



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

**“DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
ANALÍTICA PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE Ag(I) UTILIZANDO A
Moringa oleifera Lam.”**

Orientada: Cleide Sandra Tavares Araújo

Orientadora: Prof^ª. Dra. Nivia Maria Melo Coelho

Uberlândia - 2009



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

**“DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
ANALÍTICA PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE Ag(I) UTILIZANDO A
Moringa oleifera Lam.”**

CLEIDE SANDRA TAVARES ARAÚJO

Tese apresentada ao Programa
Multiinstitucional de Doutorado
em Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção
do título de doutor em Ciências.

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. NIVIA MARIA MELO COELHO

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A659d Araújo, Cleide Sandra Tavares, 1963-
Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-
concentração de Ag(I) utilizando *Moringa oleifera* Lam. / Cleide
Sandra Tavares Araújo. - 2009.
186 f. : il.

Orientadora: Nivia Maria Melo Coelho.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
Multiinstitucional de Doutorado em Química.
Inclui bibliografia.

- . 1. Química analítica - Teses. 2. Moringa oleifera - Teses. I. Coelho,
Nivia Maria Melo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa
2. Multiinstitucional de Doutorado em Química.. III. Título.
3.

CDU: 543



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa Multinstitucional de Doutorado em Química
E-mail: ppqquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): CLEIDE SANDRA TAVARES ARAÚJO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86141

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

"Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando a Moringa oleifera Lam"

ORIENTADOR(A):

PROFª DRA. NÍVIA MARIA MELO COELHO

A Tese foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 30 de junho de 2009, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

PROFª DRA. NÍVIA MARIA MELO COELHO
(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. CÉSAR RICARDO TEIXEIRA TARLEY
(Universidade Federal de Alfenas)

PROFª DRA. CLÉSIA CRISTINA NASCENTES
(Universidade Federal de Minas Gerais)

PROF. DR. SEBASTIÃO DE PAULA EIRAS
(Instituto de Química / UFU)

PROFª DRA. LUCIENNE LOBATO ROMANIELO
(Faculdade de Engenharia Química / UFU)

Uberlândia, 30 de junho de 2009.

ASSINATURA:

A Deus toda minha existência...

A Ele toda a glória...

"Dedico este trabalho a meus queridos pais, a meu amado esposo, e a meus adoráveis filhos, pelo amor, carinho, dedicação e por compreender tantas ausências"...

*"Roberto: amado esposo... João Ulisses e Bruna Roberta:
adoráveis filhos... extensão do meu ser...
Eis a materialização do amor de Deus em mim...
Eu vos amo"!...*

"Tudo posso naquele que me fortalece"...

(Filipenses: 4:13)

*Ando devagar porque já tive pressa
 Levo esse sorriso porque já chorei demais
 Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
 Só levo a certeza de que muito pouco eu sei... Eu nada sei...*

*Conhecer as manhas e as manhãs,
 O sabor das massas e das maçãs,
 É preciso amor pra poder pulsar,
 É preciso paz pra poder sorrir... É preciso a chuva para florir...*

*Penso que cumprir a vida seja simplesmente
 Compreender a marcha e ir tocando em frente
 Como um velho boiadeiro levando a boiada
 Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu vou... Estrada eu sou...*

*Conhecer as manhas e as manhãs,
 O sabor das massas e das maçãs,
 É preciso amor pra poder pulsar,
 É preciso paz pra poder sorrir... É preciso a chuva para florir...*

*Todo mundo ama um dia.
 Todo mundo chora
 Um dia a gente chega
 E no outro vai embora*

*Cada um de nós compõe a sua história
 Cada ser em si carrega o dom de ser capaz... De ser feliz...*

*Conhecer as manhas e as manhãs
 O sabor das massas e das maçãs
 É preciso amor pra poder pulsar,
 É preciso paz pra poder sorrir... É preciso a chuva para florir...*

*Ando devagar porque já tive pressa
 E levo esse sorriso porque já chorei demais
 Cada um de nós compõe a sua história,
 Cada ser em si carrega o dom de ser capaz... De ser feliz...*

(Renato Teixeira & Almir Sater)

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida, e por estar sempre comigo.

À minha Mãe e Intercessora Nossa Senhora de Aparecida, por me acolher em seus braços nos momentos difíceis. A ti Mãe da ternura, meu amor filial e minha veneração.

Ao meu esposo: Roberto e filhos: João Ulisses e Bruna Roberta, pelo amor e por existirem em minha vida... Vocês é a razão de tudo!...

A meus pais: Ulisses e Eurípedes, minhas raízes!... Eu vos amo!... Deus os abençoe.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Nivia Maria Melo Coelho, pela amizade, cumplicidade e paciência. Minha eterna gratidão e respeito. Muito obrigada!...

Aos meus queridos irmãos Ulisses Jr. (in memorian) e Simone por serem tão importantes em minha vida. Sou feliz por vocês fazerem parte da minha história.

Em especial ao Monsenhor João Gilberto de Moura, a quem já não chamo amigo, mas irmão, pelas orações e presença. Muito obrigada!...

À querida Madalena Alcântara, que mesmo distante, tão perto de mim...

A uma grande mulher: Nair de Oliveira, sinônimo de luta e vitória...

À amiga Júlia Tereza, às vezes dama, ora adolescente, sempre a me ouvir...

A todos os meus alunos, aos quais, desejo sucesso.

Minha sincera gratidão ao Leo e Rose pela amizade e presença junto aos meus, em todos os momentos. Quisera-me saber retribuir!....

Aos amigos Nelson e Elsa: Como é difícil agradecê-los!... Por mais que escrevesse me faltariam palavras pela alegria do convívio e por poder contar com vocês sempre...

À Vanessa, Hélen e ao Edmar pela disponibilidade e presteza em todos os momentos.

Ao Ildo e Liana pelo auxílio no laboratório e pela amizade. Minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. César Ricardo T. Tarley e Dra. Mariana G. Segatelli pelas análises de FTIR, TGA, MEV e Difração de raios-X realizadas na UNICAMP.

À Prof^ª. Dra. Rosana Nascimento Assunção pelas produtivas e exaustivas discussões dos resultados da caracterização de material.

Ao grande pesquisador Prof. Dr. Warwick Estevam Kerr, pela disponibilidade e interesse em dividir o riquíssimo conhecimento em todas as ocasiões que o procurei.

Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, pelas valiosas críticas e sugestões.

A todos os funcionários da E. E. Ângela Teixeira da Silva, na pessoa do Sr. Diretor, Prof. Nelson Rodrigues Borges, pelo carinho, e estímulo.

À FAPEMIG - pela concessão da instrumentação utilizada nesta pesquisa.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho. Muito obrigada!...

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: Cleide Sandra Tavares Araújo

Data de nascimento: 11 de julho de 1963

Estado civil: casada

Naturalidade: Itumbiara - GO

e-mail: cstarjb@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

Doutorado em Química (2006 - 2009)

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

Mestrado em Química (2000 - 2001)

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

Especialização em Química (1999 - 2000)

Universidade Federal de Lavras, UFLA, Brasil.

Graduação em Química (1982 - 1988)

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

3. Histórico Profissional

1. **1990** - Colégio Diocesano de Itumbiara – Professora de Química – Ensino Médio
2. **1990** - FESIT - Fundação de Ensino Superior de Itumbiara - Professora de Química - Ensino Superior
3. **1992** - Aprovação em Concurso Público – SEE/MG – Secretaria estadual de Educação de Minas Gerais – Professor: Nível P5A(Química).
4. **1992** - Aprovação em Concurso Público – SEE/MG – Secretaria estadual de Educação de Minas Gerais – Professor: Nível P3A (Matemática).
5. **2002** - Aprovação em Concurso Público – SEE/MG – Secretaria estadual de Educação de Minas Gerais – Professor: Nível P5A(Química) e exoneração do nível P3A

4. Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos

1. ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; MELO, E. I.; COELHO, N. M. M. *“Efeito de concomitantes na remoção de prata em águas naturais utilizando adsorventes naturais”* - In: IV Encontro Nacional de Química Ambiental - ENQAamb., Aracaju, SE - **2008**.

2. ALVES, V. N.; ARAUJO, C. S. T.; TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M.; RODRIGUES FILHO, G.; COELHO, N. M. M.; ASSUNÇÃO, N. R.; RODRIGUES, G.; SEGATELLI, M.; TARLEY, C.R.T. . *“Caracterização de sementes de Moringa oleifera "in natura" utilizando técnicas espectroscópicas e termogravimétricas”*. In: XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Anais do XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Belo Horizonte, MG - **2008**.

3. COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N.; ARAUJO, C. S. T.; *“Sorção de prata em solução aquosa por adsorventes naturais”* In: XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Uberlândia, MG - **2007**.

4. ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *“Estudo de Adsorventes Naturais para Remoção de prata em Águas Residuais”*. In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica –ENQA, João Pessoa, PA - **2007**.

5. COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; MENEZES, H. ; BORGES, L. *“Remediação química aplicada á avaliação microbiológica de águas tratadas”*. In: XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Uberlândia, MG - **2007**.

6. ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M.; ARAUJO, C. S. T.; PORTELLA, F.; SOUZA, F. *“Tratamento de resíduos gerados nas aulas experimentais de Análise Instrumental”*. In: XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Uberlândia, **2007**.

7. MELO, E. I; ARAÚJO, C. S. T.; GIAROLA, D. A.; PEREIRA, N. R.; BITTAR, D. B.; EUQUERES, J. S.; REZENDE, H. C.; COELHO, N. M. M. *“Avaliação do uso de indicadores na determinação espectrofotométrica de amônia em água por análise em fluxo”*. In: XX Encontro Regional da SBQ – MG, UFSJ, São João Del-Rei, MG - **2006**.
8. ARAÚJO, C. S. T.; MENDES, F. M.; PAULA, L. O.; SILVA, C. A.; COELHO, N. M. M. *“Remediação química para a melhoria da qualidade de águas”*. In: XX Encontro Regional da SBQ – MG, UFSJ, São João Del-Rei, MG - **2006**.
9. ARAÚJO, C. S. T.; MENDES, F. M.; COELHO, N. M. M. *“Estudos envolvendo o uso de materiais alternativos para a remoção de metais em águas”*. In: I Encontro de Química do Triângulo Mineiro - IV Mostra de Pós-Graduação em Química - Química e Mercado de Trabalho - UFU, Uberlândia, MG - **2006**.
10. COELHO, N. M. M.; ARAUJO, C. L.; LIRA, J. *“Determinação de sulfito em amostras de sucos utilizando Método Difusão e Condutividade em Fluxo”*. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, CE - **2004**.
11. COELHO, N. M. M.; ARAUJO, C. S. T. ; MOTA, D. R. ; LIRA, J. ; MELO, A. C. *“Avaliação do Método Difusão e Condutividade para determinação de espécies voláteis”*. In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG – **2003**.
12. ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M. *“Determinação de sulfito utilizando o método difusão-condutividade por injeção em fluxo em amostras de vinhos”*. In: I Mostra de Pós-Graduação em Química - Instituto de Química - UFU, Uberlândia, MG - **2002**.

5. Trabalhos Publicados e Submetidos em Periódicos

1. ARAÚJO, C. S. T.; MELO E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. **Treatment Of Aqueous Effluent For Ag(I) Removal Using Moringa Oleifera Lam. Seeds.** Submetido à revista Water Environment Research em 13/02/2009.

2. ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; REZENDE, H. C.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; FILHO, G. R.; TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G.; COELHO, N. M. M. **Biosorption of heavy metals using Moringa oleifera seeds. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents.** Submetido à revista Adsorption em 18/02/2009.

3. BIANCHIN, J. N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M.; CARASEK, E. **Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry.** Talanta, 78, 333-336, 2009.

4. ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M.. **Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata.** Horizonte Científico, Vol. 1, Nº. 9, 2008.

5. ARAÚJO, C. S. T.; CARVALHO, J. L.; MOTA, D. R.; ARAÚJO, C. L.; COELHO, N. M. M. **Determination of sulphite and acetic acid in foods by gas permeation flow injection analysis.** Food Chemistry, 92, 765-770, 2005

6. Formação Complementar

1. 2007 - 2007 - Saúde e Comportamento Vocal. (Carga horária: 2h). SECRETARIA DE ESTADO DE EDUCAÇÃO DE MINAS GERAIS, SEE-MG, Brasil.

2. 2007 - 2007 - Soluções Analíticas por Cromatografia de Íons. (Carga horária: 4h). Universidade Federal de São João Del-Rei, UFSJ, Brasil.

3. **2006 - 2006** - Capacitação para Gestores Escolares - PRO-GESTÃO. (Carga horária: 270h).

SECRETARIA DE ESTADO DE EDUCAÇÃO DE MINAS GERAIS, SEE-MG, Belo Horizonte-MG, Brasil.

4. **2005 - 2005** - As Dimensões da Gestão Democrática. (Carga horária: 3h).

SECRETARIA DE ESTADO DE EDUCAÇÃO DE MINAS GERAIS, SEE-MG, Brasil.

5. **2005 - 2005** Seminários de Líderes Comunitários. (Carga horária: 8h).

SECRETARIA DE ESTADO DE EDUCAÇÃO DE MINAS GERAIS, SEE-MG, Brasil.

6. **2004 - 2004** - Rastreabilidade nas Medições Químicas. (Carga horária: 6h).

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

7. **2001 - 2001** - Capacitação de Professores - PRO-CIÊNCIAS V. (Carga horária: 180h).

SECRETARIA DE ESTADO DE EDUCAÇÃO DE MINAS GERAIS, SEE-MG, Brasil.

8. **1996 - 1996** - O Ensino de Ciências no 1 grau: Relação-Professor. (Carga horária: 16h).

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

RESUMO

“DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Ag(I) UTILIZANDO A *Moringa oleifera* Lam.”

Autora: Cleide Sandra Tavares Araújo

Orientadora: Profa. Dra. Nivia Maria Melo Coelho

Processos industriais tem sido historicamente um importante fator de degradação ambiental. A disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais tóxicos em fontes de águas representa um grande problema, que concerne não somente à biota, mas também para humanos. Neste trabalho, foi avaliada a capacidade adsorviva das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como um material alternativo para remoção e pré-concentração de íons Ag(I) em águas.

No primeiro capítulo foi avaliada a capacidade das sementes de moringa para remoção de íons Ag(I) em sistemas aquosos contaminados por este íon metálico. Antes da otimização dos parâmetros foram realizados testes preliminares com a moringa envolvendo a casca da semente, polpa da semente e a semente integral para avaliar a parte da semente que apresentava maior capacidade de remoção, e como espécie analítica de interesse, utilizou-se íons Ag(I). Os resultados mostram maior eficiência usando as sementes integrais. Os parâmetros de otimização avaliados para o adsorvente nos ensaios de remoção foram: granulometria, pH e tempo de agitação, volume de solução, concentração e massa do adsorvente. A quantificação do teor de prata, antes e após o tratamento, foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). As condições otimizadas foram: Granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$; pH = 6,5; Tempo de Agitação = 20 minutos; Massa = 2,0 g; concentração de Ag(I) = 25 mg L^{-1} e volume = 100 mL. Observou-se uma remoção de íons Ag(I) de 98% quando se utiliza a *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente. A metodologia proposta foi aplicada para o tratamento das seguintes amostras: resíduo de aulas práticas de Química Analítica e de análise de DQO, gerados nesta Instituição de Ensino; de material fotorrevelador e resíduo de material gráfico, ambos obtidos em indústrias locais. Os valores obtidos para a remoção de Ag(I) foram de 92%, 82% e 91% respectivamente, utilizando as sementes trituradas de moringa como adsorvente, sendo que para o resíduo do material gráfico não foi detectado a presença do

metal de interesse. Foi estudada a possível interferência de outros metais nesta análise, a saber: Cd(II), Co(II), Cu(II) e Pb(II). O valor da capacidade máxima adsortiva (CMA) de íons Ag(I) pelo adsorvente 25,56 mg g⁻¹ de semente de moringa seca, foi obtido com a construção da isoterma de adsorção, determinando-se graficamente a quantidade máxima (mg) do adsorvato que pode ser adsorvido numa dada massa de adsorvente (g). Técnicas de caracterização incluindo espectrometria por infravermelho, difração de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas na avaliação físico-química das sementes trituradas de moringa.

No segundo capítulo foi apresentado um método de pré-concentração de íons Ag(I) utilizando análise em fluxo com o emprego de sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam., como material adsorvente. O sistema de pré-concentração acoplado ao FAAS foi executado com o referido adsorvente percolando durante 4 minutos solução de Ag(I) 0,01 mg L⁻¹, na mini-coluna recheada com 35 mg de sementes trituradas de moringa a uma vazão de 5,5 mL min⁻¹. A eluição foi realizada com 100 µL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹. Foi obtido um fator de pré-concentração igual a 35; limite de detecção (LD) igual a 0,22 µg L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) igual a 0,73 µg L⁻¹. A exatidão do método foi atestada com o uso de padrão certificado para águas APS-1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA).

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o material apresentou alta capacidade de remoção para íons Ag(I). O método desenvolvido mostrou-se satisfatório para a pré-concentração e determinação de íons prata em águas dada a sua simplicidade, eficiência, baixo custo e pouca influência dos contaminantes estudados. Avalia-se que a utilização da *Moringa oleifera* Lam. como material alternativo para a pré-concentração de prata é viável.

Palavras-chave: Moringa oleifera, caracterização, FIA, pré-concentração, prata.

ABSTRACT

“DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODOLOGY FOR EXTRACTION AND PRECONCENTRATION OF Ag(I) USING THE *Moringa oleifera* Lam.”

Autora: Cleide Sandra Tavares Araújo

Orientadora: Prof^a. Dra. Nivia Maria Melo Coelho

Industrial process have been historically an important factor of environmental degradation. The disposal of industrial wastes, mainly containing toxic metals, in water sources represents a problem of great concern not only in relation to biota in receiving environment but also to humans. In this work, the adsorptive capacity of the crushed seeds of *Moringa oleifera* Lam. was evaluated in order to quest alternative materials for removal and preconcentration of silver ions.

The first chapter describes the results of removal of Ag(I) ions in contaminated aqueous systems utilizing moringa seeds. Preliminary tests were carried out using the seeds of moringa as: non-shelled, shelled seeds and husks were tested for their adsorption potential for ions Ag(I). The results showed greater efficiency for non-shelled seeds. The parameters evaluated were: particle size, pH and agitation time, concentration and volume of solution, adsorbent mass. Silver was quantified before and after treatment, by Flame Atomic Absorption Spectrometry. The optimum conditions were: particle size $\leq 500 \mu\text{m}$, pH = 6.5, agitation time = 20 minutes, adsorbente mass = 2.0 g, concentration of Ag(I) = 25 mg L^{-1} and volume = 100 mL. In these conditions, the removal of ions Ag(I) was 98%. The proposed methodology was applied to the treatment of the following samples: residue of experimental classes of Analytical Chemistry and analysis of chemical oxygen demand, generated at the university, and waste photographic material from local industries. The values obtained for the removal of Ag(I) were 92%, 82% and 91% respectively, using the non-shelled seeds of moringa as adsorbent. Also, it was studied the possible interference of other metals in proposed method, namely Cd(II), Co(II), Cu(II) e Pb(II). The value of the maximum adsorptive capacity for ions Ag(I) was 25.56 mg g^{-1} obtained through of the adsorption isotherm. Characterization techniques, including infrared spectrometry, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning

electron microscopy were used to assess physical and chemical proprieties of non-shelled seeds of moringa.

The second chapter was presented a method for preconcentration of v ions using flow system and non-shelled seeds of *Moringa oleifera* Lam. as adsorbent material. The preconcentration system was coupled to FAAS. The following experimental conditions carried out: for 4 minutes leachate solution of Ag(I) 0.01 mg L^{-1} , about of ground seeds of moringa packaged in a mini-column flow of. The elution was performed with of HNO_3 0.5 mol L^{-1} . The concentration factor was 35, resulting in detection limit of $0.22 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ e quantification limit of $0.73 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$. Accuracy of the method was cheked by using certified reference material for water APS-1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA).

The proposed method has advantages such as low cost of sorbent, high efficiency and minimization of chemical sludge. The moringa is an alternative material for chemical remediation and is economically and environmentally friendly.

Keywords: *Moringa oleifera* Lam., characterization, FIA, preconcentration, silver.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	xix
LISTA DE FIGURAS.....	xxiv
LISTA DE TABELAS.....	xxvii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxix
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. OBJETIVOS GERAIS.....	10
3. ESTRUTURA DA TESE.....	10
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	11

CAPÍTULO I

1. OBJETIVOS.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 - Considerações gerais.....	16
2.2 - Prata.....	27
2.3 - Remediação química.....	31
2.4 - Adsorção.....	32
2.4.1 - Adsorção em fase líquida.....	35
2.4.2 - Adsorção e região interfacial.....	35
2.5 - Adsorventes.....	39
2.5.1 - Sílica gel.....	41
2.5.2 - Alumina ativada.....	41
2.5.3 - Carvão ativado.....	42
2.5.4 - Zeólitas.....	44
2.6 - Adsorventes naturais.....	45

2.6.1 - Biossorventes.....	46
2.6.2 - Adsorventes minerais.....	48
2.6.3 - Adsorventes lignocelulósicos e húmicos.....	49
2.7 - Características dos adsorventes naturais.....	52
2.8 - Isotermas de Adsorção.....	54
2.9 - Isotermas de adsorção de líquidos.....	54
2.10 - A Moringa.....	59
 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	 70
3.1 - Padrões, reagentes e amostras.....	70
3.2 - Instrumentação.....	71
3.3 - Metodologia analítica.....	72
3.3.1 - Caracterização das sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	72
3.3.2 - Avaliação preliminar da capacidade de remoção das sementes.....	73
3.3.3 – Quantificação de íons metálicos.....	75
3.3.4 - Parâmetros físico-químicos avaliados.....	76
3.3.5 - Estudo das variáveis na capacidade de remoção.....	77
3.3.5.a - Efeito da variação do tempo de adsorção e pH.....	77
3.3.5.b - Efeito da variação da massa do adsorvente.....	77
3.3.5.c - Efeito da variação do tamanho da partícula.....	78
3.3.5.d - Efeito da variação da concentração do metal.....	78
3.3.5.e - Efeito da variação do volume da solução.....	78
3.3.6 - Capacidade máxima de adsorção da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	79
3.3.7 - Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção.....	80

3.3.8 - Remoção de íons Ag(I) em altas concentrações deste íon.....	81
3.3.9 - Estudo da variação do pH durante a agitação do sistema.....	81
3.4 - Amostras.....	82
 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 83
4.1 - Caracterização das sementes de moringa.....	83
4.2 - Estudos de remoção.....	90
4.2.1 - Avaliação preliminar da capacidade de remoção das sementes.....	90
4.2.2 - Estudo das variáveis na capacidade de remoção.....	93
4.2.2.a - Efeito da variação do tamanho da partícula.....	93
4.2.2.b - Efeito da variação do pH.....	94
4.2.2.c - Efeito da variação do tempo de adsorção.....	96
4.2.2.d - Efeito da variação da massa do adsorvente.....	97
4.2.2.e - Efeito da variação da concentração do metal.....	98
4.2.2.f - Efeito da variação do volume da solução.....	99
4.2.3 - Capacidade máxima de adsorção da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	101
4.2.4 - Influência de outros íons metálicos na capacidade de remoção de íons Ag(I).....	 106
4.2.5 - Influência na capacidade de remoção de íons Ag(I) pelo adsorvente em altas concentrações deste íon	 108
4.2.6 - Avaliação da variação do pH durante a agitação do sistema.....	110
4.2.7 - Amostra.....	111
5 - CONCLUSÕES.....	113
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

CAPÍTULO II

1. OBJETIVOS.....	129
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	130
2.1 - Sistema FIA.....	130
2.2 - Espectrometria de Absorção Atômica.....	131
2.3 - Técnicas de pré-concentração.....	134
2.4 - Pré-concentração de metais em fase sólida empregando sistema FIA...	139
 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	 142
3.1 - Instrumentação.....	142
3.2 - Padrões, reagentes e amostras.....	144
3.3 - Procedimento.....	144
3.3.1 - Preparação da mini-coluna.....	144
3.3.2 - Sistema pré-concentrador.....	145
3.3.3 - Estudo das variáveis químicas do sistema de fluxo.....	147
3.3.3.a - Efeito da variação do tempo de pré-concentração.....	147
3.3.3.b - Efeito da variação da vazão de eluição.....	148
3.3.3.c - Efeito da variação da concentração do ácido.....	148
3.3.3.d - Efeito da variação do volume do eluente.....	148
3.3.3.e - Efeito da variação da massa do adsorvente.....	149
3.3.4 - Procedimentos para construir a curva de calibração sem pré- concentração.....	150
3.3.5 - Avaliação do desempenho analítico.....	151
3.3.5.a - Homogeneidade e estabilidade das sementes de moringa.....	151

3.3.5.b - Faixa linear, cálculo dos fatores de pré-concentração, limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e precisão.....	152
3.3.5.c - Testes de exatidão.....	152
3.3.5.d - Testes de seletividade.....	153
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 154
4.1 - Estudo das variáveis químicas do sistema de fluxo.....	154
4.1.1 - Efeito da variação do tempo de pré-concentração.....	154
4.1.2 - Efeito da variação da vazão de eluição.....	155
4.1.3 - Efeito da variação da concentração do eluente.....	157
4.1.4 - Efeito da variação do volume do eluente.....	158
4.1.5 - Estudo da variação da massa do adsorvente	159
4.2 - Desempenho analítico do método.....	160
4.2.1 - Homogeneidade e estabilidade.....	160
4.2.2 - Faixa linear, cálculo dos fatores de pré-concentração, limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e precisão.....	162
4.2.3 - Testes de seletividade.....	168
4.2.4 - Testes de exatidão.....	171
 5. CONCLUSÕES.....	 174
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	176
CONCLUSÃO GERAL.....	181
PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE.....	185

Lista de Figuras

Figura I - 01 - Recursos hídricos no Brasil.....	20
Figura I - 02 - Representação esquemática das possibilidades de contato entre fases.....	36
Figura I - 03 - Representação esquemática do desequilíbrio de forças intermoleculares.....	37
Figura I - 04 - Processos de interação dos metais com biossorventes.....	47
Figura I - 05 - Estrutura da celulose e lignina.....	51
Figura I - 06 - Tipos, procedimentos, uso analítico e vantagens dos biossorventes.....	53
Figura I - 07 – Classificação das isotermas.....	55
Figura I - 08 - Equivalência nutricional das folhas de moringa comparada com outros alimentos.....	61
Figura I - 09 - Árvore de moringa da espécie <i>M. oleifera</i> Lam.....	64
Figura I - 10 - Vagens de moringa.....	65
Figura I - 11 - Semente de moringa.....	65
Figura I - 12 - Folhas de moringa.....	65
Figura I - 13 - Estrutura do glucosinolato.....	68
Figura I - 14 - Partes das sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	75
Figura I - 15 - Espectro do infravermelho para as sementes <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	85
Figura I - 16 - Análise termogravimétrica das sementes trituradas “ <i>in natura</i> ” de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	87

Figura I - 17 - Difratoograma de raios-X das sementes trituradas “ <i>in natura</i> ” de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	88
Figura I - 18 - Micrografia eletrônica de varredura das sementes trituradas “ <i>in natura</i> ” de <i>Moringa oleifera</i>	90
Figura I - 19 - Estudo da remoção de Ag(I) com o adsorvente após aquecimento.....	91
Figura I - 20 - Capacidade de remoção de íons Ag(I) pelas diferentes partes das sementes <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	92
Figura I - 21 - Efeito da remoção de íons Ag(I) em função do tamanho da partícula.....	94
Figura I - 22 - Efeito da variação do pH na remoção de íons Ag(I) em função do tempo.....	96
Figura I - 23 - Efeito da variação do tempo na remoção de íons Ag(I) em função do pH	97
Figura I - 24 - Efeito da variação da massa do adsorvente na capacidade de adsorção de Ag(I).....	98
Figura I - 25 - Efeito da variação concentração da solução na remoção de íons Ag(I).....	99
Figura I - 26 - Efeito da variação do volume da solução na remoção de íons Ag(I)..	100
Figura I - 27 - Isoterma de adsorção de íons Ag(I) em sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	105
Figura I - 28 - Curva de calibração para o íon Ag(I).....	109
Figura I - 29 - Remoção de íons Ag(I) a altas concentrações deste íon utilizando a <i>Moringa oleifera</i> Lam como adsorvente.....	110

