mg L^{-1}), foram construídas as isotermas de equilíbrio ou gráficos de q_e vs C_e . Existem diferentes modelos teóricos de adsorção para ajuste dos valores experimentais, por exemplo isotermas de Langmuir e isotermas de Freundlich. A relação dos dados experimentais e dos ajustes foram apresentados na Figura 14.

As isotermas permitem a determinação de parâmetros relacionados ao equilíbrio de adsorção e a quantidade máxima de Cr (III) adsorvida na superfície, além da identificação de processos físico – químicos envolvidos na adsorção. Os resultados foram apresentados na Tabela 6.

FIGURA 14 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do Cr (III) pela película prateada do café (material *in natura*). Comparação dos dados experimentais e os valores calculados nos métodos de Langmuir e Freundlich.

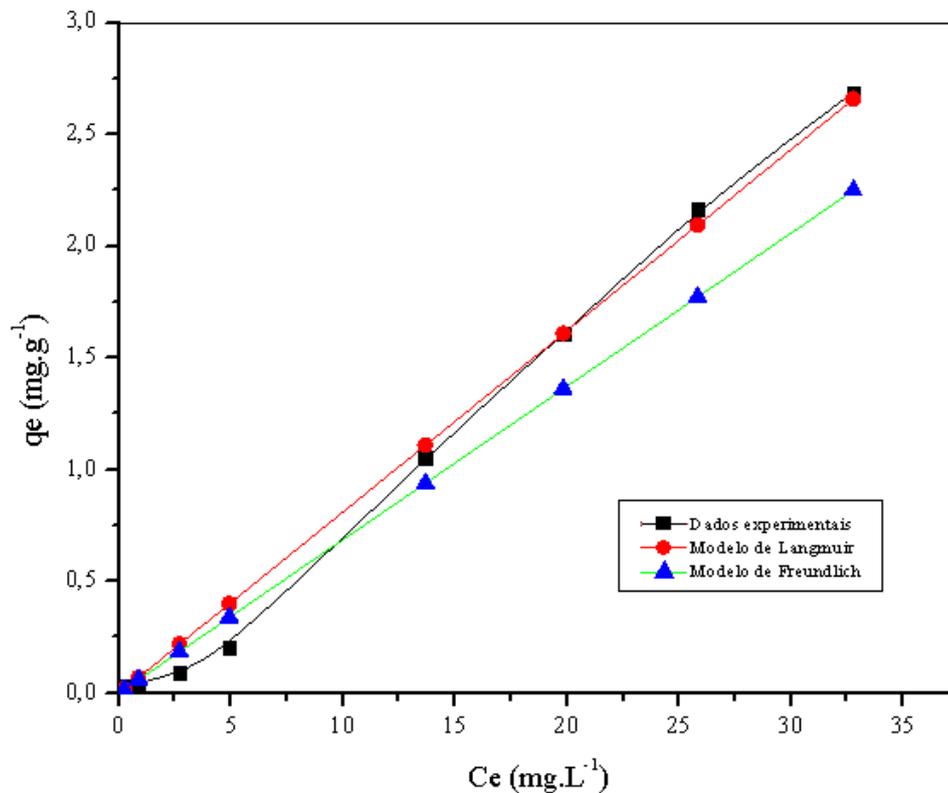


TABELA 6 - Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich para a adsorção material *in natura*.

Langmuir	
$Q_{\text{máx}} (mg\ g^{-1})$	13,977
$k_L (L.mg^{-1})$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
R_L	0,9250
R^2	0,9890
Freundlich	
$K_F (mg.g^{-1}) (L. mg^{-1})^{-1/n}$	0,0640
N	0,9330
R^2	0,9904

No estudo das isotermas de adsorção, os dados experimentais para a adsorção de íons Cr (III) pela película de café, proporcionaram bons ajustes para os dois modelos de isotermas, apesar que o coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich foi um pouco superior que o modelo de Langmuir.

O modelo proposto por Freundlich sugere a adsorção em multicamadas, considerando a superfície da película prateada de café heterogênea. Em relação aos sítios de adsorção possuem energias adsorptivas diferentes (TAVARES et al., 2019).

Os parâmetros de Langmuir sugerem um $Q_{\text{máx}}$ 13,97 mg g⁻¹ para o Cr (III) e o $R_L > 1$ indica uma adsorção favorável. Para as variáveis da isoterma de Freundlich, o valor de $1/n$ indica o tipo de adsorção, nesse caso o valor é aproximadamente 1, classificando a adsorção como linear, onde as energias de adsorção são equivalentes em todos os sítios ativos (FERREIRA et al. 2015).

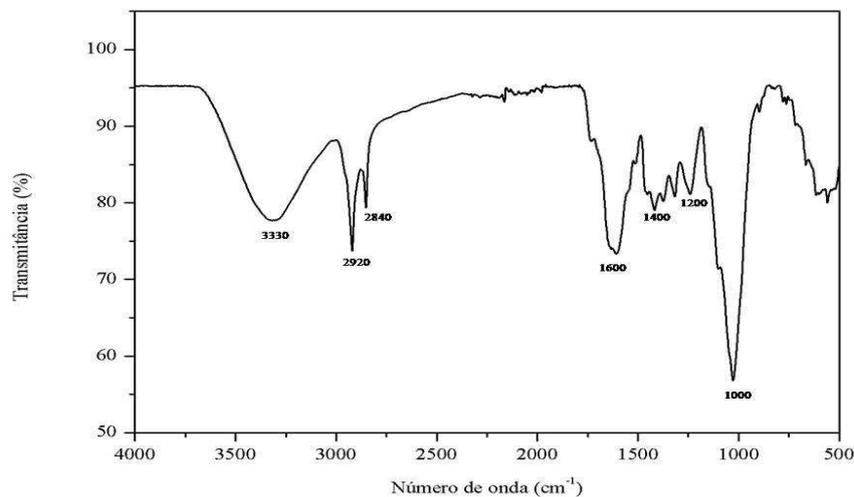
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Segundo Tsai (2006) nos estudos que envolvem materiais alternativos como sorventes, é fundamental a caracterização das propriedades físicas e químicas e quantificar os possíveis grupos superficiais responsáveis pelo fenômeno de sorção. Dentre a caracterização dos sólidos é desejável a identificação de grupos funcionais (FTIR), a determinação da morfologia (MEV),

composição qualitativa dos constituintes (EDS), distribuição dos tamanhos das partículas e a decomposição térmica (TGA) (SANTOS, 2013).

No espectro de infravermelho da película de café, apresentado na Figura 15, as principais bandas analisadas foram assinaladas, apontando os principais grupos funcionais presentes na superfície do material *in natura*. Essa quantidade de bandas de absorção indica a natureza complexa o sólido adsorvente. Segundo Yang e Lua (2003) a composição química da superfície do adsorvente influencia na capacidade de adsorção de metais, assim auxilia a compreensão das possíveis interações entre o adsorvente e o analito.

FIGURA 15 - Espectro de Infravermelho Médio obtido para a película prateada do café *in natura*.



A primeira banda larga assinalada está centrada no número de onda 3330 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O – H, presentes nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e nas unidades de lignina. Devido ao conteúdo de proteínas presentes na película prateada do café nesta região ainda existe uma contribuição devido ao estiramento N-H (STUART, 2004; SANCHEZ E ANZOLA, 2012).

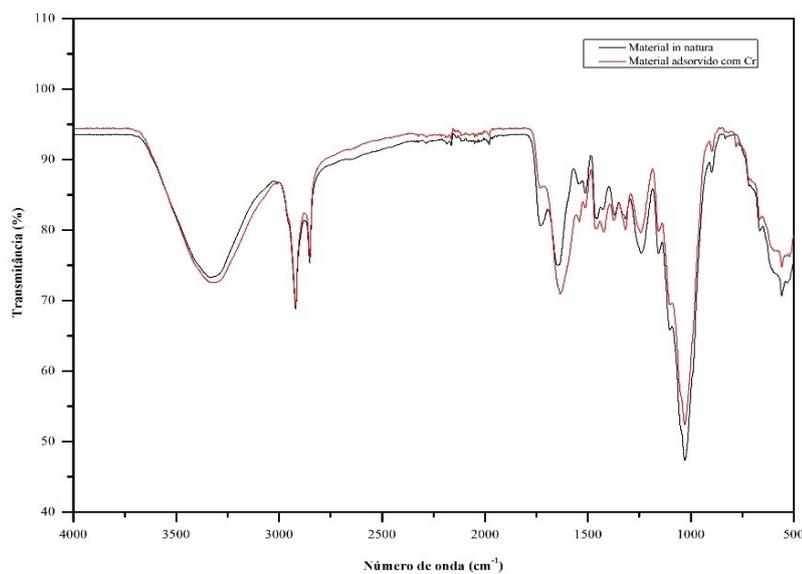
No número de onda 2920 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} representam o estiramento da ligação C – H, presentes em CH_2 alifático simétrico, assimétrico e CH_3 , respectivamente. Indicando cadeias longas de alcanos, base para a estrutura de proteínas e fibras que estão presentes no material vegetal (SANCHEZ E ANZOLA, 2012).

A banda centrada em 1600 cm^{-1} é uma atribuição aproximada para estiramento de C=C aromático (STEVENSON, 1994 apud VAZ, 2010, p.44). No número de onda 1400 cm^{-1} existe

o estiramento C-O, para 1200 cm^{-1} o pico pode estar relacionado ao estiramento C-O em ésteres. Na banda 1000 cm^{-1} refere – se ao estiramento de C-O, ligação presente em álcool, comum em polissacarídeos que como citado, fazem parte da composição do material vegetal (STEVENSON, 1994 apud VAZ, 2010).