Figura I - 30 - Estudo da variação do pH durante o período de agitação utilizando sementes <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	111
Figura II - 01 - Esquema dos componentes básicos de um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama.....	133
Figura II - 02 - Sistema de análise por injeção em fluxo - FIA (a) e sistema de detecção por FAAS (b).....	142
Figura II - 03 - Injetor circular usado no sistema FIA.....	143
Figura II - 04 - Mini-coluna utilizada no sistema FIA.....	145
Figura II - 05 - Diagrama esquemático do sistema de fluxo.....	146
Figura II - 06 - Alças de amostragem do sistema pré-concentrador.....	149
Figura II - 07 - Mini-colunas usadas no sistema concentrador.....	150
Figura II - 08 - Efeito da variação do tempo de pré-concentração no sistema.....	155
Figura II - 09 - Efeito da variação da vazão de eluição.....	157
Figura II - 10 - Efeito da variação da concentração do eluente.....	158
Figura II - 11 - Efeito da variação do volume do eluente.....	159
Figura II - 12 - Efeito da variação da massa do adsorvente.....	160
Figura II - 13 - Estabilidade do adsorvente frente a 120 ciclos de injeção/eluição.....	162
Figura II - 14 - Curva de calibração para a determinação de Ag(I)	162
Figura II - 15 - Curvas de calibração de Ag (I) com e sem as etapas de pré-concentração.....	164
Figura II - 16 - Curva de calibração usada na determinação de Ag(I) em amostras fortificadas utilizando o adsorvente.....	172

Lista de Tabelas

Tabela I - 01 – Parâmetros de lançamento de efluentes de acordo com a RES. CONAMA N° 357 de 17/03/2005.....	22
Tabela I - 02 - Adsorção física <i>versus</i> quimiossorção.....	39
Tabela I - 03 - Percentagem nutricional nas sementes da moringa.....	67
Tabela I - 04 - Características de extratos aquosos das sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	69
Tabela I - 05 - Condições do FAAS durante as leituras das amostras.....	76
Tabela I - 06 - Valores de concentração da solução mista.....	80
Tabela I - 07 - Valores dos parâmetros estimados para cada função objetivo.....	103
Tabela I - 08 - Valores de C_e e Q_e para a construção da isoterma de adsorção quando se utiliza a <i>Moringa oleifera</i> como adsorvente.....	104
Tabela I - 09 – Fatores de interferência dos íons concomitantes na remoção de Ag(I).....	108
Tabela I - 10 - Resultados dos estudos de remoção das amostras analisadas	112
Tabela II - 01 - Condições operacionais do FAAS no sistema de pré-concentração.....	143
Tabela II - 02 - Homogeneidade da coluna recheada com o adsorvente.....	161
Tabela II - 03 - Figuras de mérito do método de pré-concentração de Ag(I).....	166
Tabela II - 04 - Adsorventes empregados na concentração de Ag(I).....	168

Tabela II - 05 - Efeito dos íons concomitantes no sinal de Ag(I).....	169
Tabela II- 06 - Composição nominal das amostras de água mineral <i>Golé</i> e <i>Bioleve</i>	173
Tabela II - 07 - Resultados dos testes de exatidão da metodologia proposta empregando amostras fortificadas.....	173
Tabela II - 08 Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Ag(I) em material certificado empregando amostras fortificadas.....	174

Lista de Abreviaturas

ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CIETEC - Centro Incubador de Empresas Tecnológicas

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

D.O.U. - Diário Oficial da União

ECO - 92 - Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD)

EPA - Environmental Protection Agency

ETA - Estação de Tratamento de Água

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica por Chama

FAPEMIG - Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais

GF-AAS - Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-MS - Espectrometria de massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

NTU - Unidades Nefelométricas

OMS - Organização Mundial da Saúde

Rpm - Rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescente aumento mundial das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas, muitas vezes causados pelo próprio homem (*LENARDÃO et al., 2003*). Tal ingrediente aliado ao desmedido crescimento populacional, intensificam os problemas de ação antrópica, podendo ser facilmente observados através de alterações na qualidade do solo, ar e água (*KUNZ et al., 2002*). Neste contexto, a remoção de metais pesados de cursos de efluentes industriais se tornou uma das mais importantes aplicações no tratamento de águas residuárias. Como consequência, torna-se importante por parte dos Órgãos Governamentais discutirem ações para a redução de emissões e o controle da degradação de reservas ambientais através do desenvolvimento sustentável (DS). DS pode ser definido como o progresso industrial que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem às suas próprias necessidades (*WORLD COMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, New York, 1987*). No Brasil, em 1992 foi criada a FBDS – “Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável” para implementar as Convenções e Tratados aprovados na ECO-92. É uma entidade que cria e estrutura projetos de desenvolvimento sustentável, graças a uma organização que concilia a fronteira do conhecimento com capacidade gerencial.

Por outro lado, a atividade química é frequentemente relacionada, direta ou indiretamente, à maioria dos chamados “desastres ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambientais. Uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto

ambiental causado por atividades industriais que geram algum tipo de resíduo é o tratamento adequado do mesmo - a remediação, que, embora apresente baixa vantagem ambiental relativa se comparada com técnicas de redução na fonte, tem colaborado bastante para diminuir a contaminação do ambiente por muitas atividades industriais (CETESB, 2002).

No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada tornou-se relevante para a comunidade científica. Esta nova visão do problema, com a proposição de novas e desafiadoras soluções, considera que, fundamentalmente, é preciso buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção (“end of pipe”).

Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “Green Chemistry”, ou “Química Verde”, “Química Limpa”, “Química Ambientalmente Benigna”, ou ainda, “Química Auto-sustentável”, e segundo a IUPAC, é “a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas” (TUNDO *et al.*, 2000). Apesar de não existir atualmente no Brasil uma política definida de incentivo ao desenvolvimento e implantação da química verde, um grande avanço foi obtido nos últimos anos com a iniciativa de algumas agências de fomento, que lançaram editais para o funcionamento de programas de gerenciamento e tratamento de resíduos.

A criação de mecanismos de mercado que valorizam os recursos naturais tem sido uma prática de inovação cada vez mais utilizada entre as quais se destaca

os chamados “Créditos de Carbono”. Créditos de Carbono são certificados que autorizam o direito de poluir (KHALILI, 2003). O princípio é simples. As agências de proteção ambiental reguladoras emitem certificados, autorizando emissões de toneladas de dióxido de enxofre, monóxido de carbono e outros gases poluentes. Inicialmente, selecionam as indústrias que mais poluem no País e a partir daí são estabelecidas metas para a redução de suas emissões. As empresas recebem bônus, cotado em dólares, equivale a uma tonelada de poluentes. Quem não cumpre as metas de redução progressiva estabelecidas por lei, tem que comprar certificados das empresas mais bem sucedidas. O sistema tem a vantagem de permitir que cada empresa estabeleça seu próprio ritmo de adequação às leis ambientais. Estes certificados podem ser comercializados através das Bolsas de Valores e de Mercadorias, como por exemplo, do *Clean Air de 1970* (emenda de 1990), e os contratos na bolsa estadunidense. Segundo Sérgio Besserman Vianna – Presidente do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), entre 1999 a 2003, “O aquecimento global é uma realidade inegável. Se ele não for tratado pelo mercado financeiro, algum outro mecanismo terá de ser criado para fazê-lo”.

Algumas instituições de ensino e pesquisa já têm programas bem estruturados para gerenciamento de seus resíduos químicos provenientes da pesquisa e do ensino destacando a Universidade Federal de São Carlos -UFSCar, que vem desenvolvendo oficialmente uma política ambiental desde 1993, quando foi criada a CEMA - Coordenadoria Especial para o Meio Ambiente, pela Resolução no. 201/93 do C.U. (Conselho Universitário), um órgão com a finalidade de coordenar ações e projetos voltados à redução dos impactos da ação do homem no meio ambiente. Outro exemplo bem sucedido que vale a pena citar é o Programa entre a Instituição de Pesquisa Universitária, o IMA/UFRJ e uma

empresa privada, a BAYER S. A., visando resolver eficientemente o problema de descarte dos resíduos tóxicos dos laboratórios de pesquisa e, com isso, contribuir para o esforço coletivo de preservação de meio ambiente (*PACHECO; HEMAIS, 2003*). No atual cenário, onde vários segmentos da sociedade vêm cada vez mais se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar esta medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição de geradora de resíduos, (*JARDIM, 1998*). O crescimento da área de química verde no meio acadêmico resulta na formação de profissionais que podem desenvolver metodologias científicas e tecnológicas com aspectos positivos para o planeta (*HJERESSEN et al., 2001*). Entretanto, faz-se necessária uma revisão na forma como é vista a questão dos resíduos químicos no Brasil.

Atualmente os metais pesados estão entre os poluentes mais importantes tornando-se um grave problema de saúde pública. Águas residuais industriais e urbanas constantemente contêm íons metálicos (*DEMIRBAS, 2008*). A grande geração de efluentes líquidos com altos níveis de metais pesados tem gerado muita preocupação devido à sua elevada capacidade poluidora. O aumento da conscientização dos efeitos nocivos provocados pela liberação de metais tóxicos no ambiente aliado à implantação de leis ambientais mais severas tornou o gerenciamento ambiental uma questão fundamental para as indústrias.

O tratamento inadequado destes resíduos contribui de forma marcante para o agravamento de problemas ambientais, notadamente nos grandes centros urbanos. Como evidência deste fato, destaca-se o destino final dos resíduos industriais que constitui tarefa potencialmente poluidora do meio ambiente: ar, solo, e principalmente águas superficiais e subsolo. Muitas indústrias como a galvanoplástica, metalúrgica, curtume, mineração, entre outras, produzem uma

grande quantidade de efluente contendo metais. Estes exercem papel preponderante na contaminação do ecossistema terrestre e do ambiente aquático natural. Se transportados para o ecossistema podem ser facilmente adsorvidos pelos organismos aquáticos e, conseqüentemente, entrar diretamente na cadeia alimentar humana causando incontáveis prejuízos à saúde.

A água é particularmente vulnerável à contaminação por vários descartes industriais, inclusive contendo metais pesados (*SHARMA et al., 2006*). É um dos recursos naturais mais utilizados sendo fundamental para a existência e manutenção da vida e, portanto, deve estar presente no ambiente em quantidade e qualidade apropriadas. A água é um componente essencial na linha de produção industrial, sendo usada em várias etapas como: processar, lavar e arrefecer o maquinário manufaturador (*BRANDÃO, 2006*). O monitoramento de espécies químicas consideradas poluentes é importante para o conhecimento dos mecanismos e processos que têm lugar no ecossistema, envolvendo o meio ambiente. Dentro deste contexto, é inquestionável o papel da química analítica em atuar na área de monitoramento de contaminantes fornecendo métodos analíticos que sejam eficientes, rápidos e precisos. Esta é uma parte crítica da ciência concernente à prevenção da poluição industrial no que tange à promoção da descontaminação de áreas arriscadas (*VIJAYARAGHAVAN et al., 2009*). Tal exigência torna-se relevante para um grande número de amostras, quando a espécie analítica de interesse se encontra a níveis muito baixos de concentração no material de análise, o que geralmente implica no uso de métodos instrumentais de análise (*COELHO, 1991*). Devido à relevância toxicológica de metais, e das fontes potenciais de introdução destes no ambiente, tornam-se necessário, a busca

pelo desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo, que permitam removê-los do meio ambiente.

Os extratores sólidos são comumente de origem sintética e são classificados como adsorventes polares e apolares resinas quelantes e resinas trocadoras de íons (SADEGHI; SHEIKHZADEH, 2009). Entretanto, alguns trabalhos têm evidenciado que certos adsorventes de origem natural, em especial os bioadsorventes (algas, fungos e bactérias), possuem características em potencial como concentradores alternativos (RAZMOVSKI; SCIBAN, 2008 & JOHNSON, 1998 & ELMAHADI; GREENWAY, 1994; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004 & CANUTO *et al.* 2007).

Nos anos recentes, tem havido um foco no uso de tecnologias apropriadas e de baixo custo para o tratamento de efluentes em países em desenvolvimento. A cada momento mais a necessidade deste estudo de processos para remoção de metais pesados de efluentes vêm se destacando com relevância para a minimização de questões ambientais sérias, devido principalmente à alta periculosidade destas substâncias.

A importação de substâncias químicas para o tratamento de águas e de outros materiais contribui de forma significativa para o aumento dos custos associados com o tratamento de efluentes (AGUIAR, *et al.*, 2002 & DEMIRBAS, 2008) . Embora o emprego de ações preventivas, como a adoção de diversos métodos para a remoção dos metais pesados de efluentes líquidos, a precipitação química é o método prevalecente. Entretanto, algumas limitações do processo podem ser apontadas, tais como custo, operação laboriosa, falta de seletividade do processo de precipitação e baixa eficiência na remediação de soluções diluídas. Para estes tipos de aplicações, os métodos mais recomendados são membranas

filtrantes, troca iônica e adsorção em carvão ativado. Esses processos são, porém, economicamente inviáveis para o tratamento de efluentes, principalmente em países em desenvolvimento, devido aos elevados custos de operação e implantação (*BABEL; KURNIAWAN, 2003a*). Diante do exposto, o uso de materiais não convencionais de baixo custo como os resíduos agroindustriais (*DEMIRBAS, 2008*); resíduo de bioreator, casca de banana, quitosana, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, fibra de coco, casca de laranja dentre outros (*NAMASIVAYAM et al., 2001*), tem sido experimentados por muitos pesquisadores.

O tratamento através da adsorção é uma das alternativas promissoras que existem para a remoção de metais em solução, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo, como de rejeitos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa. O termo biomassa (grego: bio = vida) remete à matéria de origem animal ou vegetal como resíduos agrícolas, industriais, alimentares, de papel, plantas aquáticas, alimentares, enfim materiais orgânicos em geral (*DEMIRBAS, 2000*). Embora, o uso destes materiais não seja ainda comum, em geral, apresentam boa capacidade de adsorção. Inúmeros estudos têm objetivado a busca de um material adsorvente que seja de baixo custo e que tenha boa eficiência para remover metais como a prata em meio aquoso (*LAUS et al., 2006*).

Neste contexto, os materiais lignocelulósicos, se enquadram nos critérios para produção de adsorventes de baixo custo (*TARLEY, 2004*). Em países menos desenvolvidos, nos quais a utilização de carvão ativado é dificultada pelos altos custos, tem sido dada muita ênfase à preparação de outros adsorventes disponíveis para o emprego em tratamentos de efluentes líquidos industriais. Esses materiais

podem ser utilizados em substituição aos materiais comerciais com vantagens econômicas para a produção de adsorventes.

Dentre as biomassas que são empregadas encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem de madeira, o bagaço de cana, o sabugo de milho, fibras da casca de coco, casca de arroz, entre outros. Estes materiais, tanto podem ser utilizados como suporte para novos adsorventes ou serem utilizados “in natura” como tal, representando assim uma grande redução de custos.

Técnicas de remediação química de contaminantes nos corpos d’água são frequentemente propostas a fim de minimizar os impactos ambientais e os efeitos dos metais pesados em águas residuais (RUBIO, 2003). Dessa maneira, os adsorventes naturais constituem-se em uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (SILVA; ASSIS, 2004).

Com base nas observações efetuadas, o presente trabalho está alicerçado no estudo de novos materiais naturais alternativos que podem ser utilizados como sistemas extratores de íons metálicos considerados tóxicos em amostras reais, dando ênfase à prata. O trabalho contribui para o desenvolvimento de nova metodologia relacionado à química limpa, que pode ser aplicada na remoção de contaminantes inorgânicos dispersos no meio ambiente. Nesta abordagem, desenvolvimento de métodos de pré-concentração torna-se relevante em que pese os níveis permitidos de poluentes estabelecidos por agências governamentais tanto para descarte de efluentes ou amostras de água potável, ainda são muito baixos por conta do caráter tóxico dos poluentes. O adsorvente natural investigado foi a *Moringa oleífera* Lam..

A *Moringa oleifera* Lam. (família *Moringaceae*) é uma planta originária da Índia, hoje se espalhou pelo mundo todo. No Brasil, a introdução da árvore inicialmente se limitou a ornamentação de parques públicos (KERR; SILVA, 1999). A moringa possui a capacidade de flocular e coagular material particulado em águas naturais. GASSENSCHMIDT e colaboradores (1995) isolaram e purificaram os agentes ativos de coagulação da moringa e observaram que se trata de uma proteína. Os aminoácidos detectados majoritariamente foram o ácido glutâmico, a prolina, a metionina e a arginina, porém os mecanismos de coagulação são ainda desconhecidos. Muitos estudos (OLSEN, 1997 & JAHN; SAMIA, 1988 & MUYIBI; OKUOFU, 1995 & MUYIBI; EVISON, 1996 & NDABIGENGESERE *et al.*, 1995), tem sido desenvolvidos utilizando a moringa no tratamento de águas residuárias devido às suas propriedades de coagulação e floculação.

O presente trabalho propõe avaliar as propriedades adsorptivas da *Moringa oleifera* Lam. na presença de contaminantes metálicos com ênfase aos íons Ag(I), bem como a viabilidade de seu uso como material pré-concentrador deste íon, uma vez que esta abordagem ainda não foi reportada.

2. OBJETIVOS GERAIS

- ✓ Caracterizar o adsorvente natural *Moringa oleifera* Lam. por técnicas espectroscópica e termogravimétrica, bem como avaliar o comportamento adsorativo da espécie Ag(I) neste material;
- ✓ Desenvolver método de concentração de Ag(I) em sistemas de análises em fluxo empregando *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente e FAAS como técnica de quantificação.

3. ESTRUTURA DA TESE

Em que pese a idéia geral desta Tese com o desenvolvimento de método de pré-concentração utilizando material alternativo, no caso *Moringa oleifera* Lam., optou-se por dividi-la em dois capítulos para a sua melhor compreensão dos resultados obtidos. O primeiro capítulo versa sobre os estudos associados com a moringa incluindo a caracterização físico-química, avaliação do desempenho adsorativo e aplicação deste material como adsorvente alternativo em ensaios de remoção de íons metálicos com ênfase na Ag(I), para a remediação química de águas residuais. No segundo capítulo são apresentados os resultados acerca dos sistemas de pré-concentração de Ag(I) em coluna recheada com sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BRANDÃO, P. G. “*Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*”. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 147p, **2006**.

CANUTO, M. F. C. S; FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTE, E. B.; GOMES, W. C.; MEDEIROS, M. R.. “*Remoção do íon metálico cádmio Cd(II) utilizando resíduo da indústria alcooleira*”. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 22, 29-33, **2007**.
CETESB – “*Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental*”.
www.cetesb.sp.gov.br, acessada em abril de **2009**.

COELHO, N. M. M. “*Avaliação do método Difusão-Conductividade na determinação de nitratos em solos*”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **1991**.

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

DEMIRBAS, A. “*Recent advances in biomass conversion technologies, energy*”. Edu. Science Technology, 6, 19-40, **2000**.

ELMAHADI, H. A. M.; GREENWAY, G. M. “*Speciation and preconcentration of trace elements with immobilized algae for atomic absorption spectrophotometric detection*”. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 547-551, **1994**.

GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K. D.; TAUSCHER, B.; NIEBERGALL, H. “*Isolation and characterization of a flocculating protein from Moringa oleifera Lam*”. Biochimica et Biophysics Acta, 1243, 477-481, **1995**.

HJERESSEN, D. L., ANASTAS, P.; WARE, S.; KIRCHHOFF, M. “*Peer Reviewd: Green Chemistry Progress & Challenges*”. Environ. Sci. Technol., 35, 105A, **2001**.

JARDIM, W. F. “Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa”. Química Nova, 21, 671-673, **1998**.

JHAN, A.; SAMIA, A. “Using Moringa seeds as coagulants in developing countries”. Journal of the American Water Works Association, 80, 43-50, **1988**.

JHONSON, F. M., “The genetic of environmental lead”. Mutation Research, 410, 23-140, **1998**.

KERR, W. E; SILVA, A. R. “Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil”. Uberlândia-MG, UFU/ DIRIU, 1ª edição, 95p, **1999**.

KHALILI, A. E. “O que são Créditos de Carbono?”. Revista Eco 21, ano XII, Nº. 74, janeiro, **2003**.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. Quim. Nova, 25, 78-82, **2002**.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. “Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção de acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão”. Química Nova, 29, 34-39, **2006**.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa”. Química Nova, 26, 123-129, **2003**.

MUYIBI S. A.; EVISON, L. M. “Coagulation of turbidity water and softening of hardwater with Moringa oleifera seeds”. Journal Environment Studies, 49, 247-259, **1996**.

MUYIBI, A. S.; OKUOFU, C. A. “Coagulation of low turbidity surface water with Moringa oleifera seeds”. Journal Environment Studies, 48, 263-273, **1995**.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUN, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. “Waste Coir Pith – a Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters”. Biomass & Bioenergy, 21, 477-483, **2001**.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. “Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera”. Water Research, 29, 703-710, **1995**.

OLSEN, A.. “Low technology water purification by bentone clay and Moringa oleifera seed flocculation as performed in sudanese Vilagers: Effects on schistosoma mansoni Cercariae”. Water Research, 21, 517-522, **1997**.

PACHECO, E. V.; HEMAIS, C. A. “*Tratamento de Resíduos Gerados em Laboratórios de Polímeros: Um caso bem sucedido de Parceria Universidade-Empresa*” - Comunicado Técnico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 13, 14-21, **2003**.

RAZMOVSKI, R.; SCIBAN, M. “*Biosorption of Cr(VI) and Cu(II) by waste tea fungal biomass*”. Ecological Engineering, 34, 179–186, **2008**.

RUBIO, J. “*Pesquisa gaúcha desenvolve adsorvente natural de óleos*”. Química e Derivados, edição N°. 411, [http:// www.química.com.br/atualidades](http://www.química.com.br/atualidades), acessada 10 junho de **2009**.

SADEGHI, S.; SHEIKHZADEH, E. “*Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples*”. Journal of Hazardous Materials, 163, 861–868, **2009**.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. “*Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder*”. Bioresource Technology, 97, 299-305, **2006**.

SILVA, E. R.; ASSIS, O. B. G. “*Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos orgânicos em Água com Emprego de Unidade em Escala de Laboratório*”. Eng. Sanit. Ambient., 9, 193, **2004**.

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

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W. “*Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview*”. Pure Applied Chemistry, 72, 1207-1228, **2000**.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. “*Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à Química Analítica*”. Química Nova, 27, 139-145, **2004**.

VIJAYARAGHAVAN, K.; TEO, T. T.; BALASUBRAMANIAN, R.; JOSHI, U. M. “*Application of Sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff*”. Journal of Hazardous Materials, 164, 1019–1023, **2009**.

WORLD COMISSION OF ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, Our Common Future. Oxford University Press: New York, **1987**.

CAPÍTULO I

ESTUDOS DE REMOÇÃO DE ÍONS Ag(I) UTILIZANDO SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam. COMO ADSORVENTE

1. OBJETIVOS

- Contribuir para a investigação e busca de materiais alternativos em potencial, para o uso em processos de remediação, objetivando o desenvolvimento de tecnologias limpas;
- Avaliar o uso de adsorventes naturais no caso privilegiando a *Moringa oleifera* Lam.;
- Empregar a *Moringa oleifera* Lam. como material adsorvente na remoção de Ag(I) e possíveis íons interferentes: Cd(II), Co(II), Cu(II) e Pb(II) e em resíduos de laboratório de ensino;
- Estudar a capacidade máxima adsortiva da *Moringa oleifera* Lam. na remoção de íons Ag(I), através da construção de isoterma de adsorção;
- Caracterizar as sementes de *Moringa oleifera* Lam. por espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura;
- Aplicar a metodologia de remoção proposta tratando os efluentes propostos: Resíduo das aulas de Química analítica II; Resíduo de análise de DQO; Resíduo de material fotorrevelador e Resíduo de material gráfico, obedecendo aos níveis permitidos para descarte conforme as normas da RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 de 17/03/2005.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Considerações Gerais

Embora sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, pelo fenômeno de contaminação ambiental. Assim, o estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais formas de minimizar o fenômeno de contaminação antropogênica, (PARSONS, *et al.*, 2005).

“Green chemistry” ou “química verde”, ou “química limpa” é um novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente (LENARDÃO *et al.*, 2003). Este novo caminho a ser delineado pela química, sinaliza para a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos que reduzam ou minimizem o uso e a geração de substâncias tóxicas (PRADO, 2003). Alguns eventos que vem se realizando ao longo dos anos em diversos países no mundo todo tais como: lançamento do programa – “Rotas Sintéticas Alternativas para a Prevenção da Poluição”- EPA/1991; “The Presidential Green Chemistry Challenge” (“PGCC”) (EPA, 2002; RAYAN, 1999), dentre outros, serviram para sedimentar o enorme potencial da química limpa.

Esses fatos, somados ao número crescente de países que estão implantando políticas de incentivo a tecnologias verdes (LENARDÃO *et al.*, 2003), à realização de dezenas de eventos anuais abordando a química auto-sustentável, além da tendência mundial em reduzir as emissões industriais, levam a crer que o Brasil não pode ficar atrás nesta corrida.

Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento, diminuindo os danos causados ao meio ambiente. Tal fato requer uma nova conduta para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental de minimizar cada vez mais a geração de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente.

Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e na pesquisa (*COLLINS, 2001*). A química verde tem a preocupação do desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar ou diminuir a emissão de poluentes. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação afim de não causar a uma remediação desnecessária. Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos.

Esta idéia, ética e politicamente adequada, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não-poluentes. Tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, química ambientalmente benigna, química verde ou ainda “Green Chemistry”, o termo mais utilizado atualmente, foi adotado pela IUPAC, talvez por ser mais forte entre os demais, pois associa o desenvolvimento

na química com o objetivo cada vez mais buscado pelo homem moderno: o desenvolvimento auto-sustentável (*FURTADO, 2001*).

Entre os diversos componentes do ecossistema, os corpos d'água têm merecido foco especial pela facilidade de contaminação desse meio. A crescente escassez de água no mundo moderno é fato irrefutável, devido à elevada demanda e à deterioração das fontes e áreas de mananciais. Diante da eminente escassez desse recurso de forma apropriada para o consumo humano, é fundamental que a sociedade, os governos, enfim, os diversos agentes sociais, políticos e econômicos se mobilizem no sentido de viabilizar soluções para os problemas de escassez de água para os diversos usos. Além disso, deve-se criar condições para minimizar os problemas de deterioração da qualidade das águas das Bacias Hidrográficas (*MACHADO, 2003*).

A água é um dos recursos naturais da biosfera mais importantes e utilizados pelos organismos vivos, pois ela é um dos principais responsáveis pela manutenção da vida. Além de ser ingerida pelo ser humano em quantidade superior a todos os outros alimentos é imprescindível para a sua higiene. Ela é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico. Está presente em todos os organismos vivos, fazendo parte de sua constituição. Além disso, apresenta uma série de funções de extremo valor, transporta diversos compostos nutritivos dentro do solo, ajuda a controlar a temperatura da atmosfera, abastece cidades, e é utilizada na irrigação de plantações. A água constitui a maior parte da superfície terrestre, sendo que três quartos desta área são cobertas pelos oceanos, rios, lagos, etc. Ela é classificada em superficial e subterrânea. Esta última encontra-se armazenada no subsolo, frequentemente de difícil acesso, em rochas chamadas de aquíferos, perfazendo 97% de toda a água doce disponível em condições de ser

explorada, física e economicamente pelo homem. As águas superficiais estão distribuídas em bacias hidrográficas e representam apenas 3% das reservas de água doce. De toda água do planeta apenas 1% é constituída pelas águas doces superficiais, as dos rios, lagos, lagoas e as subterrâneas, que são chamados lençóis freáticos. O Brasil detém quase 15% da reserva hídrica do Planeta, com disponibilidade de 180.000 m³/s. Também possui os maiores recursos mundiais, tanto superficiais (Bacias Hidrográficas do Amazonas e Paraná); quanto os subterrâneos (Bacias do Paraná, Piauí, Maranhão), e o aquífero Guarani (STIKKER, 1998).

Entretanto, apesar da situação aparentemente favorável observa-se, no Brasil, uma enorme desigualdade regional na distribuição dos recursos hídricos como mostra a Figura I-01. Quando se comparam essas situações com a abundância de água da Bacia Amazônica, que correspondem às regiões Norte e Centro-Oeste, contrapondo-se a problemas de escassez no Nordeste e conflitos de uso nas regiões Sul e Sudeste, a situação se agrava (PAZ, et al., 2000). Ao se considerar, em lugar de disponibilidade absoluta de recursos hídricos renováveis, aquela relativa à população dele dependente, o Brasil deixa de ser o primeiro e passa ao vigésimo terceiro no mundo (PAZ, et al., 2000).

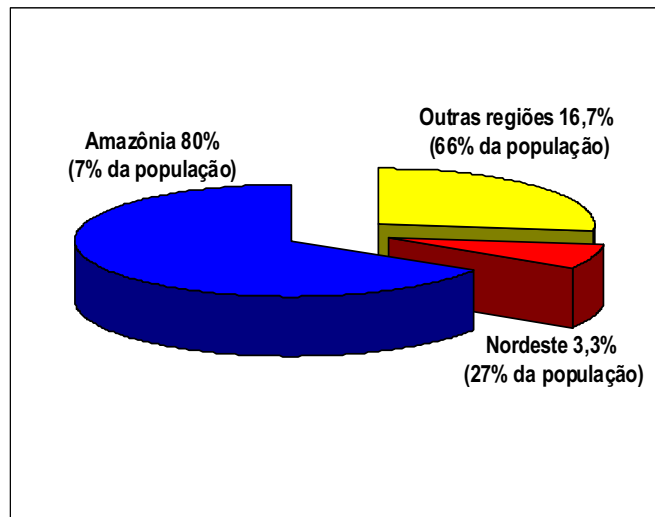


Figura I - 01 - Recursos hídricos no Brasil.

Fonte: PAZ *et al.*, Campina Grande, (2000)

A água não é encontrada pura na natureza. Isso ocorre porque ela possui enorme capacidade de dissolver outras substâncias, principalmente sais minerais, gases e matéria orgânica. Existem três tipos de água na natureza: doce, salobra (que apresenta elevado índice de sais) e salgada, encontrada nos mares e oceanos. A água própria para o consumo humano, não pode conter sais em grandes quantidades, mas sim em níveis ideais, e deve apresentar um aspecto limpo. Além disso, dentro dessa grande variedade de formas de vida, há organismos que dependem dela inclusive para completar seu ciclo biológico, como ocorre com os insetos. Enfim, a água é componente vital no sistema de sustentação da vida na Terra e por isso deve ser preservada. A sua poluição impede a sobrevivência de vários seres, causando também graves consequências ao homem. Dos 6 bilhões de habitantes no planeta, um sexto não tem acesso a água potável e 2,5 bilhões não têm esgoto tratado. O Brasil é o país com maior disponibilidade de água doce e pura do mundo, mas 40 milhões de pessoas não dispõem de água potável (CIETEC.info, 2005). Consequentemente estima-se que 60% das internações hospitalares estejam relacionadas às deficiências do saneamento básico, que

geram outras conseqüências de impacto extremamente negativo para a qualidade e a expectativa de vida da população.

Estudos indicam que cerca de 90% dessas doenças se devem à ausência de água em qualidade satisfatória ou à sua qualidade imprópria para o consumo (AZEVEDO, 1999). Em muitas localidades brasileiras tem sido muito comum a distribuição de água que não atende ao padrão de potabilidade vigente no país. Além de problemas operacionais, a escolha inadequada da tecnologia adotada no projeto das Estações de Tratamento de Água (ETA) acarreta sérios prejuízos à qualidade da água produzida.

De forma genérica, a poluição das águas decorre da adição de substâncias que, direta ou indiretamente, alterem as características físicas e químicas do corpo d'água de uma maneira tal, que prejudique a utilização das suas águas para fins benéficos.

Normalmente, não é possível se obter uma solução totalmente clarificada apenas por meio do uso da decantação direta ou ainda pela combinação da coagulação/floculação e decantação. Assim sendo, faz-se necessário o uso da filtração na extensa maioria dos processos de tratamento de água. Ela consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microrganismos presentes na água. Em geral, a filtração é o processo final de remoção de impurezas realizado numa Estação de Tratamento de Água – ETA, portanto, principal responsável pela produção de água com qualidade condizente com o Padrão de Potabilidade, conforme RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005 (Res. CONAMA No 357, de 17/03/2005). Esta resolução 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. A Tabela I-01 mostra alguns parâmetros das condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela I - 01 - Parâmetros das condições e padrões de lançamento de efluentes (teores máximos), de acordo com a RES. CONAMA Nº 357, de 17/03/05.

TABELA X – LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg L ⁻¹ Ba
Boro total	5,0 mg L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹ Pb
Cianeto total	0,2 mg L ⁻¹ CN
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,5 mg L ⁻¹ Cr
Estanho total	4,0 mg L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg L ⁻¹ Fe
Fluoreto total	10,0 mg L ⁻¹ F ⁻
Manganês dissolvido	1,0 mg L ⁻¹ Mn
Mercúrio total	0,01 mg L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg L⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg L ⁻¹ Se
Sulfeto	1,0 mg L ⁻¹ S
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹ Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Clorofórmio	1,0 mg L ⁻¹
Dicloroetano	1,0 mg L ⁻¹
Fenóis totais	0,5 mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg L ⁻¹

* Fonte: RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 17/03/2005.

A água deve passar por um processo de desinfecção, para assegurar que esteja livre de microorganismos patogênicos. A cloração é o método de desinfecção mais utilizado na maioria dos países (*OMS, 1996*). Quantidades suficientes de cloro, na forma do gás cloro ou ainda de hipoclorito, são adicionadas à água visando destruir ou inativar os organismos alvo. A cloração é um método confiável, de baixo custo e simples para aplicação. Outras características importantes a serem verificadas são: cor, odor, turbidez, pH, dureza total e metais pesados.

A turbidez das águas é devida à presença de partículas em suspensão em estado coloidal, as quais podem apresentar ampla faixa de tamanhos. A turbidez pode ser causada por uma grande variedade de matérias, incluindo partículas de areia fina, argila e microorganismos. As partículas de menor tamanho e com baixa massa específica são mais difíceis de serem removidas nas ETA, por apresentarem menor sedimentação, (*DI BERNARDO et al., 2002*). Quanto menor a turbidez da água produzida nas ETA, mais eficiente será o processo de desinfecção.

O processo não convencional de tratamento de águas não segue todas as etapas realizadas na ETA, por isso é chamado de simplificado, mas é de grande importância, pois, propicia uma adequada qualidade da água.

As águas destinadas ao abastecimento público, antes do tratamento, geralmente, apresentam cor e turbidez elevadas que lhes conferem características de águas turvas e coloridas, devido à presença de determinadas substâncias ou misturas dispersas em seu meio, caracterizando impurezas.

Muitos coagulantes são usados nos processos de tratamento de água, como coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e ferro), polímeros orgânicos sintéticos e naturais. Os sais de alumínio são os coagulantes mais usados no tratamento de

água por serem de baixo custo e com capacidade comprovada como coagulante no tratamento de águas.

Os coagulantes clássicos ou convencionais, tais como sulfato de alumínio, cloreto ferroso, cloreto férrico, além de outros, devido a grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem, quando são dissolvidos na água, geralmente, formam compostos gelatinosos, dotados de cargas positivas (coagulantes catiônicos). O mecanismo de formação dos flocos ocorre através da neutralização entre acidez do coagulante e a alcalinidade natural ou adicionada à água, que por atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas (impurezas) que estão dispersas na água, forma os flocos. Estes são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas, que têm tendência de se precipitarem quando há uma diminuição de velocidade do fluxo da água (*McCONNACHIE et al., 1999*). Nas ETAs, esses fenômenos começam a ocorrer de maneira simultânea na mistura rápida, e se consolidam durante a mistura lenta (floculação).

A coagulação convencional depende diretamente das características da água bruta e da quantidade de impureza que ela contém, conhecidas através da determinação de parâmetros como pH, alcalinidade, cor, turbidez, condutividade, força iônica, sólidos totais dissolvidos, etc.

Nos últimos anos, têm sido desenvolvidos diversos compostos poliméricos contendo ferro e alumínio, constituindo um novo tipo de coagulante amplamente usado nos países do primeiro mundo. Estes são conhecidos como “polímeros inorgânicos” que atuam com muita eficiência no tratamento de águas de qualidade diversas, bem como a intensificação dos estudos dos coagulantes naturais para a melhoria da qualidade de águas (*ORLANDO, et al. 2003*).

A expressão metal pesado segundo *MALAVOLTA* (1994) se aplica aos elementos que tem peso específico maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20. Em concentrações elevadas são muito tóxicos à vida (*GALVÃO, 2003*).

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos orgânicos solúveis ou inorgânicos; formando partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biota ocasionando incontáveis problemas ambientais, uma vez que não são degradados ou destruídos. As principais fontes de poluição por metais pesados são efluentes industriais, de mineração e das lavouras numa quantidade muito maior do que aquela que seria natural, causando grandes poluições, (*AGUIAR et al., 2002*).

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata (*MUNDO DOQUIMICO, 2007*).

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta. A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de íons metálicos dependendo da dose e da forma química. Os íons metálicos, embora sejam necessários para atividades de uma grande variedade de enzimas e para a manutenção estrutural de proteínas, são protegidos no interior das proteínas, pois desta forma, circundados e isolados, a célula está imune do efeito tóxico desses metais. Ao contrário quando livres ou fracamente ligado à superfície das proteínas, DNA, lipídeos ou outras biomoléculas, os íons metálicos são tóxicos mesmo quando encontrados em níveis muito baixos (*DAL BOSCO et al., 2004*). Vários metais são essenciais à vida como sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobre e zinco. Porém, mesmo sendo essencial, a ingestão excessiva desses metais pode ter efeitos tóxicos. Alguns desses metais exercem papel importante sobre o metabolismo normal dos organismos e a presença deles ou de seus compostos podem trazer desde ligeiras perturbações até sintomas definidos e graves intoxicações, porém, essa ação é dependente de sua concentração no meio ambiente, de sua toxicidade e da suscetibilidade de cada indivíduo.

Em adição aos critérios de prevenção usados em saúde ocupacional e de monitorização ambiental, a biomonitorização tem sido utilizada como indicador biológico de exposição, e toda substância ou seu produto de biotransformação, ou qualquer alteração bioquímica observada nos fluídos biológicos, tecidos ou ar exalado, mostra a intensidade da exposição e/ou a intensidade dos seus efeitos.

Dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). Os 72% restantes

são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento, (FURTADO, 2003).

2.2 - Prata

A prata é um elemento de ocorrência natural, que é muito empregado em indústrias de fotografia e imagem, bem como em eletro-eletrônicos de um modo geral. O elemento químico puro, metálico, no estado natural apresenta-se como sólido branco e brilhante. Na tabela periódica dos elementos, pertence ao grupo 11 dos metais de transição, e se enquadra na família do cobre e do ouro. Seu símbolo químico é Ag, deriva de *argentum* (prata, em latim); número atômico: 47; massa atômica: 107,8682u; ponto de fusão: 1234,93 K; ponto de ebulição: 2435,0 K e configuração eletrônica: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ (ATKINS; JONES, 2004). Dúctil e maleável, de fácil manipulação química e mecânica, a prata é o metal de maior condutibilidade elétrica e calorífica. Na fabricação de dispositivos condutores, no entanto, a indústria dá preferência ao cobre, por ser mais econômico. A prata não oxida em contato com o ar, exceto quando ele contém gás sulfídrico, caso em que escurece. A prata nativa aflora em superfícies rochosas principalmente na argentita, bromargirita, cerargirita, proustita e galena.

As primeiras civilizações provavelmente obtinham o metal por copelação, nome que se dá ao processo de fusões sucessivas em forno (copela) para separar a prata. Atualmente processa-se o metal por amalgamação, cianetação ou como subproduto da metalurgia do cobre e do chumbo. Nos últimos anos do século XX o México, Peru, Estados Unidos e Canadá eram os grandes produtores mundiais. Somente a Rússia, com suas reservas nos Urais e na Sibéria, produzia quantidades

comparáveis. O Brasil é importador de prata, sua produção provém do refino do ouro e das metalurgias de chumbo e zinco (*TABELA PERIODICA*, 2009).

A sua acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para organismos aquáticos e terrestres (*PURCELL*, 1998). Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico quando despejada sem critérios no ambiente (*GORSUCH; KLAIN*, 1998 & *LIMA et al.*, 1982).

Vários trabalhos encontrados na literatura abordam os problemas ambientais causados pela prata em diversos rios no mundo, relatando contaminação de origem antropogênica em sedimentos, água e organismos aquáticos (*GOBEIL*, 1995 & *YAMAZAKI et al.*, 1996 & *RIEDEL et al.*, 1995 & *RAMELLOW et al.*, 1989).

Prata é simultaneamente indispensável e tóxica para muitos sistemas biológicos (*BRAUNER; WOOD*, 2003) e é liberada para o ambiente natural de fontes antropogênicas, incluindo mineração, manufatura de prata e indústria fotográfica (*PURCELL*, 1998). É um metal de importância comercial, valorizada pela sua resistência a corrosão e para a sua utilização em ligas, medicina e jóias. Devido às suas propriedades antibacterianas, seus compostos e ligas têm sido amplamente utilizados para desinfetar. Também é utilizado em dispositivos eletrônicos, material fotográfico e espelhos (*CHIBA et al.*, 1992). *BOWEN* (1966) sugeriu que a prata pode representar um risco potencial como poluente de água devido à falta de reciclagem de minas de prata.

Além dos citados danos ambientais, o despejo de prata na forma de resíduo representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a prata é um dos

metais com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação (FELLENBERG, 1980 & SKINER, 1970).

É importante salientar que as indústrias não são as únicas responsáveis pelo quadro atual de contaminação do ambiente por substâncias tóxicas. As universidades, escolas e institutos de pesquisa respondem por aproximadamente 1% da produção de resíduos em países desenvolvidos como os Estados Unidos (ASHBROOK; REINHARDT, 1985). Considerando que estas instituições exercem papel fundamental quando avaliam os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos, é necessário que tratem adequadamente seus rejeitos a fim de não verem mitigada sua credibilidade perante a sociedade e os órgãos públicos competentes (JARDIM, 1998 & KAUFMAN, 1990 & SCHNEIDER; WISKAMP, 1994). Procedimentos para a recuperação de prata em resíduos de laboratório e em chapas radiográficas, filmes e papéis fotográficos, são apresentados na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 1993 & SOBRAL; GRANATO, 1984; AYATA; YILDIRAN, 2001; MARTINS; ABRÃO, 2000 & GOLTERMAN *et al.*, 1978). Existem muitas razões para o interesse de recuperar prata de soluções efluentes da indústria de fotoprocessamento. A prata metálica é obtida de reservas minerais que são finitas, apresenta um relativo alto valor de mercado, quando comparada com outros metais, além do que a seu descarte em efluentes para o meio ambiente está bem estabelecida (limite de descarte em efluentes de 0,1 mg L⁻¹), (BENDASSOLLINI, *et al.*, 2003). As indústrias de fotoprocessamento usam compostos de prata como sendo os produtos fotossensíveis básicos que constituem a quase totalidade dos filmes e papéis fotográficos. Durante o processo de revelação desses materiais a prata é removida dos filmes e/ou papéis, sendo carregada para a solução fixadora, na forma de um complexo estável e solúvel de

tiosulfato de prata. Dentre as várias técnicas usadas para a remoção de prata destacam-se as que têm como base a eletrólise, as de deslocamento metálico (cementação), bem como algumas que empregam precipitação química. Adicionalmente, podem ser usadas tecnologias complementares, de troca iônica, para tratar soluções resultantes de processos da água de lavagem e/ou de soluções mais diluídas de fixadores. Essas tecnologias de polimento são recomendadas quando as restrições de descarte são mais exigentes ou, ainda, quando estão aliadas a uma tolerância maior no que tange aos custos operacionais e de capital (KODAK, 2007).

O processo de recuperação de prata mais empregado nas operações de grande escala se baseia na eletrólise das soluções de fixador, permitindo a recuperação direta da prata sobre um catodo metálico, em geral, de aço inox. O processo exige que se faça um controle gradual da corrente elétrica aplicada ao processo, para minimizar a formação de sulfeto de prata no cátodo. É usual, ainda, adicionar alguns produtos químicos, os quais funcionam como aditivos, de modo a evitar a co-deposição de sulfeto de prata no cátodo. É reconhecido que quando conduzido adequadamente esse processo, dele poderá resultar numa recuperação de prata superior a 95% (EPA, 1991). Nos processos industriais de cementação, a redução de prata, de sua forma complexa de tiosulfato até a prata metálica, emprega em geral, sistemas que usam cartuchos preenchidos com ferro metálico, sob a forma de lã de aço. Nesse processo, a solução deverá ter um tempo de contato relativamente longo com a lã de aço para que a redução ocorra satisfatoriamente, além do que deverão ser tomadas medidas preventivas para que não ocorram entupimentos, causando a interrupção do processo.

2.3 - Remediação Química

Dentro dos princípios de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. Um caminho viável seria desenvolver metodologias e processos para a descontaminação de rios, lagoas e mananciais. Vários processos são utilizados para remoção de metais, dentre os quais: precipitação química, troca iônica, adsorção em carbono ativado, biosorção, processo de separação através de membrana e extração com solvente (LIN, 2000 & TARLEY; ARRUDA, 2004^a & DZIWULSKA *et al.*, 2004 & CAVE *et al.* 1999 & DEMIRBAS, 2008).

A descontaminação de sítios contaminados pode ser obtida por técnicas de remediação. Os processos de remediação de efluentes mais utilizados pela maioria das indústrias estão baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos como adsorção, coagulação e/ou precipitação (FREIRE; PEREIRA, 2005).

Tecnologias avançadas tais como o uso de sistemas biológicos de tratamento para minimizar ou eliminar resíduos poluentes do ecossistema, são vistas como uma opção atrativa para a tecnologia de descontaminação. Uma vez que microrganismos presentes em águas e solos são capazes de degradar e mineralizar alguns poluentes, pode-se desenvolver remediação biológica ou biorremediação de sítios contaminados empregando-se microorganismos como bactérias, fungos e leveduras (LIU *et al.*, 2008 & BAG *et al.*, 2000 & GUPTA; RASTOGI, 2008).

Materiais de origem biológica, como os biossorventes, possuem capacidade de adsorver íons metálicos em solução. Entre estes estão os microorganismos supracitados e vegetais (algas, gramíneas, plantas aquáticas), (SRINATH *et al.*, 2002 & NAKAJIMA, 2002 & CHEN *et al.*, 2000 & DÖNMEZ *et*

al., 1999). Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais (*LEE et al.*, 1998 & *PEJIC et al.*, 2009).

O tratamento através da adsorção constitui em mais uma alternativa para a remoção de metais em solução especialmente quando se usam adsorventes naturais de baixo custo, como de rejeitos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa.

A definição de biomassa ainda não é unificada. Segundo *VIANA* e colaboradores (2004), biomassa é um termo utilizado para designar uma série de materiais orgânicos como árvores, plantas, resíduos agrícolas que podem ser queimados diretamente, ou transformados em outros combustíveis (exemplo o biodiesel, obtido a partir da mamona), podendo ser classificada em três tipos de acordo com a origem: *Biomassa Florestal*, *Biomassa Agrícola* e *Biomassa Urbana*. Já segundo a *ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica* (2002), biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal ou vegetal que, no processo de fotossíntese, captura a energia do sol e a transforma em energia química. De maneira geral, pode-se dizer que toda matéria viva existente, bem como os restos dessas substâncias, pós-morte, são denominados biomassa.

2.4 - Adsorção

A descoberta do fenômeno de adsorção se inicia com o conhecimento de que um sólido poroso é capaz de reter um gás condensável data segunda metade do século XVIII quando Scheele e Fontana registraram que carvão recém

calcinado é capaz de reter volumes expressivos de vários gases e que a eficiência do processo depende da área exposta e da porosidade do material (*GUERASIMOV et al., 1977 & RUTHVEN, 1984*). O fenômeno de adsorção é atualmente definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças (*GREGG; SING, 1982*). Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsortivo e chama-se adsorbato, o analito retido pelo adsorvente (*CURBELO, 2002*).

A aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na segunda guerra mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativo como adsorvente. Já as aplicações industriais da adsorção são relativamente recentes. Os primeiros processos industriais visavam a purificação de gás natural e água, por meio da remoção de H_2S e mercaptanas no primeiro caso. No entanto, a aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, foi por volta de 1950, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos.

Com o desenvolvimento de novos sólidos, a tecnologia da adsorção continua se expandindo, com o surgimento de novos processos e o aperfeiçoamento de processos já existentes (*BRANDÃO, 2006*). Hoje são muitas as unidades de separação que utilizam esta técnica. Entre elas, pode-se salientar:

- Separação de aromáticos,
- Recuperação de hélio e etano do gás natural,
- Remoção de CO_2 e H_2S e mercaptanas do gás natural,

- Separação de hidrocarbonetos insaturados,
- Enriquecimento do oxigênio do ar,
- Controle de poluentes (remoção de SO_2 , CO_2 e NO_x),
- Separação de produtos de química fina de fármacos,
- Separação de frutose e glicose,
- Aplicação em biosseparação.

Os procedimentos que envolvem os fenômenos adsorptivos ainda se encontram em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos outros processos de separação tais como destilação e extração. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura. Esta complexidade pode ser atribuída a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, os quais são freqüentemente heterogêneos, possuindo não só uma distribuição de tamanho de poros, mas também diferentes formas de poro, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura. A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser ainda independente das outras ou apresentar interações com a vizinhança, (ROMANIELO, 1999).

2.4.1 - Adsorção em Fase Líquida

A adsorção em fase líquida tem sido utilizada para a remoção de contaminantes, presentes em baixas concentrações, decorrentes de vários processos. Em algumas operações, o objetivo é a remoção de componentes específicos. Em outros casos, os contaminantes não são bem definidos e o objetivo é a melhoria de algumas propriedades decorrente do processo tais como cor, paladar, odor e estabilidade do armazenamento.

Algumas das aplicações específicas incluem a desidratação de líquidos orgânicos, descoloração e remoção de peróxidos de óleos vegetais, de gorduras e óleos animais, além da descoloração de xaropes de açúcar. Incluem também a remoção de contaminantes sulfurosos, fenólicos e hidrocarbonetos de efluentes aquosos, purificação de várias soluções aquosas de ácidos, álcalis, glicóis, sais, gelatina, vinagre, sucos de fruta, pectinas, glicóis e álcoois, remoção de rejeitos de proteínas, anilina, benzeno, fenol e cânfora da água, entre outros (*RUTHVEN, 1984*). Embora a adsorção, como um processo de purificação, já venha sendo utilizada desde os primórdios de sua descoberta, a adsorção como uma operação unitária para a separação de componentes presentes em grandes quantidades em produtos com grande pureza é relativamente recente, iniciando por volta de 1970 e sendo impulsionada pela indústria petroquímica (*RUTHVEN, 1984*).

2.4.2 - Adsorção e Região Interfacial

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface, a qual pode ser: gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-

sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido. A adsorção envolve a acumulação entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato (*RUBIO, 2003 & ATKINS; JONES, 2004*).

Assim, o fenômeno da adsorção pode ser entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, que é a região de contato entre duas fases, sendo que pelo menos uma delas deve ser condensada, ou seja, não existe interface gás-gás, pois todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura. A Figura I-02 apresenta uma situação geral de várias possibilidades de interface:

- Gás-Sólido
- Gás-Líquido
- Líquido-Líquido
- Sólido-Sólido
- Gás-Líquido-Sólido
- Líquido-Líquido-Sólido
- Líquido-Sólido-Sólido

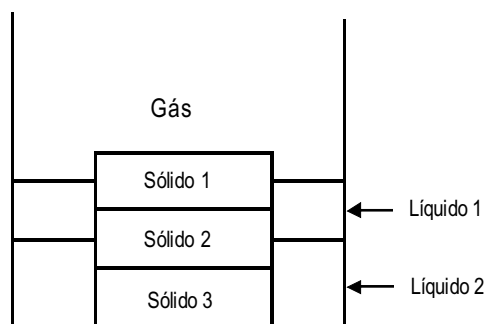


Figura I - 02 - Representação esquemática das possibilidades de contato entre fases.

Fonte: BRANDÃO, P. C., Uberlândia, (2006)

Uma característica da região interfacial é a variação gradativa das propriedades, quando estas são observadas a partir de um ponto no interior, de uma fase em direção ao interior de outra fase.

Na região interfacial ocorre uma redução das forças de interação intermolecular devido ao desequilíbrio de forças, representado pelas setas, como pode ser observado na Figura I-03.

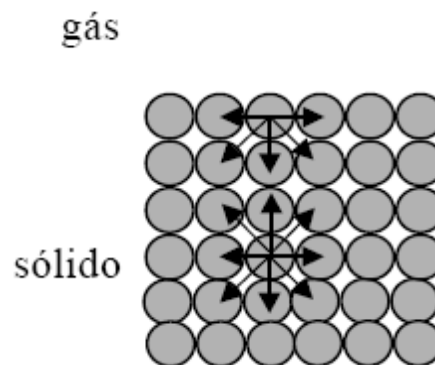


Figura I - 03 - Representação do desequilíbrio de forças intermoleculares entre as moléculas na interface sólido-gás e no interior do sólido.

Fonte: BRANDÃO, P. C., Uberlândia, (2006)

O desequilíbrio de forças na interface resulta em diversos fenômenos importantes, entre eles a adsorção. O componente presente no interior da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de minimizar o desequilíbrio de forças dos átomos dos sólidos presentes na região interfacial.

Devido às diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Independente da natureza das forças de coesão dos sólidos, elas produzem um campo de forças, em volta de cada íon, átomo ou molécula que compõem sua

estrutura. Este campo não desaparece abruptamente na superfície e é responsável pela interação do sólido (adsorvente) e da substância a ser atraída (adsorvato).

Segundo as forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em duas categorias:

- Adsorção Física
- Adsorção Química

De acordo com Prausnitz (1986), citado por *ROMANIELO (1999)*, as forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como:

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanente, quadrupolos e múltiplos superiores;
- Forças de atração (também chamadas de forças de dispersão);
- Forças de repulsão de curto alcance.

Na adsorção química ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida; resultando na formação de um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças “químicas” específicas para a associação e formação de ligações químicas livres, para as quais a ligação de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo.

A Tabela I-02 apresenta as características básicas da adsorção física e da adsorção química (*ROMANIELO, 1999*).

Tabela I - 02 - Adsorção física *versus* quimiossorção.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Ligação	Forças de Valência Primária (Forças Intramoleculares)	Forças de Valência Secundária (Forças intermoleculares)
Calor de Adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Mono ou multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a temperatura	Complexa	Decresce com o aumento da temperatura
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal Aplicação	Sistemas de Separação/Determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poro	Catálise Heterogênea

* Fonte: ROMANIELO, L. L., Campinas, 1999.

2.5 - Adsorventes

A forma e intensidade da adsorção são fundamentalmente determinadas pelo sistema sólido-fluido, além das condições de operação, tais como temperatura e pressão.

Assim, é de interesse entender um pouco sobre a estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo. Quando se discute as propriedades superficiais de sólidos com grande superfície específica é conveniente distinguir entre superfície interna e externa de um sólido. Segundo *GREGG; SING* (1982), a superfície externa pode ser tomada como aquela que inclui todas as proeminências e todas as rachaduras que são mais largas que profundas. Já a superfície interna, compreende as paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades as quais são mais profundas que largas. Apesar desta arbitrariedade, a distinção entre superfícies interna e externa é útil e prática. Uma ampla variedade de sólidos porosos possui uma superfície interna com várias ordens de grandeza maior que a superfície externa, portanto com superfície total predominantemente interna. Por outro lado, partículas muito pequenas possuem grande superfície externa e pequena, ou até mesmo negligenciável, superfície interna. Quando a agregação destas partículas ocorre, então parte da superfície externa é convertida em superfície interna e um sistema poroso é formado.

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (*ULSON et al., 2003*).

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os

adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares.

2.5.1 - Sílica Gel

A Sílica Gel é uma forma parcialmente desidratada do ácido silícico polimérico coloidal. A composição química pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O conteúdo de água, que está presente principalmente na forma de ligações químicas entre grupos hidroxil, é tipicamente 5%.

Devido a certa polaridade da superfície, conferida pela presença de grupos hidroxil, a sílica gel adsorve álcoois, fenóis, aminas hidrocarbonetos insaturados em preferência a moléculas apolares. Embora a sílica seja utilizada em alguns processos para separação de aromáticos de parafinas e naftalenos, sua maior aplicação é como dessecante na remoção de água – sílica ativada.

2.5.2- Alumina Ativada

A alumina ativada é uma forma porosa de óxido de alumínio que apresenta boa resistência é obtida normalmente através da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou de monohidratos pela desidratação e recristalização a elevadas temperaturas.

A superfície é mais fortemente polar que a sílica gel e tem características ácidas e básicas, refletindo a natureza anfótera do metal.