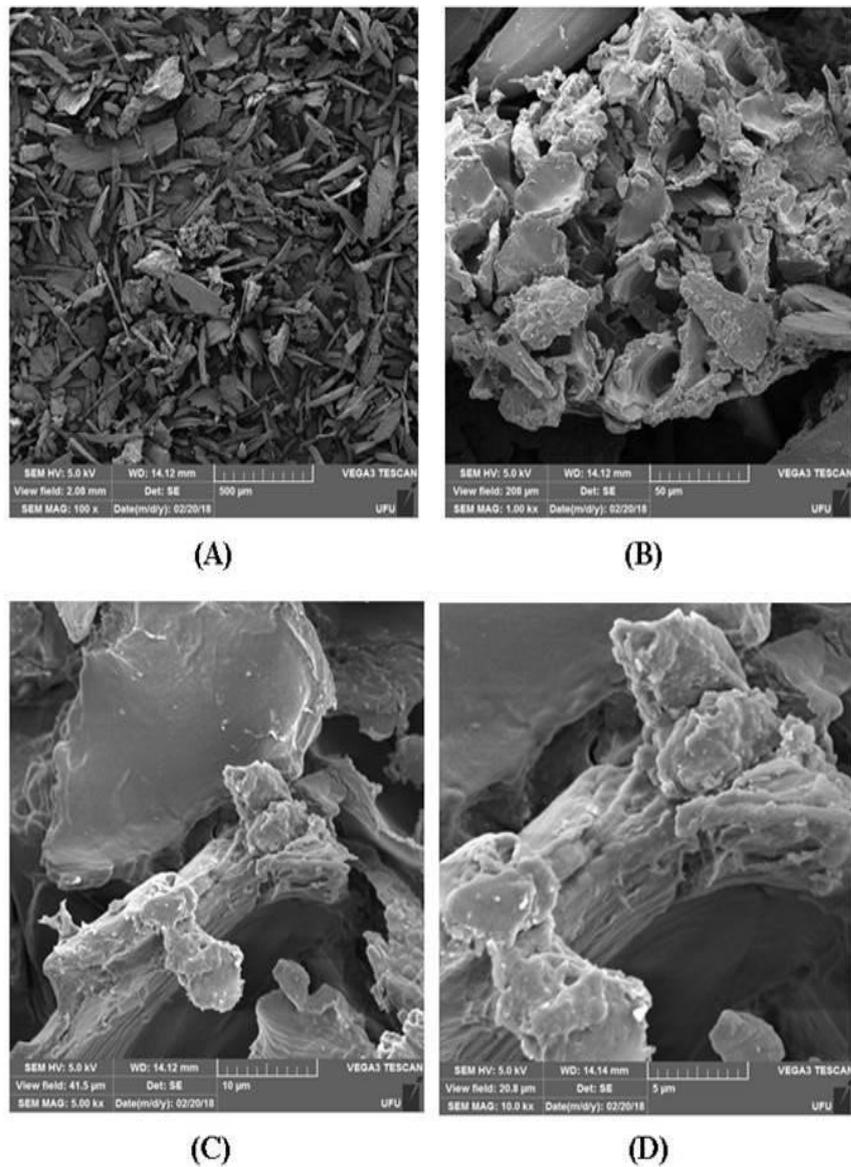
Após o processo de adsorção, apresentado na Figura 16, observa – se pequena modificação nas absorções, em torno de 1515 e 1735 cm^{-1} segundo Santos (2013 apud PARK et al., 2005 e BLÁZQUEZ et al., 2009), está relacionado ao envolvimento do grupo de ésteres na sorção do cromo, presentes nos materiais vegetais.

FIGURA 16 - Espectro FTIR comparativo para a película prateada do café *in natura* e após a adsorção de Cr (III).



Além da investigação dos grupos funcionais da superfície do material adsorvente é necessário avaliar sua morfologia, as micrografias eletrônicas de varredura estão apresentadas na Figura 17. A película de café possui uma superfície bastante heterogênea, regiões com blocos no formato de agulhas e granulometria pequena. Com o aumento da magnificação é possível observar regiões porosas, irregulares e interstícios que facilitam o processo de adsorção de íons metálicos. Diante disso, o material possui morfologia para ser empregado com fase sólida.

FIGURA 17 - Imagens obtidas no MEV da película prateada do café *in natura*. Magnificações: (A) 100x (B) 1000x (C) 5000x (D) 10000x.



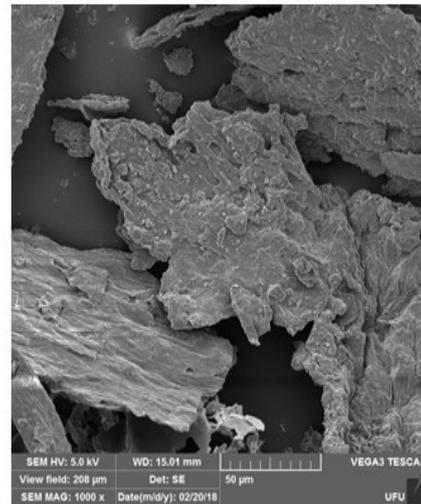
Fonte: da Autora (2018)

O material sólido após o processo de adsorção em batelada também teve suas micrografias definidas, apresentadas da Figura 18. É evidente a diferença das imagens F e G, quando comparadas a imagem do material *in natura*. As deformações observadas foram preenchidas, a superfície está uniforme, o que sugere que ocorreu a adsorção do Cr (III).

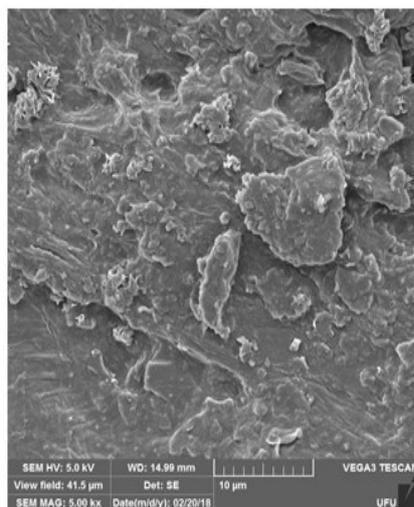
Figura 18 - Imagens obtidas no MEV da película prateada do café *in natura* com cromo adsorvido. Magnificações: (E) 100x (F) 1000x (G) 5000x (H) 10000x.



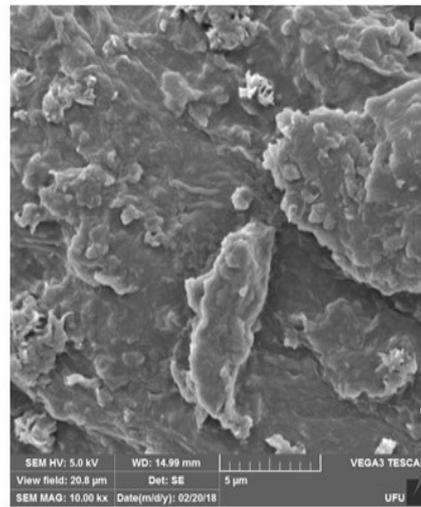
(E)



(F)



(G)



(H)

Fonte: da Autora (2018)

Ainda analisando a superfície do material é possível obter uma estimativa dos elementos químicos presentes na amostra, através da Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS. Quando o feixe incidente de elétrons atinge a amostra, os átomos são excitados, ao retornarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características daquele elemento, sendo possível a sua identificação e quantificação (LFF – USP, 2018). A determinação dos elementos é feita a partir de regiões definidas sobre a imagem da amostra, apresentado na Figura 19. Gerando o respectivo mapa dos elementos presentes naquela região, mostrados nas Figuras 20, 21, 22, 23, 24.

FIGURA 19 - Regiões escolhidas na película prateada de café *in natura*, para determinação de elementos químicos presentes.

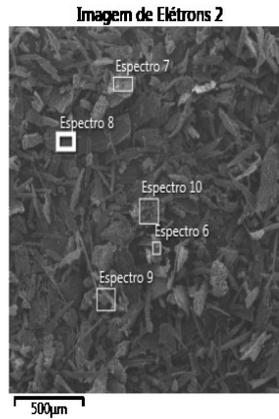


FIGURA 20- Mapa dos elementos químicos presentes na película de café *in natura*, região espectro 6.

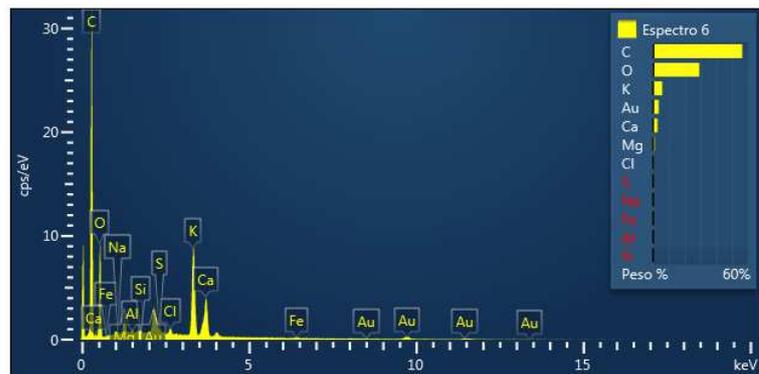


FIGURA 21 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café *in natura*, região espectro 7.