É comumente utilizada como um dessecante para correntes gasosas quentes. Entretanto, sua aplicação tem sido substituída por adsorventes cristalinos sintéticos, como as denominadas peneiras moleculares (Molecular Sieves), que

exibem uma maior capacidade adsorptiva. Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas com tamanho de poro bem definido e da ordem de grandeza molecular. Por muito tempo os termos peneira molecular e zeólita foram sinônimos (*CAVALCANTE Jr., 1998*).

2.5.3 - Carvão Ativado

O carvão ativado é normalmente obtido por decomposição de matéria carbonácea, seguida por ativação com vapor d'água ou dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100 °C). Apresentam geralmente pequena seletividade em processos de adsorção que envolve moléculas de tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (*RUTHVEN, 1991*).

O processo de ativação envolve essencialmente a remoção de produtos de carbonização formados durante a pirólise promovendo a abertura dos poros. Estruturalmente, o carvão ativo consiste de microcristais elementares de grafite, os quais estão aglomerados randomicamente, de modo que os espaços entre os cristais formam os microporos. Em processos especiais de ativação, é possível preparar carvões adsorventes com uma estreita distribuição de tamanho de microporos, os quais são denominados peneiras moleculares (Molecular Sieves).

A superfície do carbono é essencialmente apolar, embora uma leve polaridade possa ser obtida a partir da oxidação da superfície. Como resultado, o carvão ativo classifica-se entre os adsorventes hidrofóbicos e organofílicos sendo amplamente utilizado para a adsorção de compostos orgânicos em processos de

descoloração de correntes, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes, sistemas de purificação de ar entre outros (*RUTHVEN, 1984*).

A fim de diminuir a resistência à transferência de massa, os carvões ativados para adsorção em fase líquida geralmente possuem poros de maior diâmetro do que aqueles utilizados para a adsorção em fase gasosa.

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade. Segundo *GREGG; SING* (1962) de acordo com o tamanho dos poros (dp), os sólidos podem ser classificados, como:

- Microporosos: $dp \approx 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20 \text{ \AA} < dp < 200 \text{ \AA}$
- Macroporosos: $dp > 200 \text{ \AA}$

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção de adsorvente (*ULSON et al., 2003*).

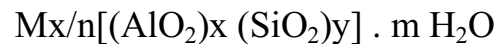
Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para absorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares.

2.5.4 - Zeólitas

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos porosos que possuem uma estrutura tridimensional. A estrutura das zeólitas consiste de um conjunto de SiO_4 e AlO_4 tetraédricos, unidos em vários arranjos regulares, por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio formando um retículo cristalino aberto contendo poros de dimensão molecular, dentro dos quais moléculas podem penetrar. Sua fórmula geral é dada por:



Onde,

M: cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

n: valência do cátion

x e y: números inteiros

x + y: número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

m: número de moléculas de água

Uma vez que a estrutura do microporo é determinada pelo retículo cristalino, este é precisamente uniforme, sem distribuição de tamanho de poro. Este é o fato que distingue as zeólitas de outros adsorventes microporosos.

É conveniente pensar nas estruturas como construídas a partir de unidades formadoras secundárias, que são formadas por arranjos de SiO_4 e AlO_4 tetraédricos.

Cada cátion de alumínio introduz uma carga negativa na estrutura que pode ser balanceada por um cátion permutável (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , etc). Os

cátions permutáveis estão localizados em sítios preferenciais dentro da estrutura e têm um importante papel nas determinações das propriedades adsorptivas. A troca destes cátions pode ser feita por troca iônica e é um modo útil e muito utilizado para modificação das propriedades adsorptivas.

A razão Si/Al em uma zeólita nunca é inferior a 1. No entanto, não há limite superior e a análoga sílica pura de estrutura zeolítica tem sido preparada.

As propriedades adsorptivas mostram uma transição entre aquelas apresentadas por zeólitas ricas em alumínio, as quais têm grande afinidade por moléculas de água e outras moléculas polares, e a sílica microporosa como as silicalites, as quais são essencialmente hidrofóbicas e adsorve n-parafinas em preferência a água.

A transição entre o comportamento hidrofílico e hidrofóbico ocorre normalmente para a razão Si/Al entre 8 e 10. Portanto, pela escolha da estrutura secundária, da razão Si/Al e da forma catiônica, adsorventes com grande diferença de propriedades adsorptivas podem ser preparados.

2.6 - Adsorventes Naturais

Trabalhos envolvendo extração/pré-concentração de metais são realizados em sua grande maioria com emprego de adsorventes disponíveis comercialmente. Entretanto, outros materiais denominados de “adsorventes naturais” vêm sendo empregados com êxito em processos adsorptivos de metais (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2001 & BAILEY *et al.*, 1999 & DEMIRBAS, 2000 & VEGLIO, 1997). O termo “adsorvente natural” é designado a qualquer material que não seja

produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica e orgânica. Além disso, os adsorventes naturais são considerados materiais de fácil aquisição, baixo custo e, em alguns casos, são tidos como subprodutos de processos industriais. Outro fator preponderante é que se enquadram dentro do atual conceito de “Química Limpa”, pois frequentemente não requerem agentes complexantes na etapa de concentração, bem como de solventes orgânicos nas etapas de eluição, uma vez que comumente são usados ácidos minerais diluídos (*MADRID, 1998*). Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes celulósicos e húmicos.

2.6.1 - Biossorventes

Dentre vários processos utilizados na biorremediação de efluentes, um dos mais promissores é a biossorção que envolve a utilização de microrganismos na remoção de metais pesados, tornando-se uma alternativa viável por apresentar baixos custos de operação e alta eficiência na desintoxicação de efluentes.

Os biossorventes (algas, fungos, leveduras, bactérias entre outros) são considerados uma importante classe dentre os adsorventes naturais, pois possuem diferentemente das resinas sintéticas, vários sítios de ligação incluindo os grupos aminas, carboxilas, hidroxilas, fosfatos e fenólicos entre outros, o que confere maior capacidade adsorptiva que as referidas resinas. Em geral, os biossorventes são menos susceptíveis a interferências, tornando-os mais seletivos do que as resinas de troca iônica (*BAG et al., 1998 & CANUTO et al., 2007*).

Os mecanismos de interação entre as espécies metálicas e os bioissorventes, são divididos em duas categorias, dependendo da atividade metabólica manifestada pelo bioissorvente. A primeira categoria compreende apenas uma rápida interação das espécies metálicas com a superfície do bioissorvente. Este processo, também conhecido como interação passiva, ocorre tanto nos bioissorventes sem atividade metabólica quando nos bioissorventes vivos sendo que os principais mecanismos envolvidos compreendem a troca iônica e a complexação. Na segunda categoria, as espécies metálicas inicialmente exercem uma rápida interação superficial com o bioissorvente vivo. Posteriormente, é estabelecido um processo mais lento e complexo, iniciado pela ligação das espécies metálicas com a membrana celular, seguido do transporte por meio desta e, por fim, resultando em reações intracelulares como metilação, redução e oxidação. A partir destas considerações, constata-se que os organismos vivos são pouco indicados em processos de adsorção, uma vez que o caráter tóxico inerente aos metais, pode alterar o metabolismo do organismo destes e, conseqüentemente, depreciar sua eficácia de retenção (*MADRID; CAMARA, 1997*). Na Figura I-04, encontram-se as duas categorias envolvidas na interação de metais com os bioissorventes.

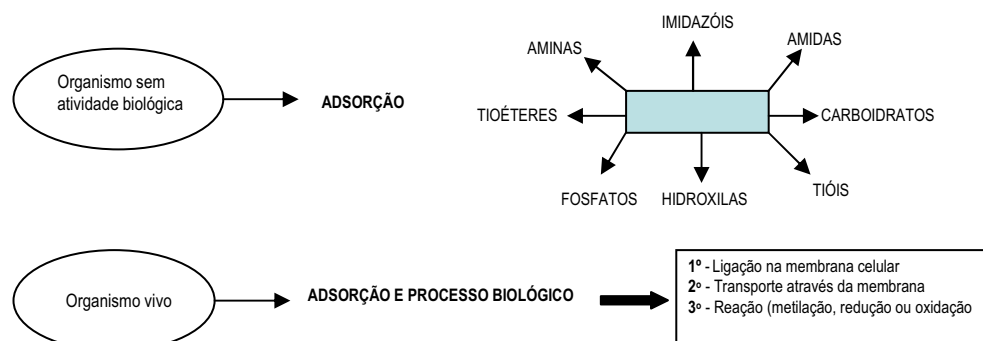


Figura I - 04 - Mecanismos envolvidos nos processos de interação de metais com bioissorventes.

Fonte: *MADRID; CAMARA, Madri (1997).*

2.6.2 - Adsorventes Minerais

Os adsorventes minerais compreendem basicamente as zeólitas descritas na seção 2.5.4, e as argilas, além de subprodutos industriais, tais como a lama vermelha proveniente da indústria de alumínio. As zeólitas constituem uma grande família de alumínio-silicatos perfazendo cerca de 40 tipos espécies (*BABEL; KURNIAWAN, 2003b*). As argilas são matérias com características similares às das zeólitas, sendo importantes nos solos. De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de estrutura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com água. As estruturas das argilas são compostas basicamente por camadas tetraédricas de silícios e octaédricas de alumínio (*AGUIAR et al., 2002*). Estudos relacionados com a adsorção de Cr (VI) têm evidenciado a eficácia destes materiais na remoção de espécies metálicas (*SHARMA, 2003*).

No tocante à utilização de subprodutos de processos industriais, a lama vermelha vem sendo eficientemente aplicada, na adsorção de espécies metálicas. É composta por diferentes tipos de óxidos incluindo a SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Ca_2O , MgO , Na_2O e K_2O . Devido à sua composição e textura, a lama vermelha exibe elevada capacidade adsortiva. Apesar de ser considerado um resíduo, a aplicação deste material em estudos adsortivos de metais tem sido menos pronunciada que as zeólitas. As poucas aplicações apontam a eficácia da lama vermelha na remoção de corantes (*MOTA et al, 2008*) e de metais como: Cd (II), Cu (II) e Pb (II), Ni (II), e Zn (II) em efluentes aquosos (*APAK et al., 1998 & LOPEZ et al., 1998 & GENÇ-FUHRMAN et al., 2003 & GENÇ-FUHRMAN et al., 2005 & WANG et al., 2005*).

2.6.3 - Adsorventes Lignocelulósicos e Húmicos

Adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos da maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. A lignina possui a capacidade de remover íons de metais pesados (*DOBROVOL'SKII, 2006*). Subprodutos agrícolas possuem lignina e celulose como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação (*PAGNANELLI et al., 2003*). As Figuras I-05a e I-05b mostram as estruturas das macromoléculas e os grupos funcionais presentes. O mecanismo responsável pela retenção dos metais é atribuído aos processos de troca iônica ou de complexação, que ocorrem na superfície do material por meio da interação dos metais com os grupos funcionais presentes. Uma interessante característica atribuída a estes materiais refere-se ao alto teor abrasivo e à relativa resistência química, permitindo que os mesmos sejam submetidos a diferentes tratamentos químicos a fim de elevar a sua afinidade e/ou especificidade por íons metálicos. Os tratamentos químicos têm sido comumente realizados com o emprego de soluções alcalinas ou com ácido fosfórico e cítrico (*MARSHALL; JHONS, 1996 & MARSHALL et al., 1999 & SENTHILKUMAAR et al., 2000*). *TARLEY; ARRUDA* (2004a) realizou um estudo com a casca do arroz, envolvendo sua caracterização por técnicas espectroscópicas. Em outro trabalho, os autores constataram que o adsorvente estudado apresenta potencial como material pré-concentrador para Cd(II) e Pb(II), (*TARLEY et al., 2004b*).

No que se refere aos adsorventes húmicos, em especial o vermicomposto, a literatura relata que a aplicação destes materiais na adsorção de metais tem sido menos pronunciada que os adsorventes lignocelulósicos, apesar dos mesmos apresentarem elevada capacidade adsortiva. O vermicomposto é produzido pela degradação biológica da matéria orgânica oriunda de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas, sendo que as mais comuns a *Eisenia foetida* ou *Lumbricus rubellus*, (ALVES *et al.*, 2008).

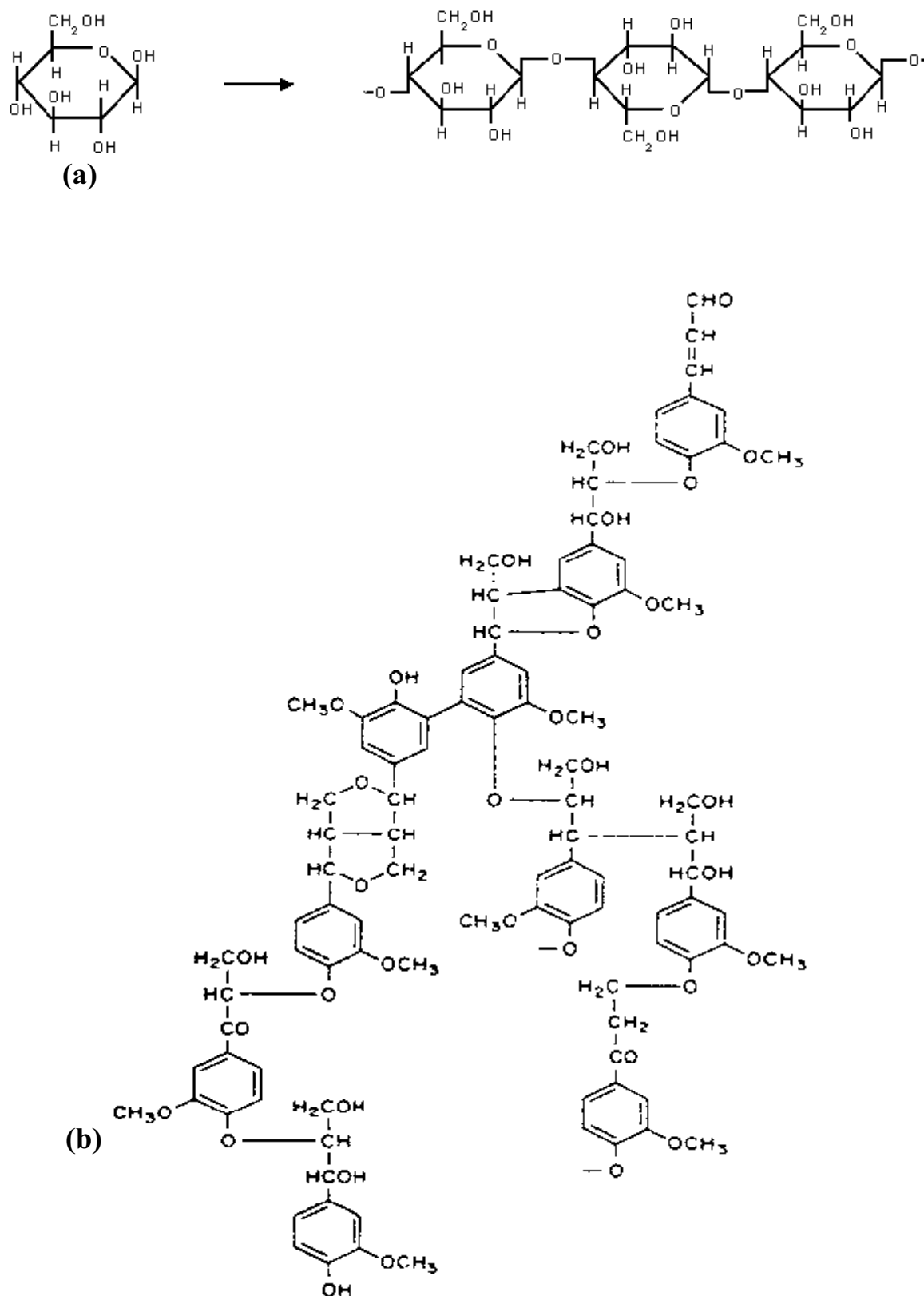


Figura I - 05 - Estrutura da celulose (a) e lignina (b).

Fonte: PEREIRA, M. G., Campinas, (2003).

2.7 - Características dos Adsorventes Naturais

Apesar das propriedades favoráveis dos adsorventes naturais em atuarem como extratores sólidos são inexpressivos o número de aplicações destes materiais em sistemas de pré-concentração acoplados a técnicas de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica. Neste contexto, a grande maioria dos estudos reportados na literatura relacionados à pré-concentração de Ag(I) diz respeito ao uso de adsorventes de origem sintética (*DADFARNIA et al., 2004 & EKINCI; KOKLU 2000 & ZHANG et al., 2002*) entre outros.

A utilização dos adsorventes naturais como materiais alternativos na remoção de íons metálicos em baixas concentrações, tem sido bastante atrativa em detrimento às técnicas convencionais. As principais vantagens são atribuídas ao baixo custo, alta eficiência, diminuição do uso de produtos sintéticos, podem ser utilizados "*in natura*" dispensando qualquer tratamento prévio e ainda possibilita a recuperação do metal (*AHALYA et al., 2003*). Técnicas consolidadas tais como precipitação química, membrana de filtração, eletrólise, troca iônica, co-precipitação dentre outras são utilizadas para a remoção de metais pesados em águas residuais. Porém elas são adequadas quando estes se encontram a altas concentrações; a baixas concentrações, estas técnicas falham (*DEMIRBAS, 2008*).

Vários resíduos agroindustriais entre eles resíduos de café (*ORHAN; BUYUKGUNGOR, 1993*); casca de amendoim (*JOHNSON et al., 2002 & HASHEM et al., 2005*); casca de coco (*BABARINDE, 2002*); caroço de milho (*VAUGHAN et al., 2001*); caule de girassol (*HASHEM et al., 2006*); folhas de milho (*AHALYA et al., 2003*); cascas de laranja e banana (*ANNADURAI et al., 2002*); casca de maçã (*MARANON; SASTRE, 1991*); cascas de arroz (*TARLEY et*

al., 2004b) dentre outros tais como lã, azeite, agulhas de pinho, cascas de amêndoas, folhas de cactos, carvão (DAIKIY *et al.*, 2002), foram investigados.

Em que pese os bioissorventes, o fenômeno da bioissorção pode ser dividido em duas categorias dependendo se células vivas ou mortas são utilizadas. No caso de células mortas, ocorrem preferencialmente processos adsorptivos na membrana celular, ao passo que em microorganismos vivos são observados fenômenos adsorptivos em função da atividade biológica (BECEIRO-GONZALES *et al.*, 2000). A retenção de cátions metálicos na membrana celular é devida à presença de ligantes, incluindo os grupos amina, hidroxilas, carboxilas, fosfatos e sulfidrilas (CANIZARES-VILLANUEVA, 2000 & GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2001 & DEMIRBAS, 2008). Na Figura I-06, são apresentadas as características dos bioissorventes contemplando os diferentes tipos de materiais, bem como o uso analítico e vantagens dos bioissorventes (MADRID; CAMARA, 1997).

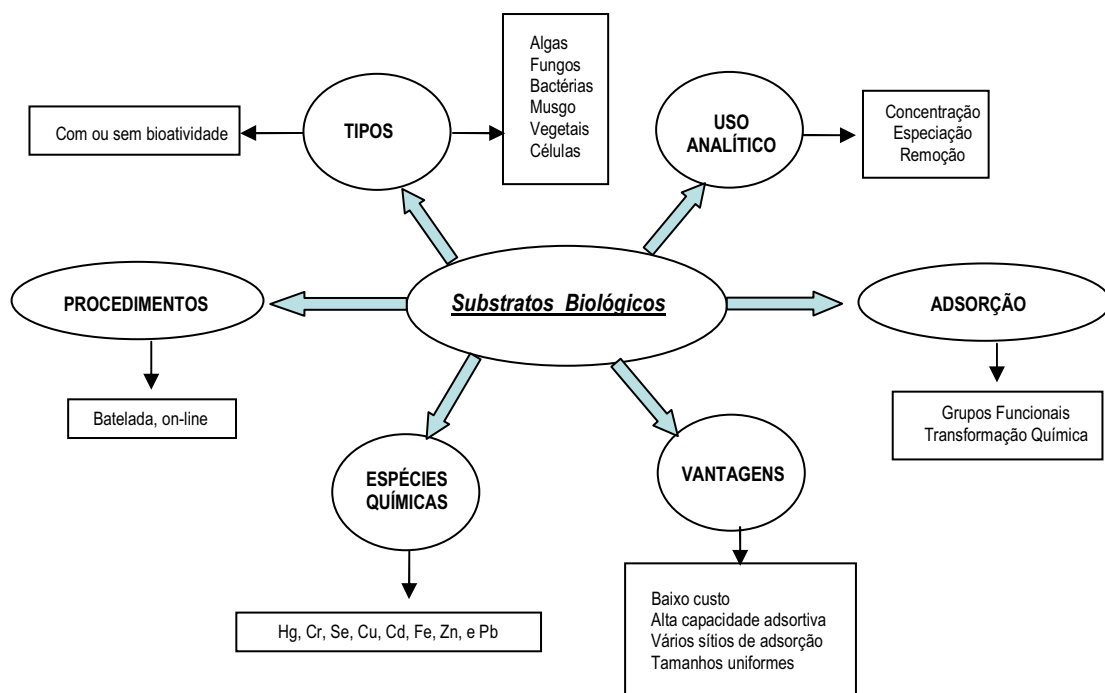


Figura I - 06 - Esquema geral dos tipos, procedimentos, uso analítico e vantagens dos bioissorventes.

Fonte: MADRID; CAMARA, Madri (1997)

2.8 - Isotermas de Adsorção

De maneira geral, o equilíbrio envolvendo uma fase fluida (constituída de apenas um componente puro) e a fase adsorvida é dependente da temperatura, da pressão, e do sistema sólido fluido. No entanto, como a fase líquida pode, em geral, ser considerada independente da pressão, a forma de representação das isotermas de equilíbrio varia de acordo com o estado da fase fluida (líquida ou gasosa). Assim, é interessante subdividir as isotermas em Isotermas de Gases e Isotermas de Líquidos.

As isotermas para líquidos, em geral, apresentam uma relação entre a quantidade da espécie adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada condição de temperatura especificada.

2.9 - Isotermas de Adsorção de Líquidos

As isotermas de líquidos não são expressas em função da pressão, uma vez que os líquidos podem ser considerados incompressíveis para fins práticos. Assim, as isotermas de adsorção de líquidos geralmente apresentam uma relação entre a quantidade da espécie adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada temperatura (*SENTHILKUMAAR et al., 2000*). Normalmente, as isotermas de adsorção em líquidos representam a quantidade adsorvida de uma dada espécie (x) por unidade de massa do adsorvente em função da concentração da espécie na fase líquida em equilíbrio com a fase adsorvida, a uma dada temperatura, para um dado sistema sólido-fluido:

$$X = f(C_{eq}) \quad T, \text{adsorvente, adsorvato}$$

onde,

C_{eq} é a concentração da espécie analítica no equilíbrio.

GREGG; SING (1962) examinaram a forma de um grande número de dados experimentais de isothermas em fase líquida e dividiram-nas em quatro tipos principais, “S, L, H e C”, com subdivisões em cada tipo. A Figura I-07 apresenta a classificação proposta por *GILES* e colaboradores (1960). Os principais tipos são caracterizados pela curvatura da isoterma na região de diluição da fase líquida.

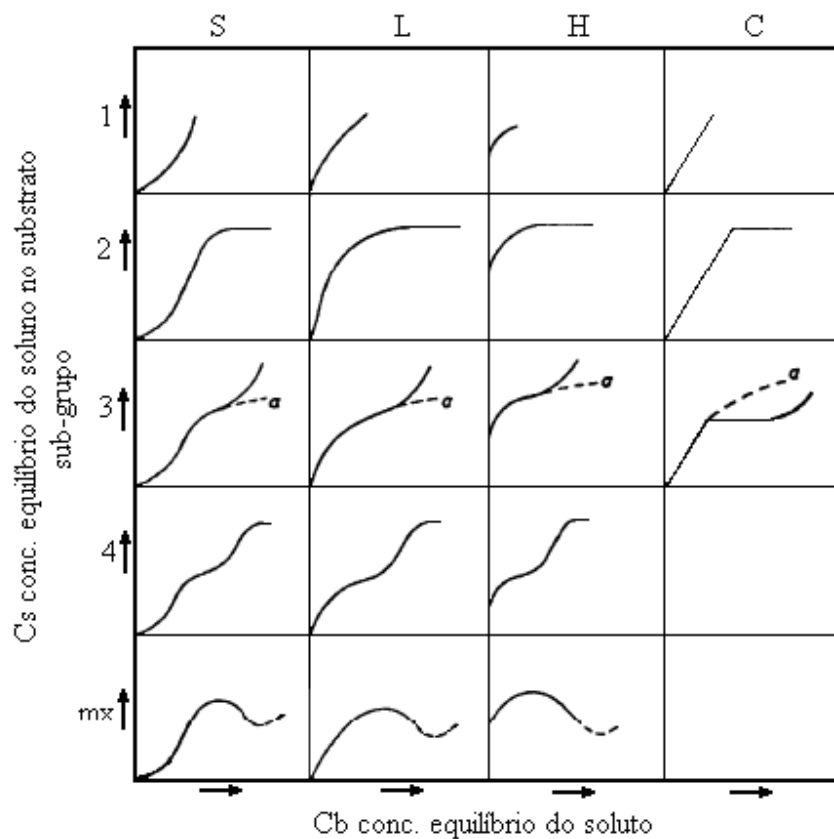


Figura I - 07 - Classificação das isothermas de adsorção.

Fonte: *GILES, et al.* (1960).

O tipo S é côncava 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. É comum em adsorvente microporoso, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente. As linhas de 2 a 5 da Figura I-13 mostram os subgrupos dos principais tipos.

Várias são as formas em que as isotermas de adsorção podem se apresentar, cada uma fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, natureza das forças entre o adsorvente e o soluto, além de informações referentes à natureza do sólido, (homogêneo-heterogêneo). Informações como a quantidade máxima adsorvida de uma dada espécie em uma dada condição de temperatura são obtidas pelo equilíbrio de fases e são de grande importância no desenvolvimento e otimização de processos adsortivos. A partir da determinação experimental das isotermas de adsorção, parâmetros de projeto tais como a capacidade adsortiva do sistema estudado em função das condições experimentais, podem ser obtidos por meio da correlação dos dados experimentais por modelos adequados.

Independentemente da fase (líquida ou gasosa) em contato com o adsorvente, os modelos de adsorção podem ser divididos em relação à topografia do sólido: homogênea ou heterogênea. Os modelos homogêneos consideram o

sólido constituído de sítios de mesma energia adsortiva. Já os modelos heterogêneos consideram que o sólido é constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos, com diferentes energias adsortivas.

Devido a constatação predominante da não homogeneidade da grande parte dos sólidos utilizados na adsorção e também da ineficiência dos modelos para sólidos homogêneos em descrever o comportamento de grande parte de sistemas fortemente não ideais, é notadamente crescente o estudo e aumento dos modelos baseado na heterogeneidade da energia dos sítios ativos (*ROMANIELO, 1999*). No processo de adsorção em superfícies heterogêneas, a topografia dos sítios de adsorção na superfície do sólido exerce um importante papel.

Dentre os modelos de isothermas mais utilizadas na modelagem da adsorção líquida destacam-se as isothermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. O modelo em monocamadas de Langmuir e o modelo multicamadas de Freundlich, particularmente para a biossorção em fase líquida, são os mais utilizados.

Isoterma de Langmüir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação de isothermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção em monocamada altamente idealizada. As considerações básicas do modelo de Langmüir são:

- 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;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;

- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A partir dessas considerações a isoterma de Langmuir pode ser deduzida matematicamente pela termodinâmica estatística. A isoterma, aplicada à adsorção de líquidos tem a seguinte fórmula geral:

$$Q_e = bQ_{max}C_e / 1 + bC_e$$

Onde;

Q_e = a quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio;

C_e = a concentração da espécie analítica no equilíbrio;

Q_e = a quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio;

Q_{max} = parâmetro de Langmuir relacionado com a capacidade máxima de adsorção;

b = parâmetro de Langmuir relacionado com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Sendo C_e a concentração no equilíbrio e Q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir b e Q_{max} refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da bioadsorção. O parâmetro de Langmuir Q_{max} está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

2.10 - A Moringa

A *Moringa oleifera* Lamarck, a espécie mais divulgada da família das *Moringaceae*, foi classificada pelo pesquisador francês Jean Baptiste Antonine Pierre de Monet de Lamarck (1744 - 1829). Na relação Filotaxonômica, a *Moringa oleifera* Lam. é classificada taxonomicamente da seguinte forma: Reino: Plantae; Divisão: Magnoliophyta; Classe: Magnoliopsida; Subclasse: Dilleniidae; Ordem: Capparidales; Família: Moringaceae; Gênero: Moringa; Espécie: *Moringa oleifera* Lam. (CYSNE, 2006).

É uma planta originária das regiões montanhosas do Himalaya e noroeste da Índia, mas já se espalhou por todo mundo, principalmente nos países tropicais (PEZZAROSSO, 2004). Foi introduzida em todas as regiões tropicais, semi-áridas e úmidas do mundo, sendo a *Moringa oleifera* Lam. atualmente, a espécie mais conhecida do gênero *Moringa* e a mais largamente distribuída (MORTON, 1991), sendo que na América Central, a sua introdução aconteceu pelo Haiti. Apesar de a literatura citar que existem entre 10 e 14 espécies, até o momento só conseguiu-se encontrar a citação de 11: *M. oleifera* Lamarck da Índia; *M. stenopetala* do Kênia; *M. Peregrina* do Egito; *M. longituba* da Somália; *M. drouhardii jumelle* de Madagascar; *M. ovalipoliada*, *M. ovalifoliolata*, *M. concanensis*, *M. rivaie*, *M. ruspoliana* e *M. hildebrandii* da Namíbia (KERR; SILVA, 1999).

A *Moringa oleifera* Lam. é reconhecida com diferentes nomes comuns. Na Guatemala é chamada “Paraíso Branco”, nas Honduras “Morunga”, nos Estados Unidos “Drumstick Tree” ou “Horseradish Tree”, na França “Árvore do Bem”, na Índia, “Sajna” e muitos outros (PEZZAROSSO, 2004).

A introdução da *Moringa* no Brasil ainda não é de todo conhecida. Sabe-se que a primeira espécie que aqui chegou foi a *Moringa oleifera* Lam., importada

talvez das Filipinas, pelo Ministério da Agricultura/Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão, por volta de 1950. Mas devido ao desconhecimento de sua utilidade culinária e à sua beleza natural, a árvore, inicialmente, limitou-se a ornamentação nos parques públicos (KERR; SILVA, 1999). A sua reintrodução, reconhecida como a introdução científica, ocorreu em 1982, quando a Universidade do Maranhão, por intermédio do Prof. Dr. Warwick Estevam Keer, recebeu 40 sementes de *Moringa oleífera* Lam. do Dr. Martin L. Price, Diretor do ECHO – “Educational Concerns for Hunger Organization”, Flórida – USA (AMAYA et al., 1992). A literatura reporta que a propagação destas sementes resultou em 25000 árvores plantadas por estudantes em 9000 casas de operários no estado do Maranhão (MORTON, 1991).

A *Moringa stenopetala* também foi introduzida no Brasil pelo Prof. Dr. Warwick Estevam Keer em 1988, no Campus da Universidade Federal de Uberlândia. Entretanto, devido à menor quantidade de vitamina A contidas nas folhas desta planta, e raízes com mais de 15 metros de alcance, optou-se pela distribuição da *Moringa oleífera* Lam. (AMAYA et al., 1992).

Na região do Nordeste Brasileiro, a *Moringa oleífera* Lam. é conhecida como “Lírio Branco”. Outro nome popular dessa planta no Brasil é “Quiabo de Quina” (OKUDA et al., 2001a). Em algumas partes do oeste da África, é conhecida como “a melhor amiga da mãe” como uma indicação de que a população local conhece muito bem todo seu valor. A planta produz uma diversidade de produtos valiosos dos quais as comunidades locais fazem uso por centenas de anos. Tornou-se bastante conhecida devido ao seu potencial nutricional. A Figura I-08 mostra a equivalência de 1,0 g de folhas de moringa na

alimentação humana quando comparada com outros alimentos normalmente consumidos numa dieta alimentar (PEZZAROSSO, 2004).

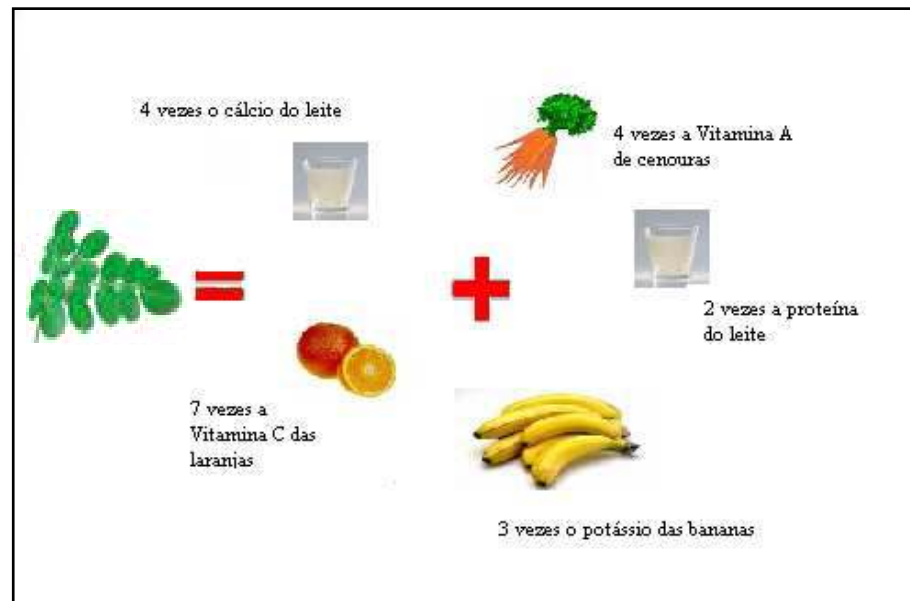


Figura I - 08 - Equivalência da ingestão de 1,0 gramas de folhas de *M. oleifera* Lam. comparada com outros alimentos.

Fonte: PEZZAROSSO, Guatemala (2004).

Esta espécie de *Moringa oleifera* Lam., cresce rápido e pode frutificar no seu primeiro ano de vida. A sua propagação pode ser feita através de sementes, mudas ou estacas. É uma planta de múltiplos usos. Na alimentação humana, as folhas são aproveitadas como verduras cruas e as vagens verdes como verduras cozidas, as sementes maduras podem ser torradas para fabricação de farinha. As sementes também produzem um excelente óleo que pode ser usado na alimentação, e para fazer sabão e cosméticos. Suas flores são muito procuradas pelas abelhas.

As folhas da *Moringa oleifera* Lam. são alternadas, bi ou tripinuladas; possuem de 20 a 50 cm de comprimento, acinzentadas por baixo quando jovens; folíolos com 1 a 2 cm de comprimento; a folhagem sempre verde em climas com

chuvas bem distribuídas, ou decídua em clima com período seco longo, é atrativa e graciosamente rendilhada (MORTON, 1991).

As flores são fragrantas, bissexuais, oblíquas, pedunculadas, axilares, panículas com muitas flores, pubescência densa abaixo do ápice, 0,7 a 1,0 cm de comprimento (RAMACHANDRAN *et al.*, 1980). Elas são brancas ou beges, pintadas de amarelo na base.

As cápsulas são pedunculares, lineares, acuminadas, obtusamente triangulares, nono-nervadas, usualmente com 20 a 45 cm de comprimento, podendo chegar a 120 cm; as sementes são numerosas, castanhas globulares, quase 1,0 cm de diâmetro, trialadas. Possuem “asas” na base e no ápice, 2 a 2,5 cm de comprimento, 0,4 a 0,7 cm de largura, escariosas (BROWN, 1950).

A raiz é tuberosa, cortiça, casca esbranquiçada e macia (MORTON, 1991).

A planta madura pode ter um tronco de 25,0 cm de diâmetro mas pode chegar a até 40,0 cm de espessura; ele possui cortiça, casca esbranquiçada, macia, madeira esponjosa, galhos delgados, abertos, inclinados e frágeis. A maioria das árvores são pequenas, porém algumas pode atingir 10,0 m de altura ou raramente 15,0 m (MARTIN; RUBERTE, 1975). Se não for podada, a copa é ramificada e espalha-se. A planta é fortemente exigente em luz e “forma-se” extremamente bem.

A propagação da semente não apresenta dificuldades qualquer que seja o método escolhido: plantio direto, produção de mudas a partir de sementes ou de estacas. Segundo vários autores (KERR; SILVA, 1999; OKUDA *et al.*, 2001a & MORTON, 1991 & RAMACHANDRAN *et al.*, 1980), a melhor taxa de germinação da moringa obtém-se depois de deixar a semente 24 horas na água à temperatura ambiente. Os resultados mostraram uma taxa de germinação da ordem de 90%

com sementes de até nove meses. Nas regiões semi-áridas, a *M. oleifera* Lam. frutifica a partir do segundo ano (RAMACHANDRAN *et al.*, 1980).

A floração acontece geralmente no final da estação úmida, a perda das folhas ocorre no início do período seco. As observações de vários autores mostraram que freqüentemente existem vários estados fenológicos ao mesmo tempo numa árvore: folhas, flores e frutos maduros.

O comprimento das vagens da *Moringa oleifera* Lam. é variável e pode ser classificado em três grupos: vagens curtas (de 15,0 a 25,0 cm), vagens médias (25,0 a 40,0 cm) e vagens longas (de 50,0 a 90,0 cm). A produção de vagens é de 300 a 1600 vagens por árvore. O número de semente por vagens é de 10 e 20.

O nível da produção anual *Moringa oleifera* Lam. pode ser dividido em três: baixo (2 a 2000 sementes/planta), médio (6 a 8000 sementes/planta) e elevado (20 a 24000 sementes/planta).

A Figura I-09 mostra uma árvore de moringa da espécie *Moringa oleifera* Lam. que também pode ser usada como planta ornamental. As Figuras I-10, I-11 e I-12 mostram respectivamente as vagens, semente e folhas desta mesma espécie de moringa.



Figura I - 09 - Árvore de moringa da espécie *Moringa oleifera* Lam..
Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).



Figura I - 10 - Vagens verdes de *M. oleifera* Lam.



Figura I - 11 - Vagens e sementes de *M. oleifera* Lam.



Figura I - 12 - Folhas de *M. oleifera* Lam.

No Sudão e em outros países da África, as mulheres tradicionalmente usam sementes da *Moringa oleifera* Lam. quebradas (pisadas) na clarificação de águas turvas. A eficiência desse processo vem sendo confirmada em laboratório e em projetos de pesquisa. O procedimento consiste em colocar uma determinada quantidade de água bruta num recipiente, geralmente de 10 a 20 litros, e adicionar a ela, a polpa de uma a três sementes maceradas de moringa (dependendo da qualidade da água bruta), para cada litro de água que se deseja clarificar. Deixa-se em repouso por duas horas, e através de um sifão, retira-se o sobrenadante e descarta-se o precipitado. Usa-se essa água clarificada, denominada de sobrenadante para beber ou lavar louça, pelo resto do dia e até a noite. No dia seguinte recomeça-se o processo.

Vários estudos demonstram a não existência de toxicidade para humanos e animais e a presença de propriedades coagulantes e bactericidas nas sementes da moringa, (JAHN; SAMIA, 1988). Outro aspecto positivo no uso das sementes de *Moringa oleifera* Lam. é que o pH e o gosto da água não se modificam, o que torna a mesma palatável (AMARAL *et al.*, 2006).

Estudo sobre monitoramento de coagulação e redução bacteriana com as sementes de moringa nas águas turvas do Rio Nilo no Sudão, notificaram uma redução de 80 a 95% nos índices de turbidez e de 90 a 99,9% nos parâmetros bacterianos (MADSEN *et al.*, 1987). Pesquisa do efeito inibitório do extrato de semente de *Moringa oleifera* Lam. sobre microrganismos, usando discos impregnados com o extrato, pelo método de difusão, verificou que o mesmo foi ativo na inibição de *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* (CACERES *et al.*, 1991).

A capacidade de coagular e flocular colóides em águas naturais que apresentam cor e turbidez se atribuem a uma proteína encontrada na semente da moringa. Coagulação é o processo de neutralização das cargas negativas das partículas, o que possibilita que as mesmas se aproximem umas das outras, promovendo sua aglomeração, formando, com isso, partículas maiores, que, por sua vez, apresentam maior velocidade de sedimentação (*AL-MALACK et al, 1999*). *GASSEN* e colaboradores (1990) isolaram e purificaram os agentes ativos de coagulação da moringa e observaram que se trata de uma proteína de massa molecular de 6.500 Daltons. Os aminoácidos detectados foram majoritariamente o ácido glutâmico, a prolina, a metionina e a arginina. Mas o mecanismo de coagulação pelos polipeptídicos é ainda desconhecido. A Tabela I- 03 mostra a percentagem de proteínas, lipídios e carboidratos nas sementes de *Moringa oleifera* Lam. com casca e sem casca. As sementes de moringa com casca contêm cerca de 10% a mais de proteínas que as sementes sem casca. Neste estudo as sementes foram trituradas em liquidificador de uso doméstico e solventes adequados nas diferentes etapas de extração (*NDABIGENGESERE et al., 1995*).

Tabela I - 03 - Percentagem (massa) de proteínas, lipídeos e carboidratos nas sementes da moringa.*

	Preparo da semente	Proteínas (%)	Lipídeos (%)	Carboidratos (%)
COM CASCA	- Pó	36,7	34,6	5,0
	- Solução	0,9	0,8	-
	- Resíduo	29,3	50,3	1,3
SEM CASCA	- Pó	27,1	21,1	5,5
	- Solução	0,3	0,4	-
	- Resíduo	26,4	27,3	-

*Fonte: NDABIGENGESERE, A.et al. Wat. Res. 29, 703-710, 1995.

Em outro estudo *GUEYRARD* e colaboradores (2000) observaram que há mais evidência de que o responsável pela ação coagulante da moringa seja um composto amídico. As sementes de moringa contêm entre 8 e 10% de glucosinolatos, que são uma classe homogênea de combinações de tiosacarídeos naturais. Estes podem ser hidrolisados através da mirosinase (glucohidrolase de tioglucosida) e produzir D-glicose, particularmente isotiocianatos. A Figura I-13 mostra a estrutura do glucosinolato (*SILVA; MATOS, 2008*).

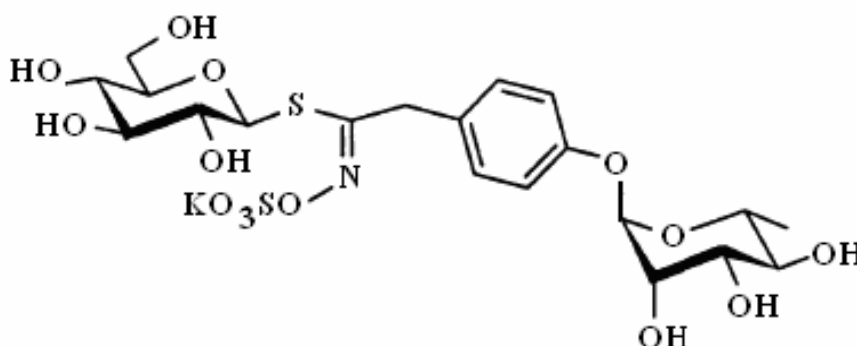


Figura I -13: Estrutura de glucosinolato presente na semente de *M. oleifera* Lam..
Fonte: *GUEYRARD et al*, Londres, (2000).

A literatura descreve vários trabalhos com respeito à aplicação de sementes de moringa para o tratamento de águas (*NDABIGENGESERE et al., 1995*). Deve ser observado, porém, que o uso de sementes no tratamento de águas, assim como o de outros coagulantes naturais e químicos, não produz água purificada. A Tabela I-04 mostra algumas características de extratos aquosos de sementes de *M. oleifera* Lam. (*NDABIGENGESERE; NARASIAH, 1998*).

Tabela I - 04 - Características de extratos aquosos de sementes de *M. oleifera* Lam. *

PARÂMETRO	COM A CASCA	SEM A CASCA
PH	6,4	5,8
Condutividade (μ Siemens)	1500	1700
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	246	60
Ca^{2+} (mg L^{-1})	14,5	15,2
Mg^{2+} (mg L^{-1})	47,9	30,6
Na^{+} (mg L^{-1})	13,4	24,4
K^{+} (mg L^{-1})	42,9	63,6
Fe^{3+} (mg L^{-1})	3,0	5,0
Cl^{-} (mg L^{-1})	19,0	11,0
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	9,0	8,0
NO_3^{-} (mg L^{-1})	110,0	140,0
PO_4^{3-} (mg L^{-1})	208,0	187,0

* Fonte: NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S.; Wat. Res., 32, 781-791, 1998.

GHEBREMICHAEL e colaboradores (2005) descreveram que os cotilédones da *Moringa oleifera* Lam. contêm uma substância antimicrobiana aumentando o efeito do tratamento biológico da água.

Estudos realizados por inúmeros pesquisadores utilizando as sementes de *Moringa oleifera* Lam. para a remoção de metais em efluentes aquosos são reportados. *SHARMA* e colaboradores (2006) avaliaram a remoção de Cd(II); *KUMARI et al.*, (2005) observaram as propriedades de sorção do pó de sementes trituradas de *Moringa oleifera* para a remoção de As (III) e As (V) a partir de soluções aquosas; *MATAKA et al.*, (2006) apresentaram os primeiros relatos sobre a utilização da uma espécie de moringa de origem africana, a *Moringa stenopetala* para desintoxicação e conduziu investigação preliminar do interação do íon Pb(II) com os grupos funcionais presentes na *M. oleifera* e *M. stenopetala*; *BHATTI et al.*, (2007) investigaram a remoção de Zn (II) a partir solução aquosa

deste íon em usando *Moringa oleifera* quimicamente pura; SHARMA *et al.*, (2007) realizaram estudo comparativo da bioissorção de Cd(II), Cr(III) e Ni(II) utilizando sementes trituradas de *Moringa oleifera*; GUPTA *et al.*, (2007) estudaram o uso das sementes trituradas de moringa na remoção de arsênio.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Padrões, reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico Carlo Erba, e água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q[®] da GEHAKA, (São Paulo, Brasil) foi utilizada em todos os experimentos. As soluções de referência utilizadas no Espectrometro de Absorção Atômica por Chama foram preparadas por meio de diluições sucessivas (diárias) de soluções estoque 1000 mg L⁻¹ dos metais de trabalho: Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II) e Pb(II) utilizando balões e pipetas devidamente calibrados. Durante os estudos da capacidade de remoção de íons Ag(I) pelas sementes de moringa os quais compreendem a otimização das variáveis como: pH; tempo de agitação, massa do adsorvente, tamanho da partícula, concentração e volume da solução bem como para a construção das isotermas, as soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir de soluções estoque de Ag(I) 1000 mg L⁻¹.

O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HNO₃ (Nuclear, São Paulo, SP), ambas 0,5 mol/L. As soluções

estoque de Ag(I), Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Co(II), concentração 1000 mg L⁻¹ (Carlo Erba, Val de Reuil, França)

As sementes de *Moringa oleífera* Lam. utilizadas neste trabalho, foram coletadas na cidade de Uberlândia – MG. As vagens maduras foram colhidas e transportadas ao laboratório de pesquisa onde as sementes foram separadas e trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas até a obtenção de partículas com diâmetro $\leq 500 \mu\text{m}$. As mesmas foram utilizadas sem qualquer tratamento prévio.

3.2 - Instrumentação

- Agitador magnético - modelo 0110 (Evlab, Londrina-PR, Brasil)
- Balança Analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (OHAUS, Florham Park, USA)
- Espectrometro de Absorção Atômica com Chama - Modelo SpectrAA-220 (Varian[®], Victoria, Austrália)
- Espectrometro de Infravermelho - Modelo R. Prestige - 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão)
- Difratorômetro de raio-X Shimadzu - Modelo XRD 600 (Shimadzu, Tóquio, Japão)
- Analisador Termogravimétrico, TA Instruments - Modelo TGA 2950 (TA Instruments, New Castle, EUA)
- Microscópio Eletrônico de Varredura - Modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão)
- pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil)

- Liquidificador doméstico - Modelo (Black & Decker do Brasil Ltda, Uberaba, Brasil).
- Peneiras TYLER (Bertel - Ind. Metalalúrgica Ltda , Caieiras-SP, Brasil)
- Sistema purificador/deionizador de água (GEHAKA, São Paulo, Brasil)
- GPS – Modelo GPS 72 (GARMIN, Taiwan, República da China)
- Vidraria

3.3 - Metodologia Analítica

3.3.1 - Caracterização das sementes de *Moringa oleifera* Lam.

As sementes de *Moringa oleifera* Lam. foram obtidas de árvores cultivadas na cidade de Uberlândia-MG, Bairro Taiamam, Rua Iracema O. Godoy, 83, sendo as coordenadas meridionais: Altitude 850,0 m; LS 18° 53' 974"; WO 48° 19' 390" (Datum: SAD 96, Banda: 22K), no período de fevereiro a setembro de 2007. Foram realizadas três coletas em períodos alternados a cada três meses, sendo que em média se obtinha em torno de 300 g de sementes debulhadas. Estas eram utilizadas “*in natura*”, sem qualquer tratamento prévio, durante os experimentos.

As sementes integrais (polpa e casca) de moringa “*in natura*” foram caracterizadas por algumas técnicas, utilizando amostras com diâmetro de partículas $\leq 500 \mu\text{m}$. Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin-Elmer FT-IR 1605 foi utilizado para identificar os grupos funcionais presentes nas sementes. Para o experimento a amostra foi misturada junto com KBr numa proporção de

1:100 (m/m) para a produção de uma pastilha por prensagem. A faixa espectral variou de 4000 a 500 cm^{-1} . Através desta técnica foram avaliadas as sementes trituradas de moringa “*in natura*” e após os ensaios de remoção quando o adsorvente foi coletado em papel de filtro e seco à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado com a finalidade de observar possíveis alterações nos grupos funcionais envolvidos nos processos adsortivos.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um Difratometro de Raios-X Shimadzu XRD 6000. As amostras foram expostas para raio-X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com o ângulo 2θ variando entre 5° e 50° . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

A análise térmica das sementes foi realizada em um Analisador Termogravimétrico, TA Instruments TGA 2950. Aproximadamente 10 mg das sementes foram aquecidas até 950°C em atmosfera inerte a uma taxa de temperatura de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

As características morfológicas das sementes trituradas de moringa foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JMT-300. A amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro, e uma voltagem de 20 kV foi aplicada.

3.3.2 - Avaliação preliminar da capacidade de remoção da *M. oleífera* Lam.

Antes do início dos estudos de otimização dos parâmetros, alguns testes preliminares foram realizados envolvendo o uso de sementes de moringa para remoção de metais em águas. Como analito utilizou-se a íons Ag(I) .

Na primeira avaliação, as sementes trituradas e peneiradas foram separadas em dois lotes, sem e com aquecimento prévio a 65 °C por 24 horas em estufa. Este procedimento teve a finalidade de avaliar capacidade de remoção de íons Ag(I) pelo adsorvente em cada situação. A 25,0 mL de solução padrão 5,0 mg L⁻¹ de Ag(I) foi adicionado 1,0 mg adsorvente. Posteriormente, a mistura foi agitada por 5 minutos, filtrada em papel de filtro (Quanty - porosidade 40 µm) e o teor de Ag(I) no sobrenadante quantificado por FAAS. O procedimento foi repetido do para os ensaios contendo 5,0; 10,0; 25,0; 75,0; 100,0; 125,0 e 150,0 mg do adsorvente sem e com aquecimento separadamente e os ensaios realizados em triplicata.

A metodologia descrita também foi aplicada para o estudo das partes das sementes separadamente, a fim de avaliar possíveis variações na capacidade de remoção do íon de interesse entre as partes, no caso, Ag(I). De acordo com a Figura I-14, as partes foram assim divididas: a casca da semente (C), utilizando apenas a película escura que envolve a amêndoa; a polpa da semente (P), apenas a amêndoa era utilizada; e a semente integral (SI), contendo polpa e casca, ou seja, a semente inteira. Neste caso, utilizou-se uma solução padrão de 5,0 mg L⁻¹ de Ag(I) e o teor de prata foi quantificado antes e após o tratamento com as partes das sementes de moringa. As massas e o tempo de agitação foram aqueles utilizados no primeiro ensaio. As partes das sementes foram trituradas e peneiradas separadamente e os ensaios realizados em triplicata.



Figura I - 14 - Partes das sementes de *Moringa oleifera* Lam.: casca (C), polpa (P) e semente integral (SI).

Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

3.3.3 – Quantificação de íons metálicos

A quantificação dos íons metálicos foi realizada no Espectrômetro de Absorção Atômica (Varian, SpectrAA-220). A Tabela I-05 mostra as condições experimentais utilizadas durante o experimento.

Tabela I - 05 - Condições do FAAS durante as leituras das amostras.

Elementos	Comprimento de onda λ (nm)	Fenda (nm)	Faixa ótima de trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Tipo de Chama (oxidante)	Fluxo dos gases	Corrente da Lâmpada (mA)
Ag	338,3	0,1	0,06-10	Ar-acetileno	13,5 Lmin ⁻¹ / 2,0 Lmin ⁻¹	4,0
Pb	217,0	1,0	0,1-30	Ar-acetileno	13,5 Lmin ⁻¹ / 2,0 Lmin ⁻¹	5,0
Cu	324,7	0,5	0,03-10	Ar-acetileno	13,5 Lmin ⁻¹ / 2,0 Lmin ⁻¹	4,0
Cd	228,8	0,5	0,02 - 3	Ar-acetileno	13,5 Lmin ⁻¹ / 2,0 Lmin ⁻¹	4,0
Co	240,7	0,2	0,05-15	Ar-acetileno	13,5 Lmin ⁻¹ / 2,0 Lmin ⁻¹	7,0

*Fonte: FLAME ATOMIC ABSORP. SPECTROM. - Manual de Instrução, Varian®, 1989.

3.3.4 - Parâmetros físico-químicos avaliados

Para avaliar a eficiência da remoção de metais Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Co(II), com ênfase na Ag(I) em água tratada com a semente integral (SI) da *Moringa oleífera* Lam., os seguintes parâmetros foram analisados: pH, tempo de agitação, massa, granulometria e volume da solução pelo método univariado.

As medidas de pH foram feitas utilizando um potenciômetro contendo eletrodo de vidro, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0. Para os estudos de granulometria, as sementes foram trituradas em liquidificador de uso doméstico, da marca Black & Decker, e, então, o pó de semente foi passado numa peneira da série TYLER com malhas que variaram de 500 a 75 μm .

3.3.5 - Estudo das variáveis na capacidade de remoção

A otimização foi feita através do método univariado. Foi fixado um fator por vez, e os demais fatores estudados foram variados até que fosse obtido o melhor resultado. Em seguida, outro fator foi submetido a variações sucessivas até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para obter a melhor condição analítica.

A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento da quantidade de íons Ag(I) (adsorbato) adsorvida, em uma determinada massa de adsorvente no equilíbrio (Q_e).

3.3.5.a - Efeito da variação do tempo de adsorção e pH

Para a avaliação da influência do pH e do tempo de agitação na capacidade de adsorção das sementes de moringa por íons Ag(I), 4,0 g dos materiais de granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$ foram agitados em agitador mecânico em sistema aberto à temperatura ambiente com 50,0 mL de solução de Ag(I) na concentração de 25,0 mg L^{-1} . Os valores de pH estudados foram: 2, 4, 6, e 8 e tempos de agitação: 5, 20, 35 e 50 minutos.

3.3.5.b - Efeito da variação da massa do adsorvente

Para este estudo variou-se a massa de moringa entre 0,1g e 4,0 g. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: granulometria 500 μm ;

volume 50,0 mL; tempo de agitação 20 minutos; pH 6,5 e concentração da solução de íons Ag(I) igual a 25 mg L⁻¹.

3.3.5.c - Efeito da variação do tamanho da partícula

Para analisar o efeito da granulometria na remoção de íons Ag(I), foram realizados ensaios com diferentes tamanhos de partícula. As sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. foram permeadas através de peneiras para a obtenção de três faixas granulométricas a saber: $\leq 500 \mu\text{m}$; $\leq 180 \mu\text{m}$ e $\leq 75 \mu\text{m}$. Os valores de massa 2,0g; tempo de agitação 20 minutos e pH 6,5 foram aqueles definidos nos estudos anteriores.

3.3.5.d – Efeito da variação da concentração do metal

O efeito da variação da concentração de Ag(I), na capacidade de adsorção de Ag(I) pelas sementes de moringa foi estudado, variando-se a concentração do metal de interesse na faixa entre 10 e 100 mg L⁻¹. Neste ensaio, valores de massa 2,0 g; tempo de agitação 20 minutos; pH 6,5 e granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$ foram aqueles definidos nos estudos anteriores .