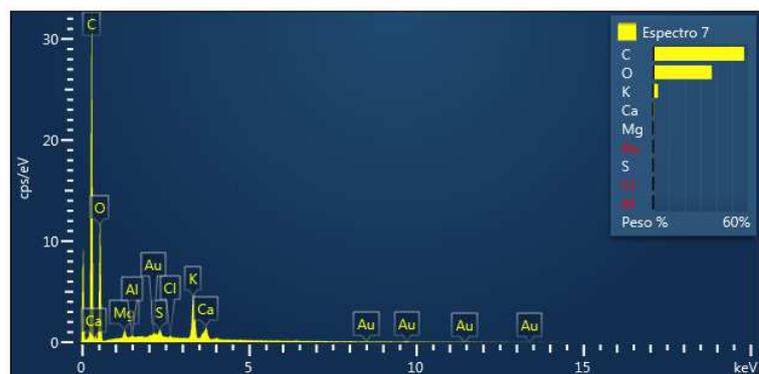


FIGURA 22 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café in natura, região espectro 8.

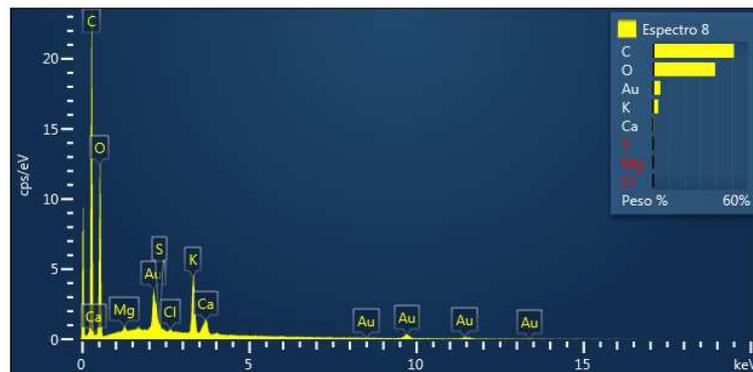


FIGURA 23 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café in natura, região espectro 9.

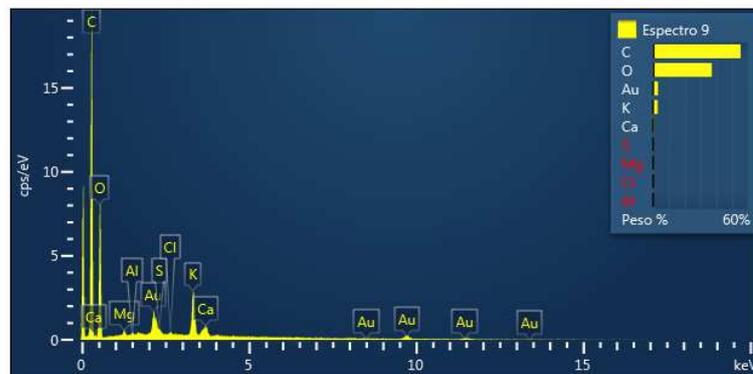
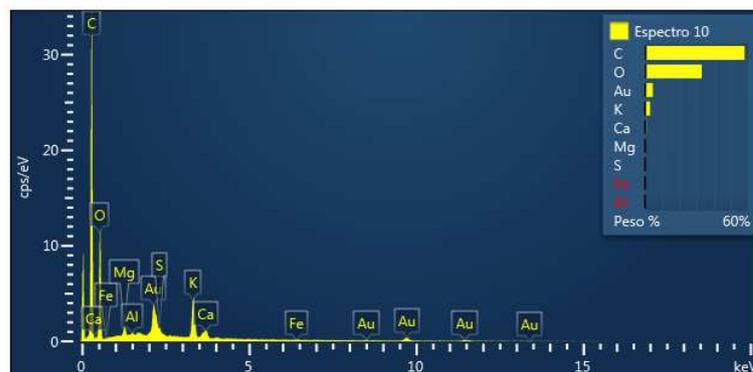


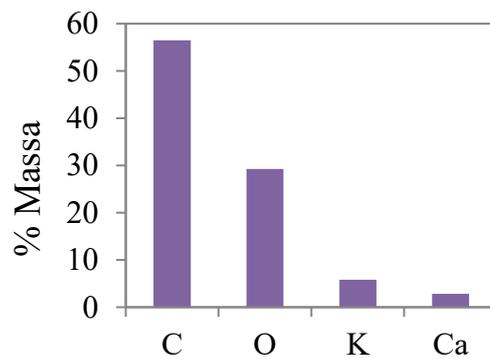
FIGURA 24 - Mapa dos elementos químicos presentes na película de café in natura, região espectro 10.



Como resultado dos mapas é possível determinar a concentração aparente dos elementos químicos presentes na amostra, fazendo uma média dos valores encontrados. Os principais elementos químicos na película de café foram C, O, K e Ca com mostrado na Figura 25. A partir das porcentagens elevadas de C e O é possível associar a composição dos polissacarídeos, fibras

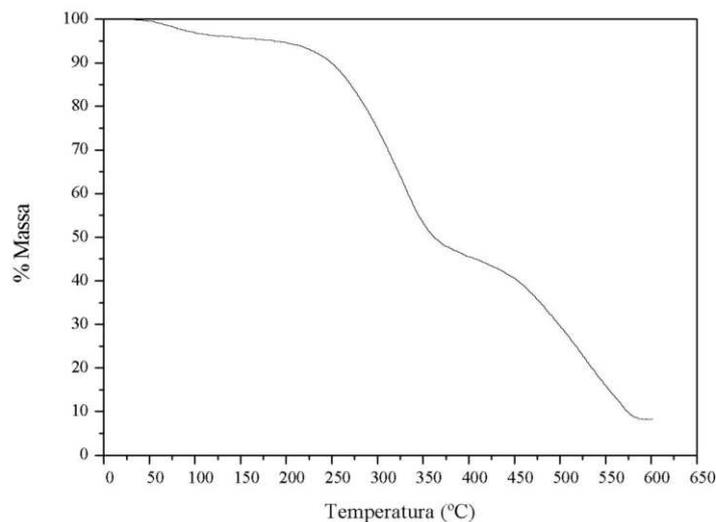
e proteínas presentes no material estudado (SANCHEZ E ANZOLA, 2012; JANISSEN E HUYNH, 2018).

FIGURA 25 - Porcentagem em massa dos principais constituintes da película prateada do café *in natura*.



A análise termogravimétrica (TGA) fornece uma curva de decomposição térmica em função da temperatura, apresentada da Figura 26. Segundo Alves (2013) a perda de massa pode ser dividida em quatro etapas relativas aos principais componentes do material: umidade, celulose, hemicelulose e lignina.

FIGURA 26 - Curva de decomposição térmica da película prateada do café *in natura*.



A primeira etapa de variação de massa, acontece de 0 a 250 ° C referente a eliminação de água adsorvida, aproximadamente 10%. Como a película de café é um resíduo obtido da torra industrial a umidade do material é pequena. A segunda variação da massa é 40%,

ocorrendo de 250 a 350 ° C se deve provavelmente à decomposição de matéria orgânica que constituem a fração proteica e fibras presentes no material vegetal (ARAÚJO, 2009). Outra faixa de temperatura de 350 a 550 ° C, sinaliza a decomposição de outros componentes como: unidades celulósicas e ligninas (ALVES, 2013).

A Figura 27 apresenta o gráfico obtido para determinação do ponto de carga zero e observa-se uma faixa praticamente constante entre pH 6 e 9. Nesta faixa, tem-se o ponto de carga zero, ou seja, a carga total superficial nesta região é nula. A definição do pH_{pcz} é o ponto de interseção, no gráfico pH_{inicial} – pH_{final} em função do pH_{inicial} (REGALBUTO, et al. 2004). Na Figura 28, o valor definido para pH_{pcz} = 6.

FIGURA 27 – PCZ da película prateada do café *in natura*

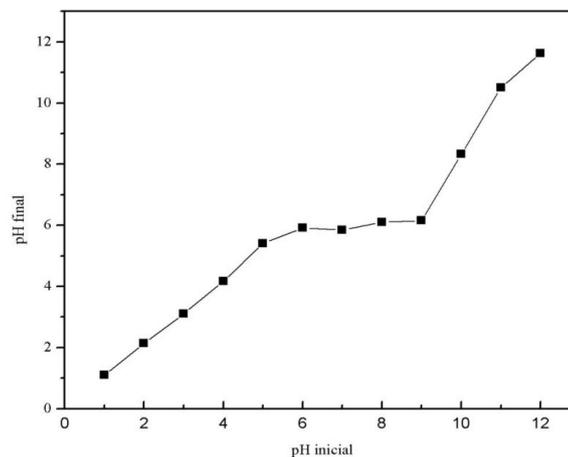
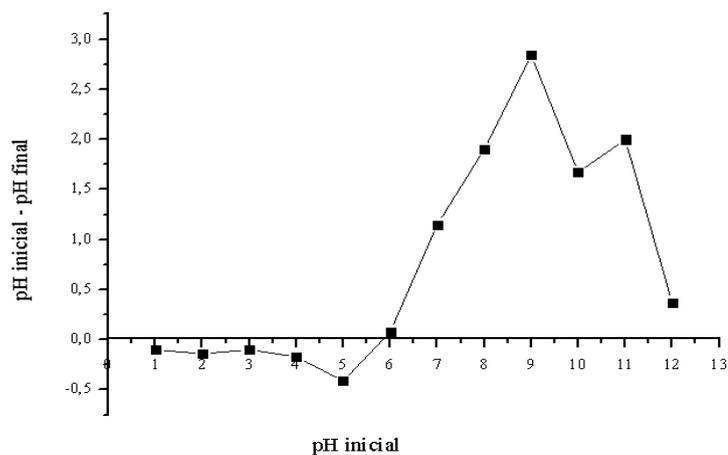


FIGURA 28 - Ponto de carga zero do material *in natura*.



Em meio com pH maior que 6 a película de café apresenta-se negativamente carregada, possuindo a habilidade de adsorver espécies positivamente carregadas. Em meio com pH

menor do que 5, o material vegetal encontra-se positivamente carregado e poderá adsorver espécies negativas.

Com todas as características apresentadas pela película de café *in natura*, evidenciam seu potencial em processos de adsorção de íons metálicos. Além das características relativas ao baixo custo, visto que é um resíduo industrial e fácil obtenção do material.

5.3 OTIMIZAÇÃO DAS ETAPAS DPX

As etapas empregadas na extração utilizando DPX são: condicionamento da fase extratora, aspiração da amostra, aspiração de ar, dispensar a amostra e eluição (ilustrado na Figura 3). Para o uso dessa extração, cada etapa deve ser estudados para estabelecer a melhor condição de equilíbrio.

O ciclo de condicionamento consiste na aspiração e dispensação de 1 mL de água deionizada, essa etapa serve para compactar a fase sólida na ponteira pois a película prateada ao ser transferida se dispersa no interior da ponteira (TAVARES, 2017). A água dispensada é levada para a leitura no F AAS, sendo esse o sinal analítico de branco para referência aos sobrenadantes obtidos.

Para otimizar todas as etapas necessárias para a DPX, identificar o volume de solução a ser aspirado e a massa de fase sólida a ser utilizada são pontos importantes. Partindo do estudo em batelada, apresentado anteriormente no estudo de adsorção, a massa de adsorvente utilizada inicialmente foi 25,0 mg.

A ponteira utilizada na DPX comporta até 5 mL de líquido, o que permite a aspiração de diferentes volumes de amostras. A escolha dos volumes de estudo considerou que no interior da ponteira, além da solução é necessário um espaço vazio para que na etapa de aspiração de ar possa misturar bem a amostra e a fase sólida. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29.

Os maiores valores de extração obtidos foram para os volumes 2 mL e 4 mL, respectivamente 76% e 72%. O volume de solução aspirado para a extração de Cr (III) influenciará na dosagem de analito disponível para a adsorção. Por isso, o volume de 4 mL, foi escolhido. Nessa etapa da DPX quanto mais analito ficar retido no material adsorvente melhor, pois essa massa irá influenciar na concentração obtida na eluição. Na intenção de se reduzir a massa de fase sólida utilizada, um estudo com valores de massas menores foi realizado, os resultados estão apresentados na Tabela 7.

FIGURA 29 – Ensaio volume de solução. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; solução 1 mg L⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); 1 ciclo de aspiração da amostra.

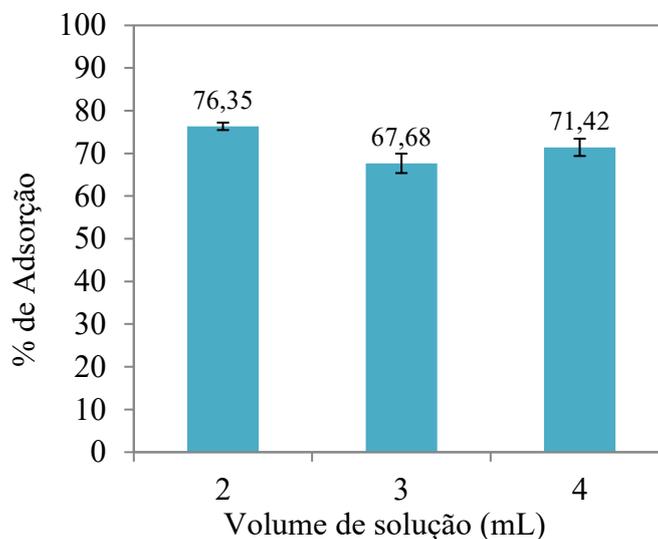


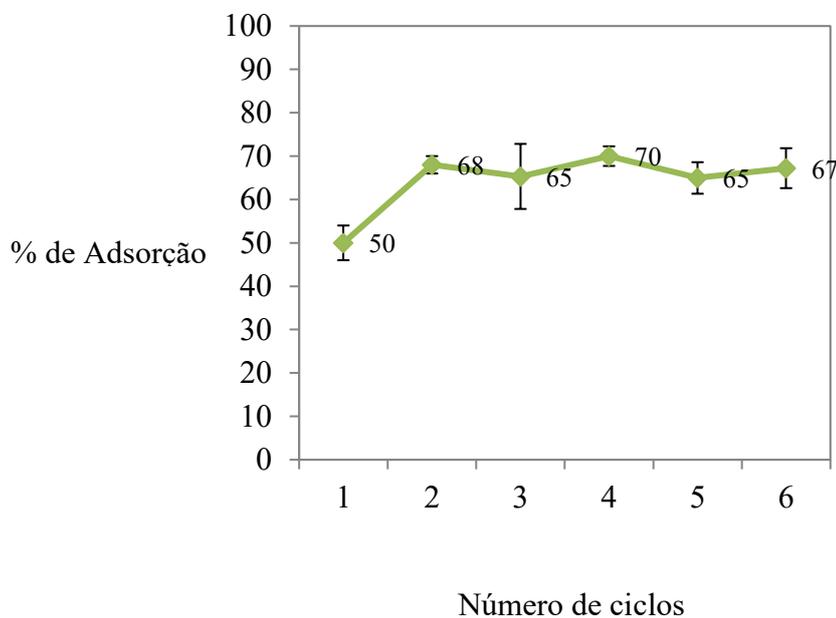
TABELA 7 – Estudo da massa da película de café *in natura*. Condições: solução 1 mg L⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); 1 ciclo de aspiração da amostra (4mL).

Massa (mg)	% Adsorção	Desvio Padrão (%)
5	75	1
10	76	2,7
15	75	2,5
20	78	2,4
25	79	0,7

A partir do estudo de massa desenvolvido, para o volume de solução já definido, a melhor massa da película de café a ser empregada é 25 mg, sendo essa também uma boa quantidade para se manipular nas ponteiros. Essa massa de material adsorvente fornece um número maior de sítios ativos e por isso maior adsorção do íon metálico. Esses resultados de extração em função da massa obtidos, diferem do estudo em batelada, pois no ciclo de extração a aspiração de ar na DPX, garante uma difusividade maior entre a fase sólida e a solução.

Estabelecido o volume de solução a ser aspirado e a massa de fase sólida, investigar a influência do número de ciclos de extração é importante. Determinando a quantidade de vezes que a amostra será aspirada, para aumentar a extração de cromo, os resultados estão na Figura 30. A escolha do número de ciclos utilizado considerou o tempo total para extração, cada ciclo 30 s, e a variação significativa na extração de Cr (III).

FIGURA 30 – Estudo do número de ciclos de extração da solução. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; solução 1 mg L⁻¹ Cr (III); 1 ciclo de condicionamento (1mL); aspiração da amostra (4 mL).

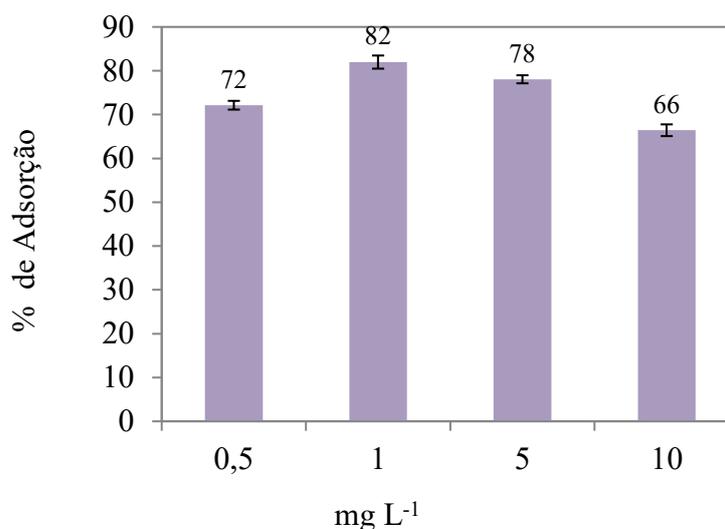


Para Chaves et al. (2015), o número de ciclos de extração influenciará no tempo total de análise na DPX, sendo então uma etapa importante de otimização. Os valores obtidos para 2 e 4 ciclos de extração estão próximos, respectivamente 68 e 70%. Levando em consideração o tempo total de extração, 2 ciclos se tornam suficientes para uma boa remoção do analito. Observando o gráfico, aumentar o número de ciclos de extração não é necessário, pois a medida que a mesma solução é aspirada repetidas vezes os sítios ativos vão sendo preenchidos e com o equilíbrio atingido não é possível aumentar a remoção de Cr (III).

A concentração de analito que resta no equilíbrio depende também da concentração inicial da amostra aspirada, visto que existe interação entre adsorvato – adsorvato e adsorvato – adsorvente. Como forma de avaliar as otimizações estabelecidas para a massa, o volume e o

número de ciclos de extração, outras concentrações foram testadas em função da porcentagem de adsorção. A Figura 31 mostra os valores obtidos.

FIGURA 31 – Estudo da influência da concentração de Cr (III) nas condições otimizadas da DPX. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL).