3.3.5.e – Efeito da variação do volume da solução

A quantidade de íons Ag(I) (adsorbato) adsorvida, em uma determinada massa de adsorvente, foi observada em condições experimentais similares às anteriores em diferentes volumes que variaram de 50 a 200 mL de solução, sendo,

portanto, pH 6,5; e tempo de agitação 20 minutos, granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$ e massa 2,0 g.

3.3.6 - Capacidade máxima de adsorção da *Moringa oleífera* Lam.

Com o intuito de se obter a capacidade máxima adsorptiva (CMA) do adsorvente natural em estudo pela espécie Ag(I), foram construídas isotermas de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente.

Nestes experimentos, 50 mg de cada material adsorvente dispostos em frascos de polietileno abertos à temperatura ambiente, foram agitados com 50 mL de soluções de íons Ag(I) em concentrações crescentes 5 a 100 mgL^{-1} . Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS e quando necessário volumes adequados de sobrenadante foram diluídos com água deionizada na proporção de 1:50. Os valores de pH 6,5 e tempo de agitação 20 minutos foram utilizados para a construção das isotermas.

As isotermas foram obtidas lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_0) e da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,05L). O tratamento matemático dos dados foi realizado utilizando o software Statística, e os resultados experimentais foram ajustados ao modelo através de regressão não linear.

3.3.7 - Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção

A competição entre os íons metálicos Ag(I), Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Co(II) pelos sítios de adsorção foi avaliada analisando a remoção dos íons Ag(I) quando este estava competindo com os referidos metais na mesma concentração e em concentrações diferenciadas, uma vez que este é o metal de interesse neste trabalho. Para isto, prepararam-se cinco (05) soluções, sendo a solução **Matriz (M)** tomada como a referência, na qual todas as espécies apresentavam os mesmos valores de concentração em mg L^{-1} . Avaliou-se também a interferência destes metais na determinação de íons Ag(I), quando esses se encontram em maior e menor concentração em relação ao metal de interesse. Na Tabela I-06 mostra as concentrações das soluções de trabalho. As soluções **A** e **B** apresentam as concentrações dos íons Ag(I) maiores que a concentração dos íons concomitantes, enquanto que nas soluções **C** e **D** a concentração do íon Ag(I) era menor que a dos concomitantes.

Tabela I - 06 - Valores de concentração da solução mista.

	Ag(I)	Pb(II)	Cu(II)	Cd(II)	Co(II)
Sol./íons	mg L⁻¹				
Solução A	25	5	5	5	5
Solução B	50	5	5	5	5
Sol. Matriz(M)	5	5	5	5	5
Solução C	5	25	25	25	25
Solução D	5	50	50	50	50

3.3.8 - Avaliação da remoção de íons Ag(I) em altas concentrações deste íon

Diante do conhecimento dos roteiros de aulas práticas de Química Analítica II, sabe-se que há elevada concentração de íons Ag(I), provenientes de vários reagentes utilizados, por exemplo, o nitrato de prata.

Para avaliar a variação na capacidade de remoção pelo adsorvente do íon de interesse a concentrações elevadas, preparou-se 6 soluções cujas concentrações variaram de 10 a 350 mg L⁻¹ da espécie de interesse, nas condições ótimas previamente determinadas. A 50,0 mL de cada solução adicionou-se 2,0 g. do adsorvente. A mistura foi agitada durante 20 minutos a um pH igual a 6,5. Após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro Quanta – porosidade 25µm e o sobrenadante analisado.

Foi construída uma curva de calibração padrão cujas concentrações variaram de 0,5 a 20,0 mg L⁻¹, e sempre que necessário efetuadas seguidas diluições afim de adaptar a faixa de trabalho.

Todas as soluções foram tratadas empregando como material adsorvente as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam., e os ensaios realizados em triplicata. O analito foi quantificado antes e após o tratamento por FAAS.

3.3.9 - Estudo da variação do pH durante a agitação do sistema

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da variação do pH, durante o período de agitação na presença do adsorvente em estudo com a solução contendo íons Ag(I). O experimento foi realizado em sistema aberto utilizando béquer de polietileno, onde 50,0 mL de solução 25,0 mg L⁻¹ e pH igual

a 6,5 foi agitada com 2,0 g de adsorvente. O sistema semelhante ao utilizado durante a avaliação da capacidade de remoção das sementes de moringa, foi montado e o pH foi monitorado durante 50 minutos de agitação em intervalos correspondentes aos valores utilizados durante o estudo da influência da variação do tempo e do pH nos ensaios de otimização do sistema. O ensaio foi realizado em dois sistemas, o primeiro para a solução contendo íons Ag(I) e o segundo somente água deionizada.

3.4 - Amostras

Os efluentes tratados neste estudo foram: resíduo obtido nas aulas de Química Analítica do Laboratório de Ensino do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia; de ensaios de DQO realizados nesta Instituição; solução fotorreveladora de filmes fotográficos e resíduo de material gráfico, obtidos no comércio local. Diante da possível existência de material particulado nas amostras, inicialmente as mesmas foram filtradas em papel de filtro quantitativo - Quanty – porosidade 25 μm e o pH ajustado para 6,5, utilizando solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Em seguida, o teor de Ag(I) foi analisado e quantificado por FAAS em cada resíduo. Após a quantificação do metal do interesse, estes efluentes foram submetidos individualmente ao tratamento com as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. sob as condições ótimas: pH 6,5; tempo de agitação 20 minutos; massa igual a 2,0 g; tamanho da partícula $\leq 500 \mu\text{m}$ e volume 100 mL. Posteriormente, com sobrenadante previamente filtrado, foi realizada uma nova quantificação de íons Ag(I) para avaliar a capacidade de remoção dos mesmos pelo adsorvente em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das sementes de moringa

As análises empregadas para a caracterização do material foram realizadas em parceria na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, e em todos os ensaios foram utilizadas sementes integrais (SI) “*in natura*” a uma granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$.

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

A granulometria do adsorvente estudado foi $\leq 500 \mu\text{m}$ semelhante ao utilizado nos ensaios supracitados deste trabalho. O objetivo da utilização deste procedimento foi o de avaliar através desta técnica, os principais grupos funcionais presentes no material, e de verificar a possível modificação nas bandas do espectro após a adsorção do metal no material analisado, principalmente no que tange à disponibilidade dos principais grupos presentes nas sementes de moringa envolvidos nos fenômenos adsortivos. Os espectros obtidos indicam que as bandas entre 1000 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} praticamente não houve variação para os dois materiais, indicando a presença destes grupos como: hidroxilas, carboxilas, carbonilas, aminas, mesmo após os procedimentos de remoção, sinalizando para a disponibilidade destes uma vez que estão presentes nos principais constituintes das sementes (HJERESSEN *et al.*, 2001). A banda larga centrada em 3420 cm^{-1}

pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H presente nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e nas unidades da lignina. Devido ao elevado conteúdo de proteína presente na semente existe também uma contribuição nesta região devido ao estiramento da ligação N-H de amidas (STUART, 2004). Os picos que aparecem em 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} correspondem respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_2 . Devido à elevada intensidade destas bandas é possível atribuí-las predominantemente ao componente lipídico da semente que está presente em elevada proporção semelhante à proporção de proteína (BRITO *et al.*, 2006). A avaliação do espectro de infravermelho corrobora a avaliação química quanto à presença de elevadas proporções dos componentes protéicos e lipídicos na semente e permite concluir que as propriedades de remoção de íons Ag(I) observadas estão relacionadas aos grupos funcionais principalmente das proteínas e ácidos graxos presentes. Na região de 1800 a 1500 cm^{-1} se observam um conjunto de bandas sobrepostas entre 1750 e 1630 cm^{-1} este conjunto pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O . Devido à natureza heterogênea da semente, o grupo carbonila pode estar ligado a vizinhanças diferentes fazendo parte dos ácidos graxos da porção lipídica e das amidas da porção protéica. A carbonila que aparece devido ao componente lipídico, aparece em 1740 e 1715 cm^{-1} que podem ser observados no espectro de infravermelho como pequenos picos ou ombros fazendo parte da banda principal que aparece em 1658 cm^{-1} sendo atribuída a carbonila de amidas presentes na porção protéica. O pico observado em 1587 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-N e também a deformação da ligação N-H presentes nas proteínas da semente de moringa. Para o espectro das sementes moringa após processo de remoção de íons Ag(I) não se observa modificações significativas na região entre

1000 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} . Foram observadas poucas modificações no perfil do espectro na região entre 500 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . A principal modificação no espectro das sementes de moringa após ensaio de remoção de íons Ag(I) foi o desaparecimento de uma banda em 795 cm^{-1} que existe no espectro da moringa “*in natura*” e não aparece na no material que foi misturado com a solução que continha os íons Ag(I) . A literatura reporta que as sementes de *Moringa oleifera* Lam. apresenta na sua composição 29,36% em massa de proteínas (ANWAR; RASHID, 2007). A modificação na banda em 795 cm^{-1} possivelmente se deve à interação entre o metal Ag(I) com componente protéico, que altera o padrão do espectro nesta região, uma vez que vários sítios de adsorção relativos a estrutura das amidas que constituem os aminoácidos presentes na estrutura das proteínas aparecem nesta região (STUART, 2004). A Figura I-15 apresenta os espectros de infravermelho das sementes de moringa, após o contato com os íons Ag(I) após ensaio de remoção e “*in natura*” sobrepostos.

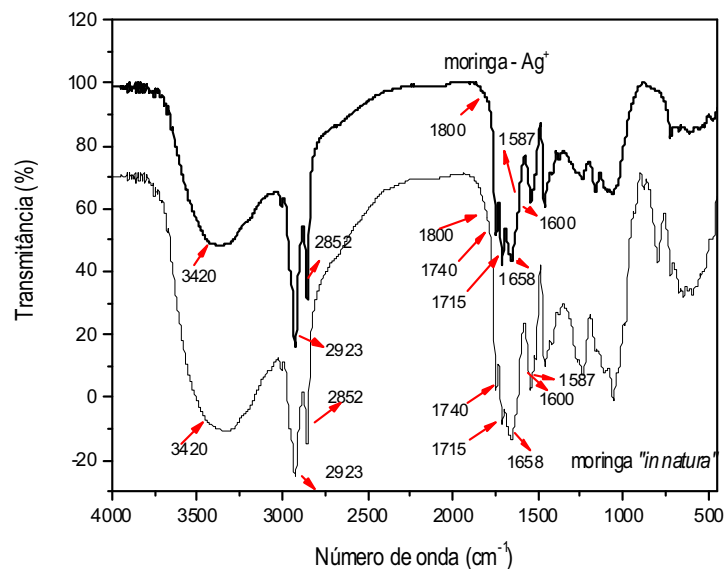


Figura I - 15 - Espectro do infravermelho para as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. após os ensaios de remoção e “*in natura*” .

A análise termogravimétrica de uma amostra gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura (*FIFIELD et al., 2000*). A partir da curva referente à análise termogravimétrica (TG) e sua derivação, constata-se que entre 25°C e 520°C, tem-se uma perda de massa em torno de 80%, decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas de sementes trituradas, decomposição da matéria orgânica e de substâncias voláteis presentes. A curva que representa a perda de massa global durante a pirólise dos materiais presentes na SI de *Moringa oleifera* Lam., pôde ser dividida de forma marcante em três etapas relativas aos eventos térmicos mais significativos no decorrer desta análise, e que estão relacionados com os diferentes componentes que constituem a SI. Entre 30°C e 128°C aproximadamente, ocorre perda de massa da ordem de 8%, associada com a perda de umidade, similar ao valor de 8,9% encontrado por *ANWAR; RASHID (2007)*. O segundo evento, notificado entre as temperaturas 128°C e 268°C, aproximadamente, com perda de massa da ordem de 32% se deve provavelmente à decomposição de matéria orgânica que constituem a fração protéica e carboidratos presentes na SI. O terceiro evento é observado na faixa de temperatura entre 268°C e 541°C e sinaliza para a decomposição do componente mais abundante na SI, os óleos de ácidos graxos, como o ácido oléico que possui ponto de ebulição igual a 360°C. Um aspecto marcante da curva é que ao final do ensaio em torno de 950 °C, ainda apresenta um resíduo em torno de 14,6% que é formado por cinzas que provavelmente apresenta sílica em sua composição, conforme citado na literatura (*ANWAR et al., 2007*). As Figuras I-16a e I-16b mostram os resultados obtidos desta análise.

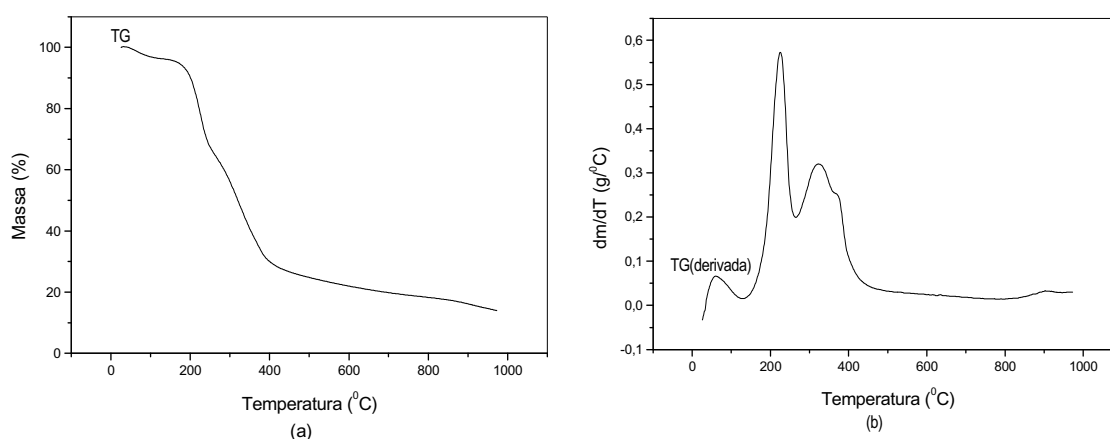


Figura I - 16 - Análise termogravimétrica das sementes trituradas “*in natura*” de *Moringa oleifera* Lam.

Durante os estudos para caracterização das sementes de *Moringa oleifera* Lam. foi utilizada a técnica de Difractometria de Raios-X.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é indicada na avaliação da presença de fases cristalinas presentes em materiais naturais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (ALBERS *et al.*, 2002). Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (SUN, 2004). Dentre as vantagens da técnica, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. De um modo geral podemos classificar os materiais em amorfos, semicristalinos e cristalinos.

Na Figura I-17 observa-se o padrão de raios-X para as sementes trituradas de moringa (SI). Diante da elevada quantidade de óleos e proteínas presentes na composição do material, cerca de 69%¹, da massa total (ABDULKARIM *et al.*, 2005 & ANWAR; RASHID, 2007), o padrão de raios-X apresenta sinais mal resolvidos, com predominância de um aspecto amorfo. Tal explicação se fundamenta, uma vez que se utilizam SI (polpa e casca), ou seja, constituindo uma matriz complexa tendo em sua constituição uma grande variação de substâncias como: proteínas, estruturas lipídicas, em menor quantidade carboidratos, cinzas, etc., contribuindo assim para o aspecto observado no padrão de raios-x em estudo. É possível separar um pico largo em cerca de 2θ igual a 10° . A presença deste pico provavelmente está associada à difração do constituinte protéico envolta aos outros componentes que apresentam um padrão mais amorfo (FIFIELD *et al.*, 2000).

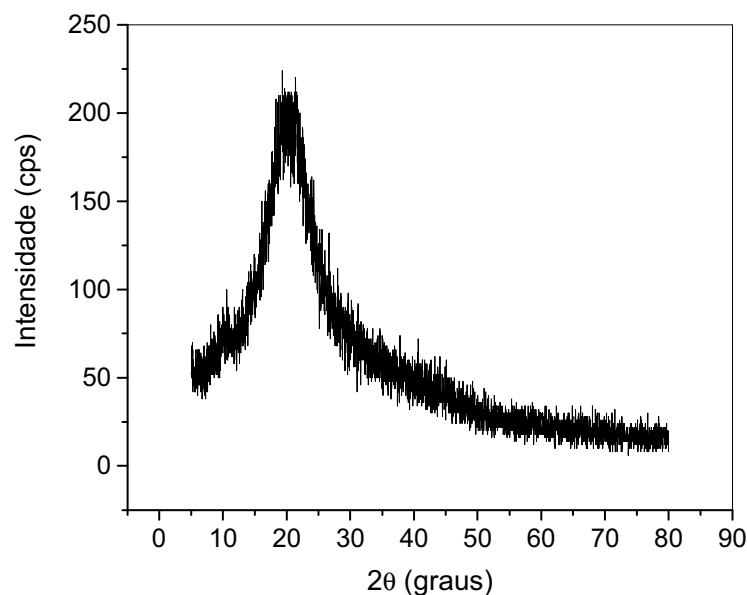


Figura I - 17 - Difrátograma de raios-X das sementes trituradas “*in natura*” de *Moringa oleifera* Lam.

A morfologia do material foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JMT -300. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e uma voltagem de aceleração de 20 kV foi aplicada.

Esta técnica é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a caracterização de materiais naturais, tornando-se cada vez mais freqüente fornecendo informações sobre a morfologia do material de interesse (PEREIRA, 2003). A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. A mesma representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – Secondary Electrons) e retroespalhados (BSE – Backscattering Electrons) emitidos pelo material analisado (SUN, 2004).

Após analisar os resultados obtidos da microscopia eletrônica de varredura no tocante à *Moringa oleifera* Lam., apesar de não ter sofrido nenhuma modificação química, constata-se pelas Figuras I-18a e I-18b em diferentes valores de ampliação, que o material apresenta uma matriz com distribuição heterogênea relativamente porosa. Tal característica se justifica por se tratar da semente integral totalizando uma grande diversidade de componentes que constituem a biomassa em estudo. É visível a presença de algumas deformações na superfície do tecido vegetal, contendo espaços disponíveis, cuja característica possibilita inferir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas nos interstícios.

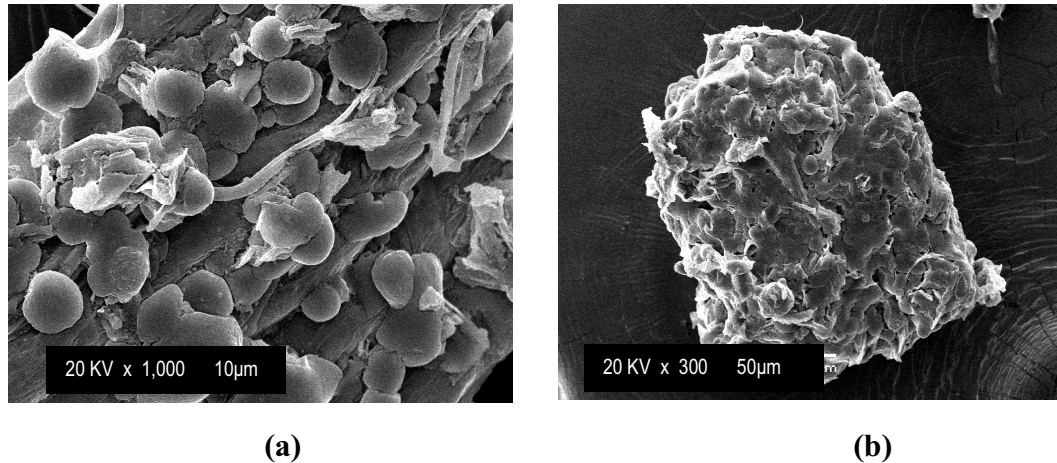


Figura I - 18 - Micrografia eletrônica de varredura das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. “*in natura*” com ampliações de 1000X (a) e de 300X (b).

4.2 - Estudos de remoção

4.2.1 - Avaliação preliminar da capacidade de remoção das sementes de *M. oleifera* Lam.

Antes de realizar os estudos de otimização e posterior tratamento da solução sintética contendo íons Ag(I) para avaliação da capacidade de remoção utilizando as sementes de *Moringa oleifera* Lam., foi feito um estudo preliminar para identificar as partes das sementes que apresentam maior eficiência na capacidade de remoção. Foram realizados estudos individuais utilizando-se a casca da semente (C), polpa da semente (P); polpa e casca juntas – semente integral (SI).

Estudo da influência da secagem das sementes em estufa por 24 horas a uma temperatura de 65°C em comparação com amostra sem este tratamento foi realizado conforme descrito na seção 4.3.2.

A Figura I-19 mostra os resultados obtidos, em porcentagem de remoção de íons Ag(I) , utilizando diferentes massas da polpa da semente sem e com aquecimento a 65°C por 24 horas. De acordo com os resultados, as sementes sem o tratamento térmico apresentaram melhor porcentagem de remoção do íon de interesse tornando esta uma etapa desnecessária.

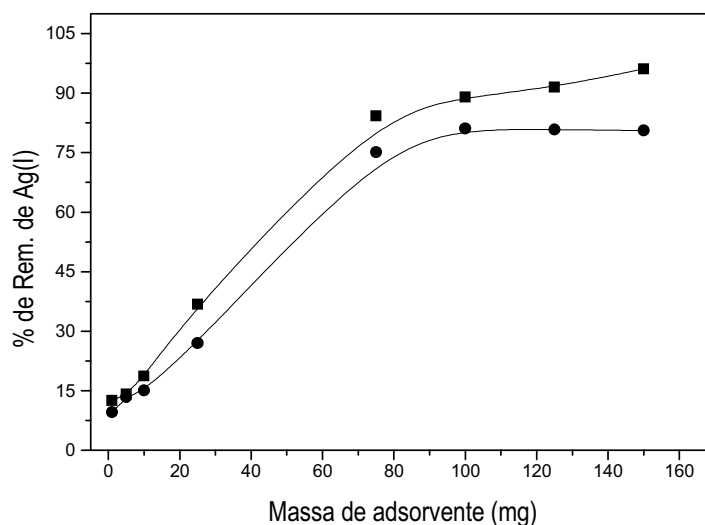


Figura I - 19 - Porcentagem de remoção de íons Ag(I) utilizando sementes trituradas de moringa: -■- sem aquecimento; -●- com aquecimento $\text{pH} = 6,5$; $t_{\text{agit.}} = 5 \text{ min.}$; $V = 25,0 \text{ mL}$ e $[\text{Ag(I)}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Foram realizados ensaios de remoção de íons Ag(I) para cada uma das partes da semente isoladamente, utilizando 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; 75,0; 100,0; 125,0 e 150,0 mg de cada parte do material adsorvente separadamente. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os resultados mostraram uma redução significativa de íons Ag(I) , quando se utiliza quaisquer partes das sementes, com pouca diferença nos valores das porcentagens de remoção entre cada uma delas. Entretanto, a semente integral (SI), ou seja, polpa e casca juntas foi selecionada para a realização dos ensaios pela praticidade de manuseio e por apresentar consideráveis porcentagens de remoção de íons Ag(I) em torno de 96%. Observou-se também uma redução significativa de íons Ag(I) utilizando a casca

(C) e a polpa (P) da semente. A literatura reporta que as sementes de *Moringa oleifera* Lam. apresenta nas partes que a constitui, substâncias contendo sítios adsorptivos. GASSEN e colaboradores (1990) isolaram e purificaram os agentes de coagulação da moringa e observaram que se trata de uma proteína. Os aminoácidos detectados foram majoritariamente o ácido glutâmico, a prolina, a metionina e arginina. Mas o mecanismo de coagulação pelos polipeptídeos é ainda desconhecido. De acordo com NDABIGENGESERE e colaboradores (1995), as sementes de moringa com a casca e sem a casca contém, cerca de 37 e 27% de proteínas, respectivamente. A Figura I-20 mostra os resultados obtidos utilizando várias massas das diferentes partes das sementes de moringa pela porcentagem da remoção de íons Ag(I) representada pelo Q_e (quantidade de metal adsorvida em miligrama no adsorvente, por unidade de massa do adsorvente em grama), em função da massa de polpa, casca e de sementes integrais. As condições experimentais utilizadas nos resultados apresentados abaixo foram: pH = 6,5; tempo de agitação 5 minutos; volume 25,0 mL e concentração da solução igual a 5 mg L⁻¹ de Ag(I).

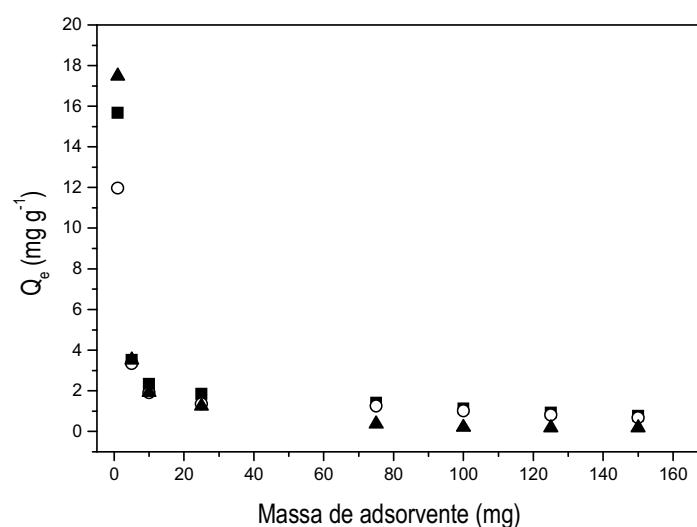


Figura I - 20 - Capacidade de remoção de íons Ag(I) das diferentes partes das sementes *Moringa oleifera* Lam.; polpa (■); casca (▲) e semente integral (○); t_{agit} = 5 minutos; V = 25,0 mL; [Ag(I)] = 5,0 mg L⁻¹.

4.2.2 - Estudo das variáveis na capacidade de remoção

4.2.2.a - Efeito da variação do tamanho da partícula

Foi realizado um estudo do efeito da variação da granulometria na remoção de íons Ag(I). Durante este estudo foi avaliado o comportamento adsorptivo do íon Ag(I) em três diferentes tamanhos da partícula ($\leq 500 \mu\text{m}$, $\leq 180 \mu\text{m}$ e $\leq 75 \mu\text{m}$) de sementes trituradas *Moringa oleifera* Lam.. A diminuição do tamanho do grão exibiu um efeito favorável sobre a sorção do metal possivelmente devido ao aumento da superfície de contato, sugerindo um aumento dos sítios reativos e, conseqüentemente, favorecendo a adsorção do íon pelo adsorvente (FILGUEIRAS *et al.*, 2000).

Tendo em vista que a variação nos valores de Q_e (mg g^{-1}) foram relativamente pequenos dentro da faixa estudada, optou-se pela utilização do tamanho da partícula de $\leq 500 \mu\text{m}$, pela facilidade de obtenção e manuseio dos materiais adsorventes que foram triturados em liquidificador de uso doméstico. Além disso, utilizando partículas muito pequenas do adsorvente, a solução apresenta uma etapa de filtração lenta com aspecto gelatinoso produzindo um filtrado de cor turva indicando presença de material particulado. Os valores de Q_e foram similares, ou seja, $0,289 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,301 \text{ mg g}^{-1}$ para partícula de tamanho $\leq 500 \mu\text{m}$ e $\leq 75 \mu\text{m}$, que corresponde valores extremos respectivamente, sendo portanto coerente a escolha do tamanho da partícula supracitada. As condições de trabalho para este ensaio foram: volume da solução 50,0 ml; pH 6,5; e tempo de agitação 20 minutos, concentração da solução 25 mg L^{-1} e massa 2,0 g. A Figura I-21 mostra os resultados obtidos de adsorção do íon Ag(I) para este estudo.

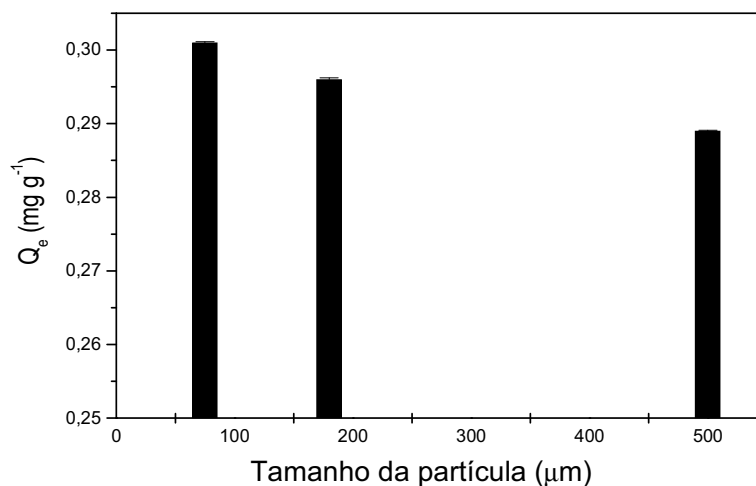


Figura I - 21 - Efeito da variação do tamanho da partícula em função da adsorção de íons Ag(I) utilizando moringa como adsorvente. Condições: $V_{\text{Sol.}} = 50,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,5$; $[\text{Ag(I)}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ e $t_{\text{agit}} = 20 \text{ minutos}$ e $m = 2,0 \text{ g}$.