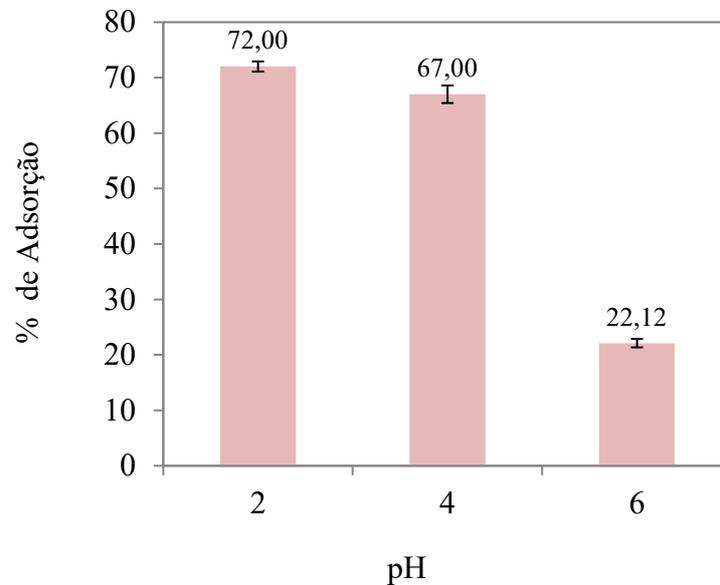


Com a investigação de diferentes concentrações de Cr (III) na DPX é possível observar que não há variação significativa na extração, os valores estão próximos a 70% de adsorção. Ou seja, os parâmetros otimizados atendem uma faixa de concentração que varia de 0,5 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹, ampliando a variedade de amostras que podem ser empregadas nesse tipo de extração.

O pH pode influenciar na adsorção do Cr (III), visto que essa espécie prevalece em valores específicos, já apresentados na Figura 4. Para o ajuste do pH do meio utilizou-se soluções de HCl ou NaOH 0,10 mol L⁻¹, pois segundo Alves (2013) soluções tampão influenciam no sinal analítico para o metal, devido a competição dos íons metálicos com os íons presentes no tampão pelos sítios de adsorção. Além da possibilidade de complexação dos ânions do tampão com o Cr (III). A Figura 32 mostra os valores obtidos.

A escolha dos valores de pH para estudo considerou a faixa que não ocorre a remoção de cromo por precipitação. Os valores escolhidos para estudo foram pH 2, 4, 6.

FIGURA 32 – Estudo de pH. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; solução 1 mg L⁻¹ Cr (III) em diferentes valores pH; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL).

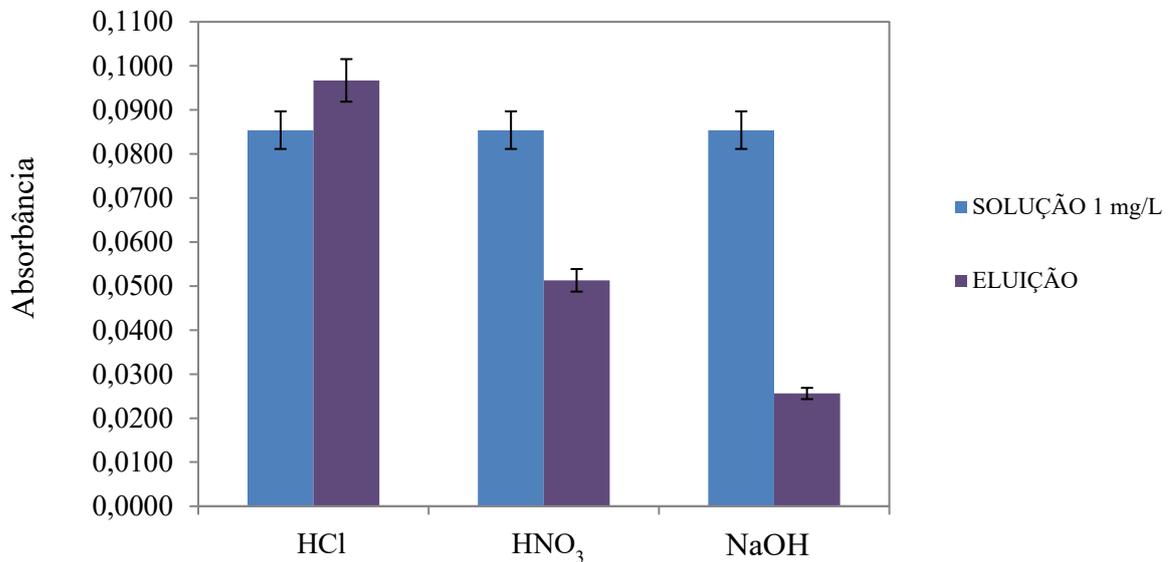


A melhor extração ocorreu no pH 2, 72%. Valores de pH_{pcz} na faixa de 6 a 9, indicam superfícies anfóteras, de forma geral grupos ácidos e básicos da superfície do material são afetados igualmente pelo pH do meio, o que explica a adsorção do Cr (III) nessa condição.

Outra etapa a ser otimizada é a eluição. Para a investigação inicial a dessorção do Cr (III) da superfície do adsorvente, algumas soluções foram empregadas como HCl, NaOH e HNO₃ todas na concentração de 0,5 mol L⁻¹ (ALVES, 2013). No mesmo experimento é possível avaliar a dessorção e a possibilidade da pré – concentração do íon metálico, baseado nisso 1 mL de cada solução foram empregados. Os resultados estão apresentados na Figura 33.

Segundo Alves (2013) um eluente adequado para a dessorção de íons metálicos a partir de um adsorvente deve ser eficaz e não poluente. Os resultados foram expressos em sinal de absorvância e apresentado as etapas na DPX. Assim o sinal de referência é o da solução de 1 mg L⁻¹ de Cr (III). Em seguida foi realizada a eluição.

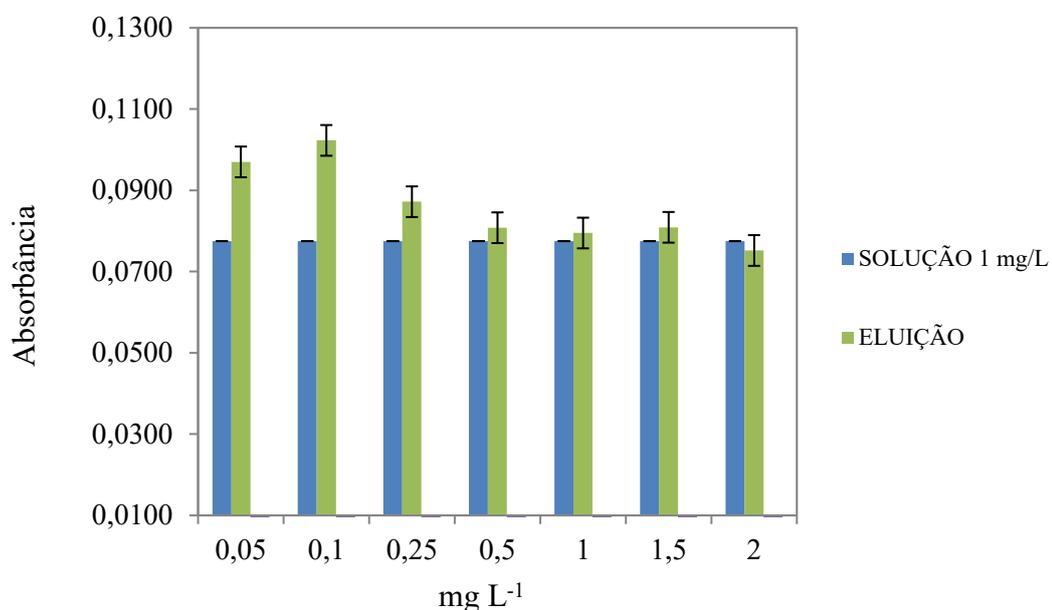
FIGURA 33 – Estudo inicial da etapa de eluição. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*; solução 1 mg L⁻¹ Cr (III) com pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição (1mL).



O aumento do sinal analítico na eluição foi observado apenas para o ácido clorídrico, sendo assim é o melhor eluente a ser empregado. Isso pode estar relacionada ao fato de íons cloreto complexarem com os íons cromo, facilitando assim sua saída da superfície do material adsorvente (ALVES, 2013).

Estabelecido qual solução apresentou capacidade de dessorção do analito, um estudo de concentração é necessário. Como citado anteriormente, para a escolha do eluente considera-se as agressões ao meio ambiente, assim ácidos diluídos devem ser empregados. A Figura 34, apresenta os resultados de eluição para diferentes concentrações de ácido clorídrico em função do sinal analítico.

FIGURA 34 – Estudo inicial da etapa de eluição. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*, solução 1 mg L⁻¹ Cr (III) pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição (1mL).



As concentrações 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ apresentaram os melhores sinais de eluição, os maiores valores de absorvância que indicam a maior concentração de Cr (III). A eluição consiste em desorver o analito em um volume de solução, quanto menor o volume utilizado é possível ainda pré – concentrar o analito. Com isso a concentração 0,1 mol L⁻¹ foi escolhida como melhor condição para eluição do cromo. Visto que, conseguiu desorver uma quantidade maior do íon metálico, apresentou o maior o sinal analítico.

Identificado o HCl 0,10 mol L⁻¹ como o melhor eluente, um estudo do volume a ser empregado na eluição e o número de ciclos de eluição são as etapas finais de otimização da pré – concentração utilizando a DPX. A Figura 35 expõe os resultados do estudo do volume de eluição.

O volume de 0,2 mL forneceu um aumento no sinal analítico de aproximadamente 5 vezes. Com a intenção de pré – concentrar o analito, esse foi o volume selecionado. Porém, com essa quantidade é possível apenas 1 ciclo de eluição, pois é o volume suficiente para o contato com a de massa do adsorvente. As condições otimizadas estão apresentadas na Tabela 8.

FIGURA 35 – Estudo volume de eluição. Condições: 25 mg de adsorvente *in natura*, solução 1 mg L⁻¹ Cr (III) pH = 2; 1 ciclo de condicionamento (1mL); 2 ciclos aspiração da amostra (4 mL); 1 ciclo de eluição com diferentes volumes.

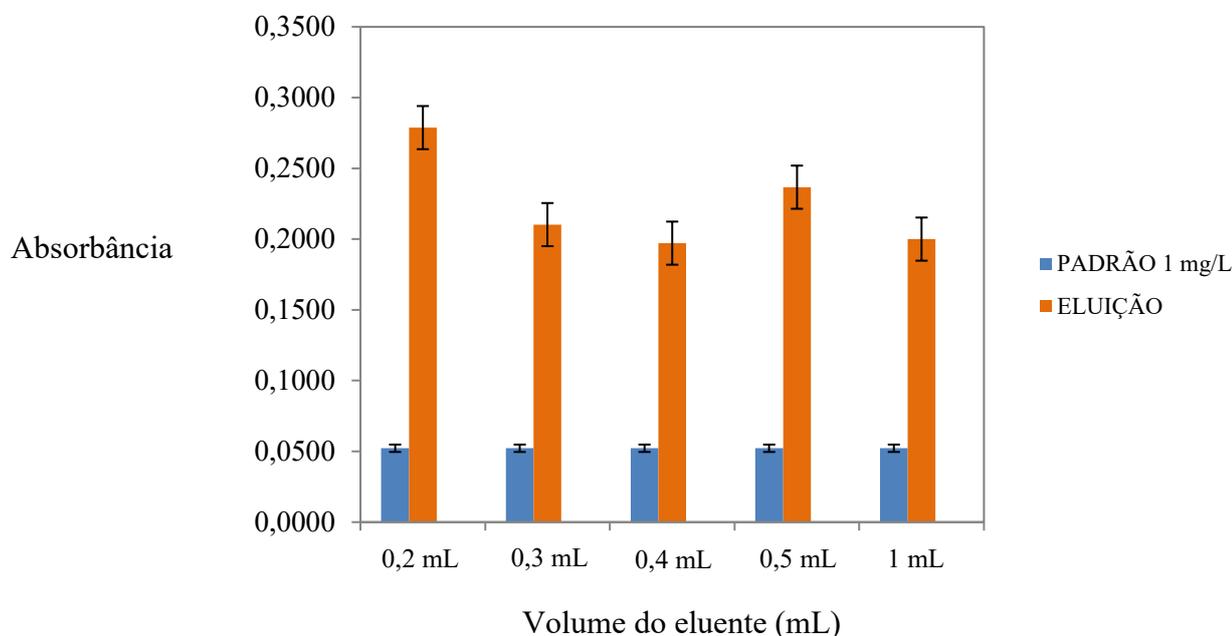


TABELA 8 – Condições otimização da pré – concentração de Cr (III)

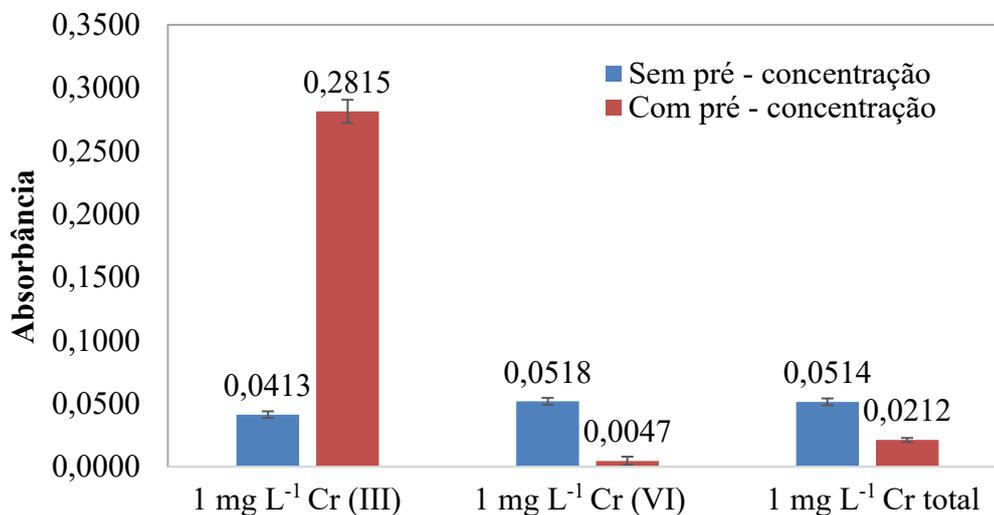
Otimização	Resultado
Volume condicionamento	1 Ml
Volume de amostra	4 Ml
Ciclos de extração	2 ciclos
Eluente	HCl 0,1 mol L ⁻¹
Volume do eluente	0,2 Ml

5.4 ESTUDO DA SELETIVIDADE DA EXTRAÇÃO: Cr (III) e Cr (VI)

A análise direta em F AAS, etapa sem pré-concentração não é capaz de discriminar as diferentes espécies de cromo, o que já era esperado quando se emprega essa técnica de detecção.

Com os resultados obtidos, apresentados na Figura 26, na etapa com pré-concentração, é possível identificar que a fase sólida de estudo é seletiva a espécie de Cr (III). Com isso o procedimento proposto pode ser empregado para a pré-concentração dessa espécie. Esta hipótese pode ser reforçada analisando a pré-concentração simultânea de ambas as espécies numa concentração total de 1 mg L^{-1} , somente 41% desse total é detectado, da qual é referente ao Cr (III).

FIGURA 36 Resultados obtidos com e sem a etapa de pré-concentração por DPX para verificação da seletividade do método proposto ($n = 3$).



5.5 ESTUDO DE INTERFERENTES

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8. Um determinado íon foi considerado interferente para o Cr (III) quando a diferença entre as absorbâncias medidas foi superior a 10% (COELHO, 1995). As variações do sinal analítico podem ser atribuídas tanto à natureza do adsorvente e a fenômenos específicos da técnica F AAS. Isto é possível ocorrer competição de outros cátions pelos sítios de adsorção (Araújo et al., 2010).

TABELA 9 – Fator de interferência dos íons da fase líquida na pré-concentração de Cr (III)

Interferente	Razão cromo: interferente				
	1:0,5	1:1	1:10	1:100	1:1000
Ca	1,03	1,32	1,34	1,28	0,10
Fe	1,31	1,43	2,67	0,09	0,10
Na	0,95	1,04	1,05	0,99	0,00
Ba	1,00	1,17	0,20	0,04	0,03
Mg	0,99	1,38	1,30	0,05	0,02

Para $FI = 1,00$ significa que não há interferência, $FI > 1,10$ indicam interferência por um aumento do sinal analítico e $FI < 0,90$ indicam interferência por um decréscimo do sinal analítico (COELHO, 1995).

Os resultados mostraram que a presença em altas concentrações (1:1000) de qualquer um dos metais afeta significativamente na determinação do Cr (III). Em concentrações elevadas dos interferentes, deve-se observar que as interações de volatilização podem diminuir o sinal para o cromo devido a um aumento da população de átomos no estado fundamental. Essas espécies podem concorrer tanto no processo de volatilização, como na ionização, decorrente de numerosas vias de dissociação e associação responsáveis pela atomização do elemento de interesse (SKOOG, 2002; SKOOG, 2006).

No estudo isolado de cada metal, averiguou-se que o Ba e Mg exercem interferência causando a diminuição do sinal de absorvância para o Cr (III), quando estiverem em proporções maiores que a do analito. A diminuição da absorvância pode ser afetada por algumas razões, dentre elas moléculas estáveis podem ser formadas durante a atomização dos elementos. Por exemplo, em meio clorídrico, a fração de magnésio, que se encontra na forma de $MgCl_2$ volátil, escapa a formação de óxidos simples ou duplos que são refratários. Estas observações são válidas também para o cálcio (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004; SKOOG, 2006).

Em concentração menor que do Cr (III) o Ca não interfere no sinal analítico, nas outras concentrações tanto o Ca, quanto o Fe exercem interferência aumentando o sinal analítico em determinadas concentrações e diminuindo o sinal analítico em outras proporções (quando o interferente é superior à concentração do analito). Na chama, é possível ocorrer combinações antes da volatilização. Por exemplo, a atomização do cromo pode ser afetada pelo ferro, devido a formação de cromita ($FeCr_2O_4$), reação que ocorre a $580\text{ }^\circ\text{C}$, esse composto refratário é formando antes da volatilização do cromo (KRUG; NOBREGA; OLIVEIRA, 2004).

5.6 FIGURAS DE MÉRITO

A eficiência da pré-concentração foi avaliada por meio do fator de pré-concentração, sendo determinado através da construção de uma curva analítica de calibração obtida com etapa de pré-concentração e outra curva de calibração sem etapa de pré-concentração, apresentadas na Figura 37 e 38. A razão entre os coeficientes angulares das curvas obtidas favoreceu um fator de pré-concentração igual a 11, ou seja esse é o aumento da sensibilidade do procedimento proposto.