4.2.2.b - Efeito da variação do pH

O efeito do pH sobre a adsorção de íons Ag(I) foi estudado no intervalo de 2,0 a 8,0. Valores ótimos dos Q_e foram obtidos no pH 4,0 e acima deste valor praticamente não houve variação na quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente. A literatura mostra que a mistura aquosa das sementes de *Moringa oleifera* Lam. tem vários grupos funcionais, principalmente aminoácidos (BHATTI *et al.*, 2007). Estes grupos têm capacidade de interagir com íons metálicos, que dependem do pH do meio. Daí a adsorção de Ag(I) ser atribuído à disponibilidade carboxila de aminoácidos e a interações destes com os íons metálicos em pH 4,0 a 8,0 de acordo com os resultados obtidos.

SHARMA e colaboradores (2006) estudaram a influência do pH de adsorção de Cd(II) pelas sementes de moringa e os dados experimentais apontaram para um pH ótimo igual a 6,5 que está ligado ao mecanismo que envolve a interação entre o metal e a biomassa das sementes trituradas da *Moringa*

oleífera Lam., o que justifica a opção em trabalhar com este valor neste estudo. A maioria dos grupos aminoácidos presentes nas sementes tem pontos isoeletrônicos entre pH 4,0 e 8,0 (SHARMA *et al.*, 2006). Nesta faixa de pH, mais de 90% das moléculas de aminoácidos estão no estado ionizado. A biosorção do cádmio pode ser atribuída à disponibilidade de ligações do grupo carboxil de aminoácidos por interação com íons Cd(II) em pH 4,5 a 6,5. O metal e a semente triturada aparecem ligados por um processo de troca iônica envolvendo atração eletrostática entre grupos carregados negativamente dos aminoácidos e os cátions metálicos. Este e demais ensaios de otimização foram realizados em triplicata para solução contendo íons Ag(I) 25 mg L^{-1} , com posterior tratamento matemático dos dados. Os desvios foram calculados para cada ponto estudado em todas as variáveis e os valores obtidos, usados na construção da barra de erros nas respectivas porcentagens de remoção. O pH ótimo de trabalho escolhido foi 6,5 onde se observou bons valores remoção com as sementes de moringa, além do que é interessante trabalhar nesta faixa, para que ao final do tratamento o pH do efluente tratado já esteja entre os valores mínimos e máximos (5,0 a 9,0) para a emissão de efluentes permitidos pela resolução N° 357 de 17/03/2005. Os resultados obtidos neste estudo são mostra na Figura I-22. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: massa do adsorvente 4,0 g; granulometria $\leq 500 \text{ }\mu\text{m}$; volume 50,0 mL e a concentração da solução igual a 25 mg L^{-1} . Os resultados apontam que não são observadas alterações significativas na faixa estudada.

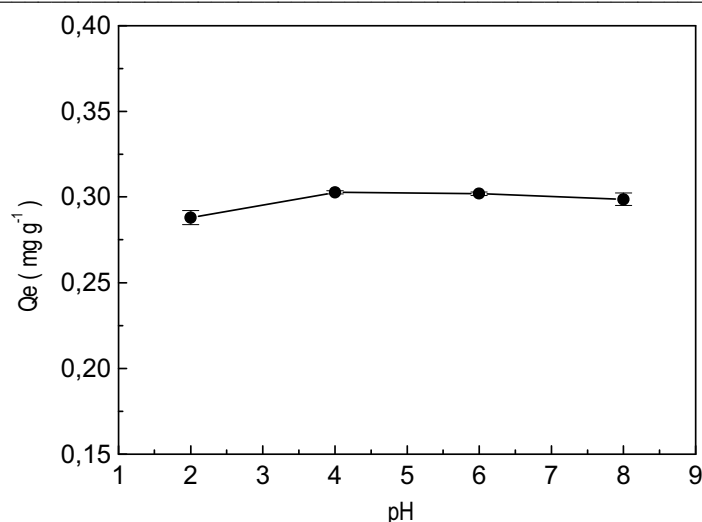


Figura I - 22 - Efeito da variação do pH em função da adsorção de Ag(I) utilizando moringa como adsorvente. Condições: $G \leq 500 \mu\text{m}$; $t_{\text{agit}} = 20$ minutos; massa = 4,0 g.; $V_{\text{sol.}} = 50,0$ mL; $[\text{Ag(I)}] = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2.2.c – Efeito da variação do tempo de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção de Ag(I) foi estudado na faixa de 5 a 50 min como mostra a Figura I-23. A quantidade de íons Ag(I) retida pelo material adsorvente aumentou consideravelmente até 35 entretanto, entre 20 e 35 minutos não houve variação significativa entre nas quantidades de íons adsorvidos por grama de biomassa utilizada. Assim, quaisquer valores de tempos de agitação nesta faixa poderiam ser utilizados no procedimento. O tempo de 20 minutos foi escolhido devido a bons resultados apresentados na adsorção (Q_e , $0,302 \text{ mg g}^{-1}$), neste intervalo estudado, e ainda proporciona rapidez e agilidade nas práticas de análise de laboratório. Valores inferiores a 20 minutos não são recomendados a fim de garantir a eficiência do processo, que no equilíbrio corresponde à capacidade máxima adsorvida, para as variáveis específicas.

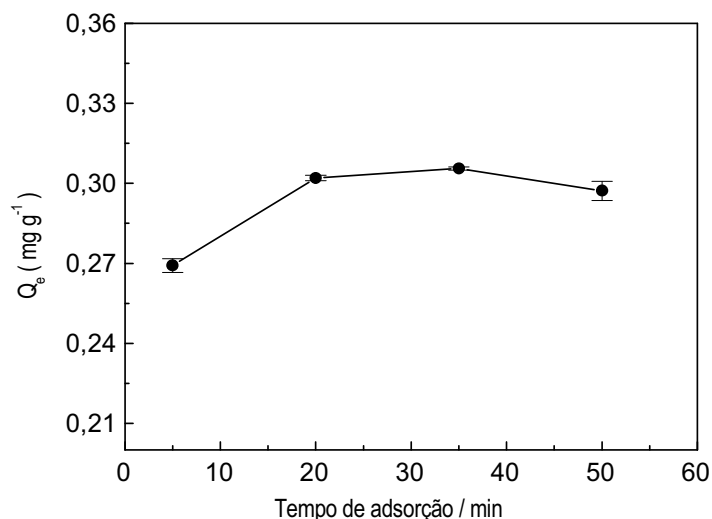


Figura I - 23 - Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Ag(I) utilizando moringa como adsorvente. Condições: $m = 4,0$ g; $G \leq 500$ μm ; $V = 50,0$ mL; $[\text{Ag(I)}] = 25$ mg L⁻¹; pH = 6,5.

4.2.2.d - Efeito da variação da massa do adsorvente

Para a mesma concentração de íons Ag(I), ou seja, 25 mg L⁻¹, foi realizado o estudo de adsorção em função da variação da massa de sementes trituradas de moringa. Os resultados sinalizam para um aumento na remoção dos íons de interesse, à medida que aumenta a massa de moringa, ou seja, observa-se que a relação massa de adsorvato (mg) pela massa de adsorvente (g) também aumenta bastante até 2,0 g, indicando que aos íons Ag(I) foram removidos da solução. Para quantidades superiores de adsorvente o valor de Q_e permaneceu constante, indicando a possibilidade de equilíbrio no sistema. As quantidades de massa usadas para o estudo variaram de 0,1g a 4,0g. A Figura I-24 mostra que a quantidade de metal adsorvida por unidade de massa do adsorvente aumenta bruscamente até 1,0 g. As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: granulometria ≤ 500 μm ; volume 50,0 mL; tempo de agitação 20 minutos; pH 6,5

e concentração dos íons Ag(I) da solução igual a 25 mg L^{-1} . A Figura I-24 mostra que a quantidade de metal adsorvida por unidade de massa do adsorvente aumenta bruscamente até 1,0 g.

Diante dos resultados obtidos a massa considerada ótima foi 2,0g para o adsorvente de interesse, uma vez que não houve alteração significativa nos valores de Q_e em valores de massa superiores a esta, utilizando ainda menores quantidades de adsorvente, garantindo assim o baixo custo do procedimento e redução da influência no impacto ambiental.

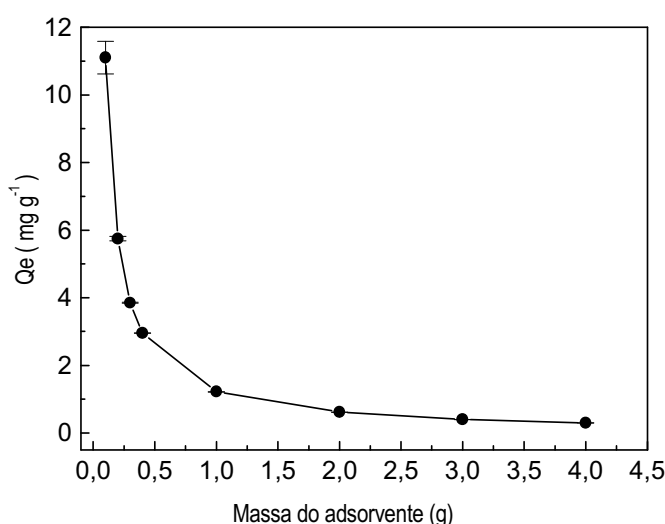


Figura I - 24 - Efeito da variação da massa em função da adsorção de íons Ag(I) utilizando moringa como adsorvente. Condições: $G \leq 500 \text{ } \mu\text{m}$; $V = 50,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,5$; $[\text{Ag(I)}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ e $t_{\text{agit}} = 20$ minutos.

4.2.2.e - Efeito da variação da concentração do metal

O potencial de remoção das sementes de *Moringa oleifera* Lam. em função da concentração de íons Ag(I) foi estudado em uma faixa de 10 a 100 mg L^{-1} e manteve constante as seguintes condições experimentais: tamanho da partícula $500 \text{ } \mu\text{m}$; pH de 6,5; tempo de extração de 20 minutos; massa de adsorvente de 2,0

g e volume da solução de 50,0 mL. De acordo com a Figura I-25 a quantidade do metal de interesse adsorvido por unidade de massa de adsorvente aumentou com o aumento da concentração de íons Ag(I) e, conseqüentemente aumenta os valores de Q_e (mg g^{-1}). Foi observado que o equilíbrio não foi alcançado, o que possibilita inferir que estas condições são favoráveis para a remoção de íons Ag(I). A concentração eleita como ótima foi definida como sendo 25 mg L^{-1} para as condições estudadas, garantindo-se assim a existência de sítios de adsorção no adsorvente, conforme resultados apresentados na Figura I-25.

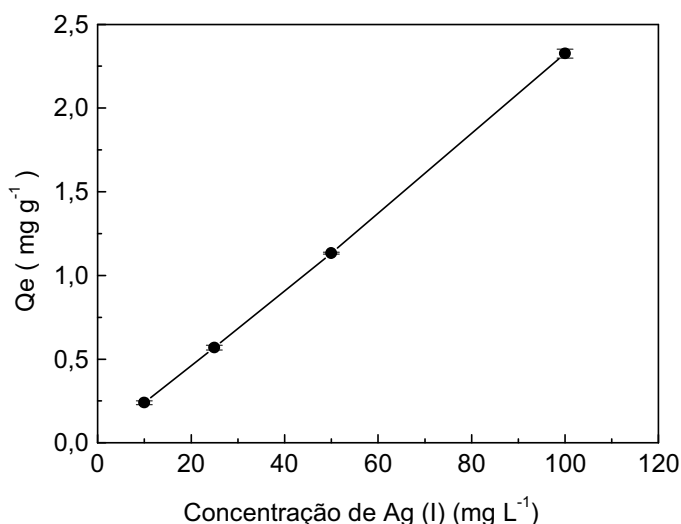


Figura I - 25 - Efeito da variação da concentração da solução em função da adsorção de íons Ag(I) utilizando sementes de moringa como adsorvente. Condições: $G \leq 500 \mu\text{m}$; $V = 50,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,5$; $t_{\text{agit}} = 20$ minutos e $m = 2,0 \text{ g}$.

4.2.2.f - Efeito da variação do volume da solução

A Figura I-26 está representado o comportamento de adsorção de íons Ag(I) sobre o adsorvente em estudo pela variação do volume realizados na faixa de 50 a 200 mL de solução 25 mg L^{-1} , sob condições experimentais: tamanho de partícula de $500 \mu\text{m}$, pH de 6,5, tempo de extração 20 minutos, a massa de *Moringa*

oleifera Lam. de 2,0 g. A relação entre o volume da solução de trabalho pela quantidade de metal adsorvida por unidade de massa do adsorvente (Q_e) aumentou. Também se observou que o equilíbrio não foi ainda atingido mostrando disponibilidade para remover Ag(I) nestas condições. No estudo da variação das porcentagens de remoção de íons Ag(I) pela biomassa, em função da variação do volume foi observada a mesma tendência, ou seja, houve um aumento na capacidade de remoção até um volume de 100 mL, apresentando pouca variação para volumes maiores que este dentro da faixa estudada. O volume de 100 mL foi selecionado, respeitando-se as condições ótimas definidas, obtendo uma porcentagem de remoção de íons Ag(I) de 98% quando se utiliza como adsorvente a *Moringa oleifera* Lam..

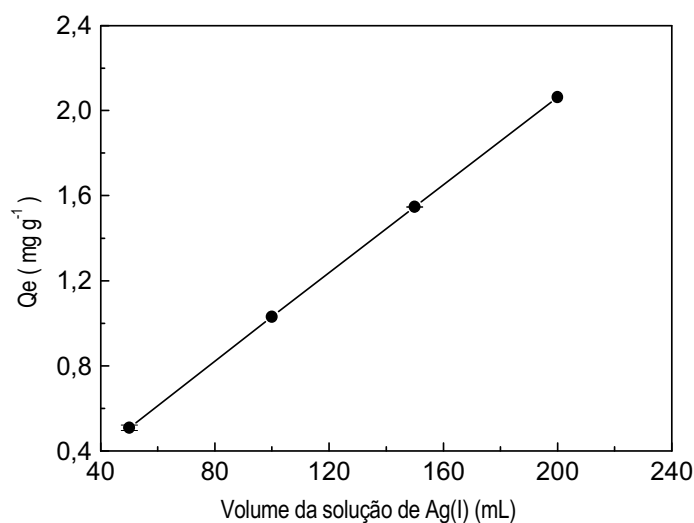


Figura I - 26 - Efeito da variação do volume da solução em função da adsorção de íons Ag(I) utilizando moringa como adsorvente. Condições: $G \leq 500 \mu\text{m}$; $\text{pH} = 6,5$; $[\text{Ag(I)}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ e $t_{\text{agit}} = 20$ minutos e $m = 2,0 \text{ g}$.

4.2.3 - Capacidade máxima de adsorção da *Moringa oleifera* Lam.

A capacidade máxima adsorptiva (CMA) das sementes de *Moringa oleifera* Lam. para a espécie Ag(I) foi estimada através da construção da isoterma de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima (em miligramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa (em gramas) de adsorvente.

Neste ensaio, 50 mg de sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. foi agitada durante 20 minutos com 50 mL de soluções de íons Ag(I) em concentrações crescentes 5 a 100 mg L⁻¹. Os valores de pH e tempo de agitação utilizados para a construção das isotermas, são aqueles definidos durante a otimização do sistema. Durante a realização de todo o procedimento, após a agitação, o sobrenadante foi analisado por FAAS e, quando necessário, volumes adequados do sobrenadante foram diluídos com água deionizada na proporção de 1:50.

A isoterma foi obtida lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato - C_e (mg L⁻¹), e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente - Q_e (mg g⁻¹), assim determinados:

$$Q_e = ([S_i] - [S_f]) \times V_s$$

$$C_e = [S_f]$$

Onde;

$[S_i]$ e $[S_f]$ = as concentrações em mg L⁻¹, inicial e de equilíbrio respectivamente;

V_s = o volume da solução.

A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se o valor da concentração da solução de trabalho antes e após o procedimento de remoção e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,05 L).

Foram realizadas simulações envolvendo a forma da equação de Langmuir a ser utilizada (não linear e linearizada), bem como a função objetivo. Foram realizadas duas funções objetivo para cada forma de apresentação da isoterma:

Função 1: Mínimos quadrados dos erros absolutos

$$F_1 = \sum_{i=1}^{N_p} (Q_{ads_{calc}} - Q_{ads_{exp}})^2$$

Função 2: Mínimos quadrados dos erros relativos

$$F_2 = \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{(Q_{ads_{calc}} - Q_{ads_{exp}})}{Q_{ads_{exp}}} \right]^2$$

Observou-se que tanto a forma da isoterma (linear ou não linearizada) quanto da função objetivo apresentam grande influência nos parâmetros estimados como mostra a Tabela I-07, a qual apresenta os valores os respectivos valores estimados para cada função objetivo e também os erros relativos mínimos, máximos e médios.

Tabela I-07- Valores dos parâmetros estimados para cada função objetivo.

FUNÇÃO	FORMA DA ISOTERMA	
	Não linear	Linearizada
	$Q_{ads} = \frac{Q_{máx} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$	$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{máx}} + \frac{1}{b \times Q_{máx}} \times \frac{1}{C_e}$
OBJETIVO 1	$b = 0,17$ $Q_{máx} = 23,88 \text{ mg g}^{-1}$ $E = 48,7\%_{(máx.)} \text{ e } 4,7\%_{(mín.)}$ $DMR = 22,4\%$	$b = 0,08$ $Q_{máx} = 34,39 \text{ mg g}^{-1}$ $E = 36,4\%_{(máx.)} \text{ e } 4,5\%_{(mín.)}$ $DMR = 19,3\%$
OBJETIVO 2	$b = 0,12$ $Q_{máx} = 25,56 \text{ mg g}^{-1}$ $E = 27,8\%_{(máx.)} \text{ e } 1,9\%_{(mín.)}$ $DMR = 15,1\%$	$b = 0,12$ $Q_{máx} = 28,19 \text{ mg g}^{-1}$ $E = 28,9\%_{(máx.)} \text{ e } 9,4\%_{(mín.)}$ $DMR = 19,0\%$
$DMR = \text{Desvio médio relativo} \quad \sum \frac{(Valor_{calc} - Valor_{exp})}{Valor_{exp}} \times 100\%$		

A Tabela I-08 mostra os valores de C_e , Q_e e Q_{ads} dos mínimos quadrados dos erros relativos calculados na construção da isoterma de adsorção quando se utiliza as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente.

Tabela I - 08 - Valores de C_e , Q_e e mínimos quadrados dos erros relativos para a construção da isoterma de adsorção quando se utiliza a *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente.

C_e (médio)	Q_e (médio)	Q_{ads} (Mínimos quadrados dos erros relativos)
1,47	3,53	3,80
1,99	5,00	4,90
2,50	5,50	5,84
4,21	6,79	8,51
3,86	11,14	8,03
5,82	14,18	10,45
10,50	19,50	14,19
30,91	19,09	20,09
68,94	21,05	22,78

O resultado experimental apresentou bom ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir o que pode ser observado graficamente. Optou-se pela forma não linear da isoterma com o uso da Função Objetivo 2 para estimar os parâmetros, pois esta é a forma que apresenta menor erro relativo médio. Considerando as bases teóricas em que se estabelece o modelo de Langmuir, a boa correlação dos dados indica que o processo ocorre por cobertura da monocamada superficial do adsorvente de forma homogênea e sem interação lateral. O platô observado na curva da isoterma corresponde a uma camada completa, configurando o tipo L, classe 2 segundo a classificação de GILES e colaboradores (1960). Esse tipo de comportamento é esperado na quimissorção e se refere às isotermas do tipo Langmuir. O processo provavelmente é de adsorção química, basicamente troca iônica e complexação (NDABIGENGESERE, 1995) e podem estar relacionados à ligação dos íons $Ag(I)$ a grupos iônicos presentes como ácidos e aminoácidos

presentes na constituição das proteínas da semente de moringa. A Figura I-27 apresenta a curva de isoterma de adsorção de íons Ag(I) em sementes integrais trituradas de moringa.

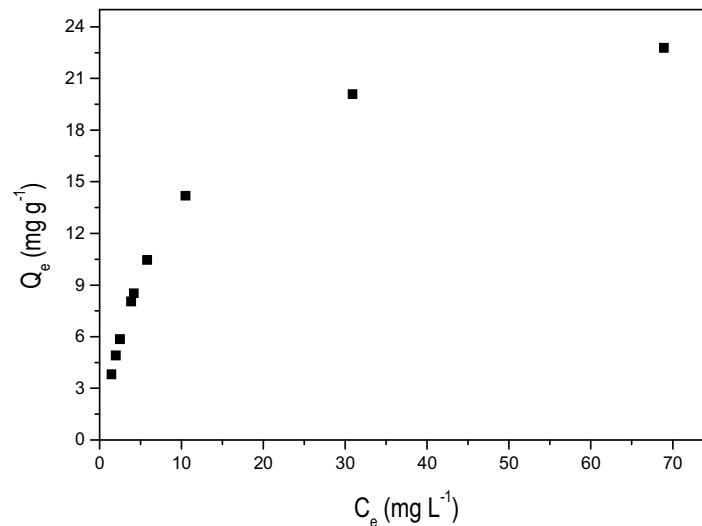


Figura I - 27 - Isoterma de adsorção de íons Ag(I) em sementes de moringa. Condições: $G \leq 500 \mu\text{m}$; $\text{pH} = 6,5$; $[\text{Ag(I)}] = 5 \text{ a } 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $t_{\text{agit}} = 20$ minutos e $m_{\text{adsorv}} = 50,0 \text{ mg}$.

A capacidade máxima de adsorção dos íons Ag(I) obtida a partir da regressão não linear utilizando o software Statística dos dados experimentais em relação à equação de Langmuir foi de 25,56 mg de íons Ag(I) por g do adsorvente. O resultado obtido mostra que os íons Ag(I) podem ser eficientemente adsorvidos pelo material estudado. Além disto, é importante salientar dois aspectos: i) não se observou na literatura estudos referentes a adsorção de íons Ag(I) e ii) para outros íons como o caso do Zn(II) (BHATTI *et al.*, 2007), se observa um bom desempenho o que corrobora a eficiência desta semente em tratamento de efluentes. Outro aspecto importante é a elevada capacidade de remoção de íons Ag(I) cerca de 92% para o efluente do laboratório de ensino avaliado.

Os parâmetros de Langmuir b ($0,12 \text{ mg L}^{-1}$) e $Q_{\text{máx}}$ ($25,56 \text{ mg g}^{-1}$) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e são usados para comparar o desempenho da bioadsorção. O parâmetro $Q_{\text{máx}}$, está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e b com as forças de interação ligada à energia livre de adsorção adsorvente-adsorvato.

Para esse modelo os parâmetros encontrados para a adsorção de íons Ag(I) em sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. foram:

- $Q_{\text{máx}} = 25,56 \text{ mg g}^{-1}$.
- $b \approx 0,12 \rightarrow$ Constante de Langmuir

Verifica-se ao longo da faixa de concentração estudada de íons Ag(I) , que a saturação dos sítios adsorptivos das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam., é atingida rapidamente, ou seja, acima da concentração de 10 mg L^{-1} .

4.2.4 – Influência de outros íons metálicos na capacidade de remoção de íons Ag(I) pelas sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Durante o desenvolvimento de um novo método analítico se faz necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Este procedimento é comumente realizado com o intuito de se obter informações acerca da aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras. Uma vez otimizadas as condições operacionais para os estudos de remoção, passou-se para a etapa seguinte que constituiu no estudo do efeito de alguns íons que poderiam interferir na remoção de Ag(I) para o procedimento proposto.

Foi realizado um estudo do desempenho adsorptivo de íons Ag(I) na presença de possíveis interferentes. Para tanto, soluções contendo íons Ag(I) e espécies interferentes foram preparadas em diferentes proporções, como mostra a Tabela I-06 da seção 4.3.7. As espécies estudadas foram: Pb(II), Co(II), Cu(II), e Cd(II).

A influência dos concomitantes foi verificada através da comparação das porcentagens de remoção de uma solução contendo apenas íons Ag(I) com os resultados obtidos de remoção de Ag(I) naquelas que apresentavam os concomitantes nas proporções citadas anteriormente, ou seja, em maior e menor quantidade que o íon metálico de interesse. A porcentagem de remoção foi calculada com base no sinal analítico médio obtido antes e após o procedimento de remoção e os ensaios realizados em triplicata.

Para este estudo, uma determinada espécie é considerada como interferente para a remoção de Ag(I) no procedimento proposto, quando a diferença entre os valores de remoção da solução contendo apenas íons Ag(I) e aquelas contendo os possíveis íons interferentes for superior a 10% (COELHO, 1995).

Assim, o fator de interferência, **FI**, é definido por:

$$\mathbf{FI} = \mathbf{A'}/\mathbf{A}$$

Onde **A'** é o valor da porcentagem de remoção relativa à solução de Ag(I) na presença do possível interferente, e **A** é a porcentagem de remoção relativa à solução de Ag(I) na ausência do possível interferente.

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

A Tabela I-09 mostra as respectivas proporções analito:concomitante, as porcentagens de remoção de íons $Ag(I)$ e o fator de interferência determinado.

Tabela I - 09 – Fatores de interferência dos íons concomitantes na remoção de $Ag(I)$ quando se utiliza a *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente.

Proporção analito:concomitante	% Remoção de $Ag(I)$	Fator de Interferência (FI)
1 : 0	99,32	1,00
1 : 0,2	99,65	1,00
1 : 0,1	98,61	0,99
1 : 1	99,96	1,01
1 : 5	99,97	1,01
1 : 10	99,98	1,01

De acordo com os resultados os íons $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, e $Cd(II)$ não apresentam interferência para o procedimento proposto.

4.2.5 - Avaliação da capacidade de remoção de íons $Ag(I)$ a altas concentrações utilizando as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente

Este estudo possibilitou avaliar a capacidade de remoção de íons $Ag(I)$ quando se utiliza as sementes de *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente a uma

situação onde se observa alta concentração deste íon, uma vez que era do conhecimento a presença de alta concentração de íons Ag(I) na amostra a ser tratada devido a origem da mesma.

As Figuras I-28 e I-29 mostram a curva de calibração para o íon Ag(I) e os resultados de remoção. Todos os ensaios foram realizados nas condições ótimas: pH = 6,5; tempo de agitação = 20 minutos; massa do adsorvente = 2,0g; volume da solução 100 mL; granulometria $\leq 500 \mu\text{m}$ e concentração de Ag(I) = 25 mg L^{-1} definidas em estudos anteriores, e em triplicata.

Observa-se, que na medida em que aumenta a concentração do íon metálico de interesse, a porcentagem de remoção do mesmo também aumenta, dentro da faixa estudada (Figura I-29). Tal observação corrobora com os resultados obtidos durante o estudo da influência da variação da massa do adsorvente em função da massa adsorvida.

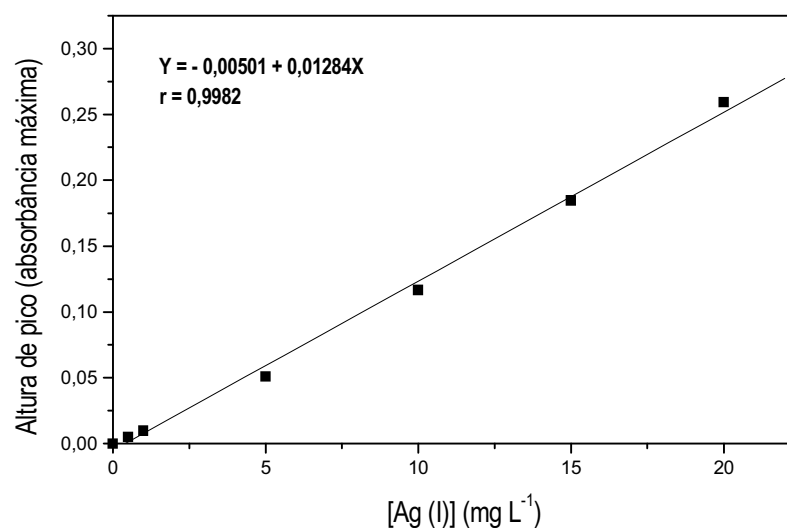


Figura I - 28 – Curva de calibração para o íon Ag(I).