FIGURA 37 - Curva de calibração sem etapa de pré-concentração

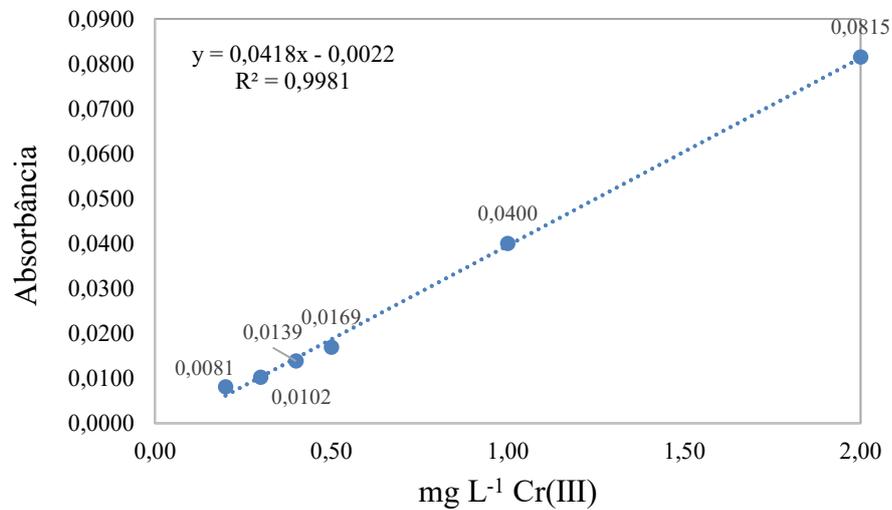
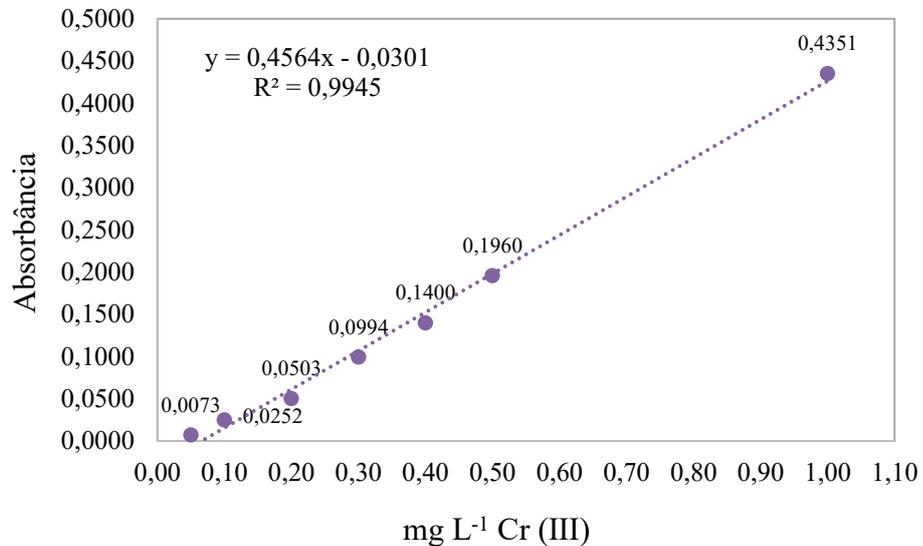


FIGURA 38 - Curva de calibração com etapa de pré-concentração



Esse ganho adicional de sensibilidade na técnica de F AAS sob as condições otimizadas para o uso da DPX, refletiram na obtenção dos valores de limite de detecção $0,0062 \text{ mg L}^{-1}$ e limite de quantificação $0,0207 \text{ mg L}^{-1}$. Esses parâmetros são relevantes para avaliar o desempenho de um método analítico para a determinação de espécies em pequenas concentrações. A curva de calibração obtida pelo procedimento desenvolvido cobriu uma faixa linear de trabalho, com coeficiente de correlação maior do que 0,99 (ANVISA, 2003). A tabela 10 apresenta as figuras de mérito para o procedimento proposto.

TABELA 10 - Figuras de mérito do procedimento para pré-concentração de Cr (III)

Parâmetro	Valor obtido
Faixa linear de trabalho (mg L^{-1})	0,02-1,00
Equação de calibração	$y = 0,4564x - 0,0301$
Coeficiente de correlação	0,9945
Limite de Detecção (mg L^{-1})	0,0062
Limite de Quantificação (mg L^{-1})	0,0207
Fator de pré-concentração	11

A exatidão do método foi investigada usando o material de referência certificado de água APS-1071, na tabela 11 os valores encontrado, os resultados estavam de acordo com a faixa aceitável.

TABELA 11 – Determinação da exatidão do procedimento para pré-concentração de Cr (III) (n=3)

	Cr $\mu\text{g/mL}$	Cr (III) encontrado $\mu\text{g/mL}$	% Recuperação
APS – 1071	100	86 ± 2	86

5.7 APLICAÇÃO DO PROCEDIMENTO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

O procedimento sugerido foi aplicado em duas amostras de água, ambas as amostras também foram fortificadas com solução de 1 mg L^{-1} Cr (III). Os resultados são mostrados na Tabela 12. A única etapa de preparação da amostra necessária foi o ajuste do pH do meio para 2.

Na amostra 1, o Cr (III) não foi detectado devido à concentração do analito abaixo do limite de detecção. A amostra 2 apresentou uma concentração de cromo, mas um valor dentro do permitido pela legislação. Para os testes de fortificação com a recuperação de íons Cr (III), é evidente que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito matriz, uma vez que os valores obtidos estão dentro do intervalo aceitável de 80 a 120% (IUPAC, 2000).

TABELA 12. Determinação de Cr (III), em mg L^{-1} , em amostras de águas (n=3)

Amostras	Cr (III) adicionado (mg L^{-1})	Cr (III) encontrado (mg L^{-1})	% Recuperação
Amostra 1	0	n.d.	-
Amostra 1 + 1 mg L^{-1} Cr (III)	1	$1,04 \pm 0,03$	104
Amostra 2	0	$0,03 \pm 0,003$	-
Amostra 2 + 1 mg L^{-1} Cr (III)	1	$1,03 \pm 0,030$	103

n.d.: não detectado

O procedimento desenvolvido apresentou limite de quantificação abaixo do valor máximo tolerado pela legislação ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) comprovando a aplicabilidade do mesmo para determinação de Cr (III) em amostras de água potável, bem como a sua possível aplicação em outras matrizes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A película prateada de café *in natura*, demonstrou ser bastante eficiente na adsorção do Cr (III), assim é possível sugerir a aplicação desse resíduo agroindustrial. Nos estudos de adsorção apresentou uma cinética rápida, equilíbrio atingido em 10 minutos, com remoção de 50% no sistema em batelada e valores próximos a 70% na DPX. Nos dois sistemas a massa de fase sólida utilizada foi 25 mg.

Os resultados dos estudos de caracterização apontaram que a película prateada de café *in natura* pode ser empregada como adsorvente alternativo para a adsorção de Cr (III). A técnica FT-IR sinalizou a presença fibras, componentes proteicos e grupos ésteres o que permite inferir a interação do íon metálico com a superfície do material adsorvente. Nas micrografias revelaram uma matriz complexa e heterogênea, superfície que facilita a adsorção dos íons. A partir do ajuste nos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich pelos parâmetros obtidos a adsorção é favorável e linear.

A extração e pré-concentração na DPX é um método promissor, requer baixos volumes de amostra e de HCl para eluição do Cr (III). Condições otimizadas, indicaram 25 mg de adsorvente, 2 ciclos de extração, 1 ciclo de eluição com 200 μL de HCl 0,1 mol L^{-1} as melhores condições de equilíbrio para a adsorção.

O método de pré-concentração desenvolvido neste estudo proporcionou boa sensibilidade. Extração e pré-concentração usando DPX é uma promessa, exigindo baixos volumes de amostra e HCl para eluição de Cr (III). Condições otimizadas indicadas são: 25 mg de adsorvente, 2 ciclos de extração, 1 ciclo de eluição com 200 μL de 0,1 mol L^{-1} HCl, o melhor condições de equilíbrio para adsorção. O controle do pH inicial da solução contendo os íons de interesse foi suficiente para preparação da amostra. Quanto à aplicabilidade, o teste de precisão em material de referência e testes de recuperação em amostras, os valores foram satisfatórios, mostraram que o método pode ser aplicado em amostras de água.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC - Associação Brasileira da Indústria do Café. A História do Café: Origem e Trajetória. Disponível em <<https://www.brasitaliacafe.com.br/anexos/880/27711/a-origem-do-cafe-pdf>>. Acesso: 01 dez. 2018.

ABRAHÃO, S.A. *Qualidade da bebida e atividade antioxidante em in vivo e in vitro*. 2007. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2007.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. Química Nova, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>

ALVES, V. N. *Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente*. 2013. 136f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2013.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *Selective extraction and preconcentration of chromium using Moringa oleifera husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry*. 2013. Microchem. J. 109:16–22. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.030>

ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J.N.; ROUX, K.C.P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. *Determination of cadmium in alcohol fuel using Moringa oleifera seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS*. 2010. Talanta 80:1133-1138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.040>

ANDERSON, R. A. Essentiality of chromium in humans. Sci. Tot. Environ. N° 86 (1989), 75 - 81. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90196-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90196-4)

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P.G. *Chromium (III) removal from water and wastewater using a carboxylate-functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue*. Journal of Colloid and Interface Science 316 (2007) 268–276.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.051>

ARAÚJO, C. S. T. *Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando Moringa oleifera Lam.* 2009. 186f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.

AUGUSTO, F.; HANTAO, L. W.; MOGOLLO’N, N. G. S.; BRAGA, S. C. G. N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 43, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>

BORDIN, D. C. M.; ALVES, M. N. R.; CAMPOS, E. G.; MARTINIS, B. S. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. Journal of Separation Science. 2016, 39, 1168–1172.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201500932>

BORGES, A. R. *Análise da especiação química do cromo em águas naturais e de abastecimento em Rio Grande/RS.* 2009. 104f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, 2009.

BRASIL. CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Data da legislação: 17/03/2005 – Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>.

BRASIL. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

BRIGANTE, T.A.V.; MIRANDA, L.F.C.; DE SOUZA, I.D.; ACQUARO JÚNIOR, V. R.; QUEIROZ, M. E. C. *Pipette tip dummy molecularly imprinted solid-phase extraction of Bisphenol A from urine samples and analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometry*. J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci. 2017. 1067:25–33.

<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.09.038>

CHAVES, A. R.; MOURA, B. H. F.; CARIS, J. A.; RABELO, D.; QUEIROZ, M. E. C. The development of a new disposable pipette extraction phase based on polyaniline composites for the determination of levels of antidepressants in plasma samples. *Journal of Chromatography A*, 1399 (2015) 1–7.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.04.027>

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

CONCEIÇÃO, V., FREIRE, F. B., CARVALHO, K. Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 35, n. 1, pp. 53-58. 2013.

<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.13091>

COONEY, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220-229, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Series on Chemical Engineering. Vol 2. Imperial College Press, reprinted 2008.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F.; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. *Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (1), 107-134. INSS 1984-6835.

<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170010>

ELABBAS, S.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; OUAZZANI, N. Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. *Journal of Environmental Management* 166 (2016) 589-595.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.012>

ERDOGAN, S.; ONAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; BILMEZ-ERDEMOGLU, C.; SARICI-OZDEMIR, C.; KOSEOGLU, E.; IÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science* 252 (2005) 1324–1331.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.089>

FERNANDES, V. C.; DOMINGUES, V. F.; MATEUS, N.; MATOS, C. D. Comparison of Disposable Pipette Extraction and Dispersive Solid-Phase Extraction in the QuEChERS Method for Analysis of Pesticides in Strawberries. *Journal of Chromatographic Science* 2014; 52: 1339–1345.

<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmu003>

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu²⁺ e Cr³⁺ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. *Cerâmica* 61 (2015) 435-441.

<https://doi.org/10.1590/0366-69132015613601945>

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. *An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry*. *Anal. Chim. Acta*, 259-264, **2003**.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00632-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00632-7)

FLAME ATOMIC ABSORP. SPECTROM. - Manual de Instrução, Varian[®], 1989.

FOUST, S. A. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GAO, Y.; XIA, J. Chromium contamination accident in China: viewing environment policy of China. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011), pp. 8605-8606.

<https://doi.org/10.1021/es203101f>

GIL-CARDEZA, M. L.; FERRI, A.; CORNEJO, P.; GOMEZ, E. Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: Presence of Cr (III) in glomalin related protein fraction. *Science of the Total Environment* 493 (2014) 828–833.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.080>

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. "*Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*". *Journal Chemical Society*, 3973, 1960.

<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: Edição do autor, 1980.

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

HAMILTON, E. M.; YOUNG, S. D.; BAILEY, E. H.; WATTS, M. J. *Chromium speciation in foodstuffs: A review*. *Food Chemistry*, Volume 250, 1 June 2018, pages 105 – 112.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.016>

HE, M.; HUANG, L.; ZHAO, B.; CHEN, B.; HU, B. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - A review. *Analytica Chimica Acta* 973 (2017) 1 – 24.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.047>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (1999) 451–465.

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

HOFFMANN, C.E. Resfriamento no processo de torra nas características de qualidade tecnológica e sensorial do café. 2001.86f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS.

IUPAC Recommendations (2000) *Pure Appl. Chem.* 72:1453-1470.

<https://doi.org/10.1351/pac200072081453>

JARDIM, I. C. S. F. *Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas*. *Scientia Chromatographica* Vol.2, Nº1, 13-25, 2010. ISSN 1984-4433.

JANISSEN, B.; HUYNH, T. *Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review*. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 128, January 2018, Pages 110-117.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.001>

KOCAOBA, S. *Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite*. *Desalination* 244 (2009) 24–30.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.033>

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, nº 107 (2000) 263±283.

[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)

KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. *Espectrometria de Absorção Atômica. Parte 1 – Fundamentos e atomização com chama*. 2004. Disponível em <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>.

LEITE, V. S. A. *Extração em fase sólida dispersiva para a determinação de cromo (VI) em água utilizando hidróxidos duplos lamelares intercalados com aminoácidos como adsorventes*.

2018. 74f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba, MG, 2018.

LFF – Laboratório de Filmes Finos. Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia. Disponível em <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>.

MALTEZ, H. F. *Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama*. 2003. 74f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, Vol. 31, No. 6, 1450-1454, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600032>

MENDES, M. F. *Estudo da Typha angustifolia l. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso*. 2016. 123f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás (Unidade Catalão), Catalão, GO, 2016.

<https://doi.org/10.5151/9788580391633-04>

MESQUITA, C. M.; REZENDE, J. E.; CARVALHO, J. S.; JUNIOR, M. A. F.; MORAES, N. C.; DIAS, P. T., CARVALHO, R. M.; ARAUJO, W. G. *Manual do café: colheita e preparo (Coffea arábica L.)*. Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 52 p. il.

MOREIRA, S. de A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. ISBN: 978-85-7485-186-0.

OLIVEIRA, E. C. *Aplicação da extração em fase sólida na pré-concentração de compostos fenólicos clorados em efluentes de branqueamento de celulose*. 1999. 95f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

PANG, Y.; ZENG, G.; TANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; LEI, X.; LI, Z.; ZHANG, J. *PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions*. *Desalination*. v.281, n.1, p.278-284, out. 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.001>

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M.E.C. Disposable Pipette Extraction (DPX): fundamental principles and applications. *Scientia Chromatographica* 2015; 7(2):101-108.

<https://doi.org/10.4322/sc.2015.019>

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, 86 (1989) 15-23. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands Battelle, Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA 99352 (U.S.A.).

[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90189-7)

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). University of Illinois: Chicago, 2004. Disponível em <

https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf

>.

REPO, E.; WARCHOL, J.; BHATNAGAR, A.; SILLAMPAA, M. *Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials*. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.358, n.1, p. 261-267, jun. 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.059>

RHAMANI, A; MOUSAVI, H. A; FAZLI, M. *Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals*. *Desalination*. v.253, n.1-3, p.94-100, abr. 2010.

SANCHEZ, D. A.; ANZOLA, C. Caracterización química de la película plateada del café (Coffea arábica) en variedades Colombia y Caturra. Revista Colombiana de Química, Vol. 41, Nº. 2 de 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.027>

SANTOS, C. M. Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstica, Tratamento e Recuperação Ambiental, Sorocaba – SP. 2015.

SANTOS, F. A. Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. 2013. 241f. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,RS, 2013.

SHAHID, M.; SHAMSHAD, S.; RAFIQ, M.; KHALID, S.; BIBI, I.; NIAZI, N. K.; DUMANT, C.; RASHID, M. I. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. Chemosphere 178 (2017) 513-533.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 1989-1994, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800002>

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5ª. ed. Artmed Editoras, S. A. Porto Alegre – RS. 2002.

SKOOG – WEST – HOLLER – CROUCH – Fundamentos de Química. Analítica, tradução da 8ª edição norte-americana, editora Thomson, 2006, p. 163 – 204.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B.; *Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on alumina and flame atomic absorption spectrometric detection*. Anal. Chem., 64, 3101- 3108, 1992.

<https://doi.org/10.1021/ac00048a007>

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorption of chromium (III) by waste orange raw and chemically modified. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

<https://doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>

TAVARES, L. S. *Padronização e validação analítica dos métodos DPX-RAM/LC-MS E MIP-PSI-MS para análise de cocaína em fluido oral*. 2017. 88f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás, GOIÂNIA, GO, 2017.

TAVARES, C. R. G., COSSICH, C. R. G., BARQUILHA, C. E. R., SILVA, E.A. *Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by Sargassum sp. in nature and alginate extraction products*. Bioresource Technology Reports, Volume 5, February 2019, Pages 43-50.

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.011>

TSAI, W. T. et al. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. Bioresource Technology. 97. p. 488–493. 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.050>

VAZ JUNIOR, S. *Estudo da sorção do antibiótico oxitetraciclina a solos ácido húmico e avaliação dos mecanismos de interação envolvidos*. 2010. 184f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Paulo.

WELZ B, SPERLING M. *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemanha, **1999**.

<https://doi.org/10.1002/9783527611690>

Yang, T.; Lua, A. C. “*Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation*”. Journal of Colloid and Interface Science, .408- 417, **2003**.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00689-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00689-1)

YING, L.; YUE, Q.; GAO, B. *Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid*. Journal of Hazardous Materials. v.178, n.1-3, p.455-461, jun. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.103>

ZHANG, Y. P.; ADI, V. S.K.; HUANG, H. L.; LIN, H. P.; HUANG, Z. H. *Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: Adsorption isotherm and process simulation*. J. Ind. Eng. Chem. (2019).

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.046>

ZHONG, L.; PENG, X.; YANG, D.; SUN, R. *Adsorption of Heavy Metals by a Porous Bioadsorbent from Lignocellulosic Biomass Reconstructed in an Ionic Liquid*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.60, n.20, p.5621-5628, mai. 2012. DOI: 10.1021 / jf301182x.

<https://doi.org/10.1021/jf301182x>