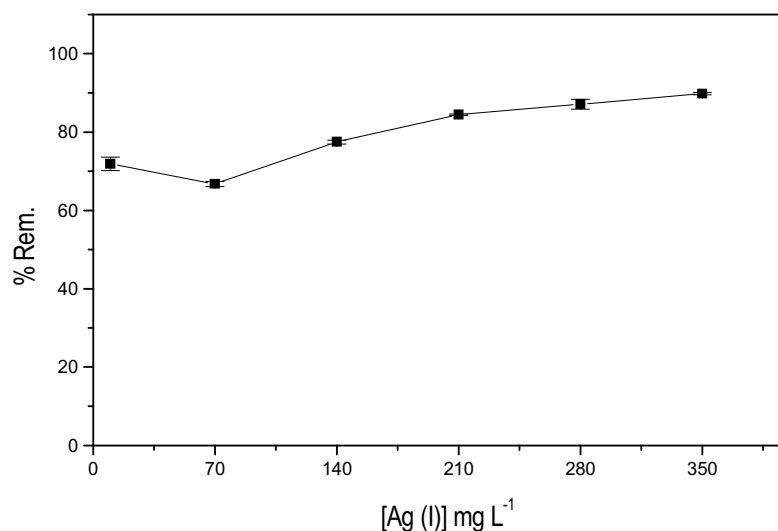


Figura I - 29 – Remoção de íons Ag(I) a altas concentrações, utilizando a *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente. Condições: [Ag(I)] = 10 a 350 mg L⁻¹ ; $G \leq 500 \mu\text{m}$; pH = 6,5 e t_{agit} = 20 minutos; $v = 50,0 \text{ mL}$ e $m = 2,0 \text{ g}$.

4.2.6 – Avaliação da variação do pH durante a agitação do sistema

Com a finalidade de avaliar possíveis variações nos valores de pH durante o tempo de agitação do sistema, realizou-se ensaios de monitoramento do pH durante este período em diferentes intervalos de tempos. A Figura I-30 mostra os resultados obtidos quando as 2,0g sementes trituradas de moringa foram agitadas nos instantes correspondentes aos estudos de remoção, nas condições ótimas. Utilizou-se um sistema contendo apenas água deionizada, e em outro solução contendo íons Ag(I) 25 mg L⁻¹ a fim de observar principalmente se o comportamento do adsorvente frente às duas soluções apresentaria a mesma tendência no que tange à variação deste parâmetro. O pH em ambas foi ajustado para 6,5 no tempo igual a zero, início do procedimento. O tempo máximo avaliado foi de 50 minutos em concordância com os valores estudados na determinação das

melhores condições de trabalho sendo, portanto, o pH monitorado nos pontos: 5; 10; 20; 35 e 50 minutos. Valores de tempos superiores a estes torna os procedimentos muito demorados e portanto, não são recomendados. Os resultados mostram que a variação nos valores de pH não é significativa. Dentro da faixa estudada, os valores de pH, tiveram variação máxima de uma unidade para ambas soluções. Estes resultados sugerem que o mesmo deve acontecer nos demais ensaios realizados durante o desenvolvimento desta pesquisa.

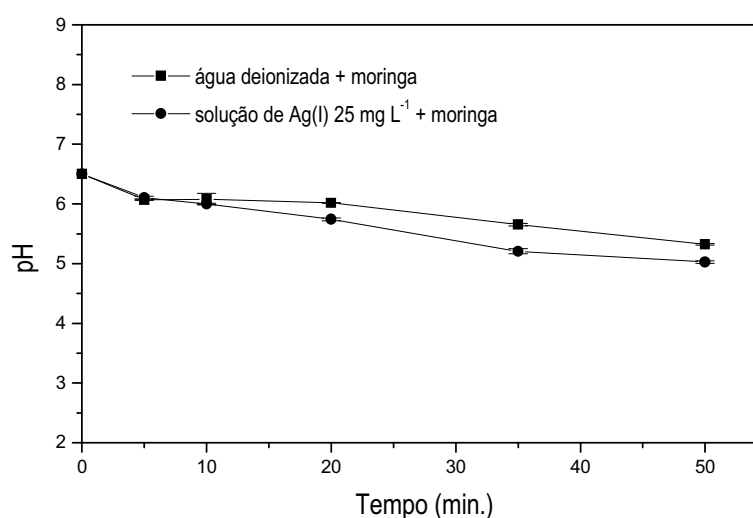


Figura I - 30 – Estudo da variação de pH durante o período de agitação utilizando sementes de moringa. Condições: $[Ag(I)] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $G \leq 500 \text{ } \mu\text{m}$; $m = 2,0 \text{ g}$; $t_{agit} = 0; 5; 10; 20; 35 \text{ e } 50 \text{ minutos}$; $v = 50,0 \text{ mL}$.

4.2.7 - Amostras

Concluída toda otimização, a metodologia foi aplicada utilizando a *Moringa oleifera* Lam. como material adsorvente, para o tratamento dos resíduos citados na seção 3.4.

Devido a possível presença de material particulado as amostras foram previamente filtradas em papel de filtro Quanty – porosidade 25 μm . Os efluentes apresentavam alta acidez, em torno de 3,5 e para se adequar à faixa ótima de pH estudado anteriormente, o mesmo foi ajustado para 6,5 (utilizando solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹) antes de realizar o tratamento. As condições do FAAS para a determinação de concentrações dos metais são apresentadas na Tabela I-05.

Analito de interesse foi quantificado por FAAS antes e após o tratamento com as sementes trituradas de moringa. A Tabela I-10 mostra os resultados obtidos nos ensaios para a remoção de Ag(I) em amostras reais. Os valores de remoção obtidos foram satisfatórios confirmando o excelente potencial de remoção de íons Ag(I) pelas sementes de *Moringa oleifera* Lam.. A metodologia é simples de baixo custo, podendo, portanto ser utilizada em técnicas de remediação.

Tabela I - 10 - Resultados dos estudos de remoção de íons Ag(I) nas amostras.

Amostras	Conc. inicial (mg L ⁻¹)	Conc. final (mg L ⁻¹)	% Rem.
Resíduo das aulas de Química Analítica	339,0	27,1	92
Resíduo de Análise de DQO	4267,0	768,1	82
Resíduo de Material Fotorrevelador	5284,5	475,6	91
Resíduo de Material Gráfico	ND*	-	-

*ND: Não detectável.

5. CONCLUSÕES

O papel da química no contexto de um desenvolvimento sustentável é a elaboração de métodos simples, ecologicamente seguros, que apresentem boa sensibilidade e baixo custo. Portanto, é do interesse comum elaborar modelos de uso e gestão capazes de compatibilizar as demandas crescentes de água e aumentar a sensibilidade para as questões ambientais. Assim, o uso de adsorventes naturais constitui uma alternativa viável no que tange ao tratamento de efluentes, devido às características favoráveis para a adsorção de íons metálicos, e também, por se tratar de um material natural abundante e de baixíssimo custo. O uso desses materiais evita o descarte inadequado e a contaminação do meio ambiente por íons metálicos.

Ensaio de caracterização físico-química foram importantes para elucidar a composição química, bem como a morfologia do material adsorvente. A técnica FT-IR sinalizou para a presença do componente protéico em quantidade considerável e, conseqüentemente inferir que os mecanismos predominantemente envolvidos possivelmente ocorrem por meio de troca iônica e complexação. No que tange ao difratograma de raio-X, este revela uma matriz complexa e heterogênea em conformidade aos resultados observados na microscopia eletrônica de varredura mostrando uma estrutura superficial porosa que facilita a acomodação dos íons.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. constituem uma alternativa em potencial para remoção de metais, uma vez que o procedimento proposto é simples, de baixo custo, trazendo melhoria da qualidade de águas e tratamento alternativos para efluentes.

O adsorvente estudado apresentou grande eficiência na capacidade de remoção de íons Ag(I), podendo assim ser utilizado no tratamento de resíduos que contenham este íon, o que é de interesse ambiental e econômico, no que tange ao valor agregado deste metal.

Os estudos relacionados ao processo de adsorção pela *Moringa oleifera*, Lam. mostram que a granulometria do mesmo, não influencia significativamente a eficiência da remoção. Com relação ao pH, observa-se que dentro da faixa de pH avaliada entre 2,0 e 8,0 há pouca alteração na capacidade adsorptiva do adsorvente. Para os parâmetros tempo de agitação e massa de adsorvente, na faixa estudada não houve variação significativa na porcentagem de remoção de íons Ag(I) sendo, portanto, considerada massa ótima igual a 2,0g e tempo de agitação 20 minutos.

A isoterma de adsorção aplicada ao modelo de Langmuir foi útil na avaliação da capacidade máxima de adsorção de íons Ag(I) pelo adsorvente. A relação massa de adsorvato (mg) pela massa do adsorvente (g) encontrada foi de 25,56 mg g⁻¹ sinalizando que a espécie Ag(I) apresenta interações favoráveis em se ligar aos sítios ativos do adsorvente.

A presença de outros íons analisados Pb(II); Cu(II); Cd(II) e Co(II) não provocaram decréscimos significativos nas porcentagens de remoção de íons Ag(I), quando comparados aos resultados obtidos para o tratamento de soluções sintéticas contendo apenas o íon Ag(I) no sistema, nas mesmas condições experimentais, onde foram observados consideráveis valores de porcentagens de remoção.

O material pode ser utilizado como adsorvente para o tratamento de resíduos de laboratório que contenham este íon, o que poderá ser feito a partir do procedimento descrito neste trabalho como também, por meio de colunas

recheadas com sementes trituradas de moringa que funcionariam de modo semelhante às colunas de troca iônica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULKARIM, S.M.; LONG, K.; LAI, O. M.; MUHAMMAD, S. K. S.; GHAZALI, H. M.. "Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods". Food Chemistry, 93, 253-263, **2005**.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAIS, A. C.; SERPA, A. W.. "Remoção de Metais em efluentes industriais por aluminossilicatos". Química Nova, 25, 1145-1154, **2002**.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. "Biosorption of heavy metals". Res. J. Chem. Environment, 7, 71-79, **2003**.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.. "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X". Cerâmica, 48, 34-37, **2002**.

AL-MALACK, M.H.; ABUZAIID, N.S.; EL-MUBARAK, A.H. "Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory". Water Research, Londres, 33, p.521, **1999**.

ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M. "Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata". Horizonte Científico, vol. 1, No. 9, **2008**.

AMARAL, L.A.; ROSSI Jr, O.D.; E BARROS, L.S. S.; LORENZON, C.S.; NUNES, A. P. "Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de moringa oleifera e radiação solar". Arq. Inst. Biol., 73, 287-293, **2006**.

AMAYA, D. R.; KEER, W. E.; GODOI, H. T.; OLIVEIRA, A. L.; SILVA, F. R. "Moringa: Hortaliça arbórea rica em beta-caroteno". Horticultura Brasileira, 10, 126, **1992**.

AMBIENTE BRASIL. Portal Ambiental. www.ambientebrasil.com.br, acessada em abril de **2009**.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.L. "Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels". Water Science Technology, 47, 185-190, **2002**.

ANWAR, F.; RASHID, U. “*Physico-chemical characteristics of Moringa oleifera seeds and seeds oil from a wild provenance of Pakistan*”. J. Bot., 39, 1443-1453, **2007**.

APAK, R.; TUTEM, E.; HUGUL, M.; HIZAL, J. “*Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)*”. Water Research, 32, 430-440, **1998**.

ASHBROOK, P. C., REINHARDT, P.A. “*Hazardous wastes in academia*”. Environmental Science Technology, 19, 1150-1155, **1985**.

ATKINS, P.; JONES, L. “*Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos*”. Editora LTC, 7a edição, p.593, **2004**.

AYATA, S.; YILDIRAN, H. “*In: Resumos do 1o Encontro Nacional de Segurança Química*”. Turk. Journal Chemistry, 25, 187, **2001**.

AZEVEDO, E. B., “*Poluição versus Tratamento de água*”. Química Nova na Escola, 10, 21-25, **1999**.

BABARINDE, N.A.A. “*Adsorption of zinc (II) and cadmium (II) by coconut husk and goat hair*”. Journal Pure Applied Science, 5, 81-85, **2002**.

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

BABEL, S.; KURNIAWAN, A. T. “*Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water*”: a review. Journal of Hazardous Materials, 97, 219-243, **2003b**.

BAG, H. S.; TURKER, A. R.; LALE, M. “*Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by Escherichia coli immobilized on sepiolite*”. Talanta 51, 1035-1043, **2000**.

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

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D.D. “*A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*”. Water Research, 33, 2469-2479, **1999**.

BECEIRO-GONZALES, E.; LA CALZADA, T.; ALONSO-RODRIGUES, A.; LOPEZ-MAHIA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRIGUEZ, E. “*Interaction between metallic species and biological substrates: approximation to possible interaction mechanisms between the alga Chrolorella vulgaris and arsenic (III)*”. Trend Analytical Chemistry, 19, 475-480, **2000**.

BENDASSOLLINI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. “*Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos*”. Química Nova, 26, 578-581, **2003**

BHATTI, H. N.; MUMTAZ, B.; HANIF, M. A.; NADEEM, R. “*Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using Moringa oleifera Lam. (horseradish tree) biomass*”. Process Biochemistry, 42, 547–553, **2007**.

BOWEN, H. J. M. “*Trace Elements in Biochemistry*”. Academic Press, New York, **1966**.

BRANDÃO, P. G., “*Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*”. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 147p, **2006**.

BRAUNER, J.; WOOD, C. M. “*On-line preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry*”. Anal. Chim. Acta, 481, 283-290, **2003**.

BRITO, E. S.; DAMASCENO, L. F.; GALLÃO, M. I. “*Avaliação química e estrutural da semente de moringa*”. Revista Ciência Agronômica, 37, 106-109, **2006**.

BROWN, W. H. “*Useful Plants of the Philippines*”. Tech. Bull. - Dept. Agr. And Nat. Res., Manila-Philippines, 10, **1950**.

CACERES, A.; CABRERA, O.; MORALES, O.; MOLLINEDO, P.; MENDIA, P. “*Pharmacological properties of Moringa oleifera. 1. Preliminary screening of antimicrobial activity*”. Journal of Ethnopharmacology, 33, 231-236, **1991**.

CANIZARES-VILLANUEVA, R. O. “*Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*”. Ver. Lat. M. Microbiology, 42, 131-143, **2000**.

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

CAVALCANTE Jr., C. L. “*Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*”. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Dep. Eng. Química, Fortaleza - CE, **1998**.

CAVE, M. R.; BUTLER, O.; COOK, J. M.; CRESSER, M. S.; GARDEN, L. M.; HOLDEN, A. J.; MILES, D. L.. “*Environmental analysis-atomic spectrometry update*”. J. Anal. Atomic Spectrometry, 14, 279-352, **1999**

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

CHIBA, K.; INAMOTO, I.; SAEKI, M. “*Application of isotope dilution analysis-inductively coupled plasma mass spectrometry to the precise determination of silver and antimony in pure copper*”. J. Anal. At. Spectrom. vol. 7, 115-119, **1992**.

CIETEC.info – “*Informativo do Centro Incubador de Empresas Tecnológicas*”. Cidade Universitária, São Paulo - SP, N° 3, Ano 2, agosto de **2005**.

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**.

COLLINS, T. “*Toward Sustainable Chemistry*”. Science, 291, 48, **2001**.

CURBELO, F. D. S. “*Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada*”. Dissertação de Mestrado, p.102, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, **2002**.

CYSNE, R. G. B. “*Propagação in vitro de Moringa oleifera Lam.*”. Dissertação de Mestrado, p.81, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- CE, **2006**.

DADFARNIA, S.; HAJI SHABANI, A.M.; GOHARI, M. “*Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTC microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry*”. Talanta, 64, 682-687, **2004**.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. “*Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção*”. Eclética Química, 29, 47-56, **2004**.

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

DEMIRBAS, A. “*Recent advances in biomass conversion technologies, Energy*”. Edu. Science Technology, 6, 19-40, **2000**.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. “*Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Águas*”. Ed. Rima, São Carlos, **2002**.

DOBROVOL'SKII, V.V. "*Humic acids and water migration of heavy metals, Eurasian Soil*". Science, 39, 1183-1189, **2006**.

DÖNMEZ, G. C.; AKSU, Z.; ÖZTURK, A.; KUTSAL, T. "*A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae*". Process Biochemistry, 34, 885-892, **1999**.

DZIWULSKA, U.; BAJGUZ, A.; GODLEWSKA-ZYLKEWICZ, B. "*The Use of Algae Chlorella vulgaris Immobilized on Cellex-T Support for Separation/Preconcentration of Trace Amounts of Platinum and Palladium before GFAAS Determination*". Analytical Letters, 37, 2189-2203, **2004**.

EKINCI, C.; KOKLU, K. "*Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane*". Spectrochimica Acta Part B, 55, 1491-1495, **2000**.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. "*Guides to Prevention: The Photoprocessing Industry*". Washington-USA, 625/7-91/012, **1991**.

EPA-Environmental Protection Agency. www.epa.gov/greenchemistry/past.html, acessada em fevereiro, **2009**.

FELLENBERG, G. "*Introdução aos problemas da poluição ambiental*". São Paulo, EPU- Springer-EDUSP, **1980** (original em alemão de 1977, 196p)

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

FILGUEIRAS, A.V.; CAPELO, J. L.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. "*Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion vfor determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry*". Talanta, 53, 433-441, **2000**.

FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. "*Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes*". Química Nova, 28, 30 -136, **2005**.

FURTADO, M. "*Tratamento biológico de esgoto na ETE ABC em São Paulo*". Química e Derivados, 412, 15, **2003**.

FURTADO, M., "*Pesquisa revela como o público vê a química*". Química e Derivados, agosto, 12, **2001**.

GALVÃO, P. M. A., “*Metais Pesados (Cd, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd) em sedimentos e material particulado em suspensão no baixo Rio Paraíba do Sul: Uma descrição após contaminação por rejeitos da produção de papel e celulose*”. Rio de Janeiro-RJ. Monografia Apresentada para Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, **2003**.

GASSEN, H. G.; GASSENSCHMIDT U.; JANY, K.D.; TAUSCHER, B.; WOLF, S. “*Modern methods in protein and nucleic acid analysis*”. Biology Chemistry, 371, 768-769, **1990**.

GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K. D.; TAUSCHER, B.; NIEBERGALL, H. “*Isolation and characterization of a flocculating protein from Moringa oleifera Lam*”. Biochimica et Biophysics Acta, 1243, 477-481, **1995**.

GENÇ- FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D.; SCHUILING, O. “*Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud*”. Journal of Colloid and Interface Science, 264, 327-334, **2003**.

GENÇ-FUHRMAN H.; BREGNHOJ, H.; MCCONCHIE, D. “*Arsenate removal from water using sand-red mud columns*”. Water Research, 39, 2944-2954, **2005**.

GHEBREMICHAEL, K.A.; GUNARATNA, K.R.; HENRIKSSON H.; BRUMER H.; DALHAMMAR G. “*A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed*”. Water Research, 39, 2338-2344, **2005**.

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**.

GOBEIL, C. “*L'accès au texte intégral pour tous les Canadiens est rendu possible par le Programme des services de depot*”. Estuaries, 18, 445, **1995**.

GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B. “*Analytical applications of living organisms for pre-concentration of trace metals and their speciation*”. Analytical Chemistry, 31, 175-189, **2001**.

GOLTERMAN, H. L., CLYMO, R. S., OHNSTAD, M. A. “*Methods for physical and chemical analysis of fresh water*”. Blackwell: Oxford, **1978**.

GORSUCH, J. W.; KLAIN, S. J. “*Evaluation of the Effect of Reactive Sulfide on the Acute Toxicity of Silver (I) to Daphnia magna. Part 2: Toxicity Results*”. Environ. Toxicol. Chem., 17, 537, **1998**.

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

GUERASIMOV, Y. A.; DREVING, V.; ERIOMIN, E.; KISELIOV, A.; LEBEDEV, V.; PANCHENKOV, G.; SHLIGUIN, A. *"Curso de Química Física"*. 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, Vol. 1, Capítulo XVI, pág. 441-466, **1977**.

GUEYRARD, D.; BARILLARI, J.; IORI, R.; PALMIERIB, S.; ROLLINA, P. *"First synthesis of an O-glycosylated glucosinolate isolated from Moringa oleifera"*. Tetrahedron Letters, London, 41, 8307–8309, **2000**.

GUPTA, R.; DUBEY, D.K.; KANNAN, G.M.; FLORA, S.J.S. *Concomitant administration of Moringa oleifera seed powder in the remediation of arsenic-induced oxidative stress in mouse*. Cell Biology International 31, 44-56, **2007**.

HASHEM, A.; ABDEL-HALIM, E.S.; EL-TAHLAWY, KH.F.; HEBEISH, A. *"Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid"*. Adsorption Science Technology, 23, 367-380, **2005**.

HASHEM, A.; ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; EL-SAKHAWY, M. *"Grafting of high α -cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution"*. Polym. Plast. Technol. Eng., 45, 135-141, **2006**.

HJERESSEN, D. L., ANASTAS, P.; WARE, S.; KIRCHHOFF, M. Peer Reviewd: Green Chemistry Progress & Challenges. Environ. Sci. Technol., 35,105A, **2001**.

JARDIM, W. F. *"Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa"*. Química Nova, 21, 671-673, **1998**.

JHAN, A.; SAMIA, A. *"Using Moringa seeds as coagulants in developing countries"*. Journal of the American Water Works Association, 80, 43-50, **1988**.

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

KAUFMAN, J. A. *"Em waste disposal in academic institutions"*. Lewis, Michigan, 93, **1990**.

KERR, W. E; SILVA, A. R. *"Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil"*. Uberlândia-MG, UFU/ DIRIU, 1ª edição, 95p, **1999**.

KODAK. Produtos de consumo. www.Kodak.com/go/motion, acessada em agosto de **2007**.

KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, P.; SRIVASTAVA, M.M. "*Biosorption studies on shelled Moringa oleifera Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system*". Int. J. Miner. Process., 78, 131-139, **2005**.

LEE, S. H.; JUNG, C. H.; CHUNG, H.; LEE, M. Y.; YANG, J. W. "*Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Apple Residues*". Process Biochemistry, 33, 205-211, **1998**.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "*Gren Chemistry - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa*". Química Nova, 26, 123-129, **2003**.

LIMA, A. R.; CURTIS, C.; HAMMERMEISTER, D. E.; CALL, D. J.; FELHABER, T. A. "*Bul Behavioral Responses to Atrazine and Diuron in Goldfish*". Environ. Contam. Toxicology, 29, 184, **1982**.

LIN, S. H. "*Influence of activated carbon oxidation treatments on the selctive removal of copperand lead*". Journal Hazard Water, 76, 139, **2000**.

LIU,T. F. Y.; FENG, B.; ZENG, G.; YANG, C.; ZHOU, M.;ZHOU, H.; TAN, Z.; WANG, X. "*Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead(II) by Penicillium simplicissimum: Isotherms, kinetics and thermodynamics*". Journal of Hazardous Materials, 160, 655–661, **2008**.

LOPES, W. A., "*Esquema para interpretaçãode espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho*". Química Nova, 27, 670-673, **2004**.

LOPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NUNEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. "*Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment*". Water Research, 32, 1314-1322, **1998**.

MACHADO, C. J. S. "*Recursos Hídricos e Cidadania no Brasil: Limites, Alternativas e Desafios*". Ambiente & Sociedade, vol. VI, nº. 2, **2003**.

MADRID, Y. "*Biosorption of antimony and chromium species by Spirulina platensis and Phaseolus. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters*". The Analyst, 123, 1593-1598, **1998**.

MADRID, Y.; CAMARA, C. "*Biological substrates for metal preconcentration and speciation*". Trends in Analytical Chemistry, 16, 36-44, **1997**.

MADSEN, M.; SCHLUNDT, J.; OMER, E.F. “Effect of water coagulation by seeds of *Moringa oleifera* on bacterial concentrations”. Journal of Tropical Medicine and Hygiene, 90, 101-109, **1987**.

MALAVOLTA, E. “Fertilizantes e seu impacto ambiental”. São Paulo: Produquímica, **1994**.

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

MARSHALL, W. E., JOHNS, M. M. “Agricultural by-products as metal adsorbents: Sorption properties and resistance to mechanical abrasion”. Journal of Chemical Technology, 66, 192-198, **1996**.

MARTIN, F. W., RUBERTE, R. M. “Edible Leaves of the Tropics”. Printed by Antillian College Press, Puerto Rico, 8, 66-67, **1975**.

MARTINS, E. A. J.; ABRÃO, A. “Resumos do 1º Encontro Nacional de Segurança em Química”. Campinas – SP, **2000**.

MATAKA, L. M.; HENRY, E. M. T.; MASAMBA, W. R. L.; SAJIDU, S. M. “Lead remediation of contaminated water using *Moringa Stenopetala* and *Moringa oleifera* seed powder”. L. M. Mataka, et al. Lead remediation of contaminated. J. Environ. Science Technology, 3, 131-139, **2006**.

McCONNACHIE, G. L., FOLKARD, G. K., MTAWALI, M. A., SUTHERLAND, J. P. “Field trials of appropriate hydraulic flocculation process”. Water Research, 33, 1425-1434, **1999**.

MORTON, J. F. “The Horseradish Tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) – A Boon To Arid Lands?” Economic Botany, 45, 318-333, **1991**.

MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER Jr, W.; FILHO, E. B. S.; ALVES, M. C. M. “Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis”. Química Nova, 31, 985-989, **2008**.

MUNDODOQUIMICO. www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br, acessada em agosto de **2007**.

NAKAJIMA, A. “Electron spin resonance study of copper biosorption by bacteria”. Water Research, 36-38, 2091-2097, **2002**.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. “Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds”. Water Research, 32, 781-791, **1998**.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. “*Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera*”. Water Research, 29, 703-710, **1995**.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMAM, W.; OKADA, M. “*Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in Moringa oleifera seeds*”. Water Resesrch 35, 830-834, **2001a**.

OLIVEIRA, D., UCHINEI, F. Y., BEZERRA, S. “*Métodos de recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório*”. S. N: São Paulo-SP, **1983**.

OMS – “*Organização Mundial da Saúde*”. Tradução Gouveia, M.L., Desinfecção da Água, Gabinete Regional da Europa, Copenhagen, Dinamarca, **1996**.

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

ORLANDO, U.S.; OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. “*Chemical properties of anion-exchangers prepared from waste natural materials, reactive and Functional*”. Polymers, 55, 311-318, **2003**.

PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; VEGLIO, F.; TORO, L. “*Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling*”. Chem. Eng. Science, 58, 4709-4717, **2003**.

PARSONS, J.G.; PERALTA-VIDEA, J.R.; TIEMANN, K.J.; SAUPE, G.B.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. “*Use of chemical modification and spectroscopic techniques to determine the binding and coordination of gadolinium(III) and neodymium(III) ions by alfalfa biomass*”. Talanta, 67, 34-45, **2005**.

PAZ, V. P. S.; TEODORO, R. E. F.; MENDONÇA, F. C. “*Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente*” - Comunicado Técnico. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 4, 465-473, **2000**.

PEJIC, B.; VUKCEVIC, M.; KOSTIC, M.; SKUNDRICA, P. “*Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition*”. Journal of Hazardous Materials, 164, 146–153, **2009**.

PEREIRA, M. G. “*Materiais adsorventes para pré-concentração de cádmio e chumbo em sistema de fluxo acoplado a espectrômetro de absorção atômica*”. Tese de Doutorado, p.128, Instituto de Química - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **2003**.

PEZZAROSSO, K. B. S. “*Contenido de proteína y aminoácidos, y generación de descriptores sensoriales de los tallos, hojas y flores de Moringa oleifera Lamark (Moringaceae) cultivada en Guatemala*”. Trabalho de Conclusão de Curso, p.75, Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Guatemala, **2004**.

PRADO, A. G. S. “*Química verde, os desafios da química do novo milênio*”. Química Nova, 26, 17, **2003**.

PURCEL, T. W. “*Silver Toxicity to Chironomus tentans in two freshwater Sediments*”. Environment Toxicology chemistry, 17, 539, **1998**.

RAMACHANDRAN, C., PETER, K. V., GOPALAKRISHNAN, P. K. “*Drumstick (Moringa oleifera): A multipurpose Indian Vegetable*”. Economic Botany, 34, 276-283, **1980**.

RAMELOW, G. J.; WEBRE, C. L.; MUELLER, C. S.; BECK, J. N.; YOUNG, J. C.; LANGLEY, M. C. “*Variations of heavy metals and arsenic in fish and other organisms from the Calcasieu River and Lake, Louisiana*”. Arch. Environ. Contam. Toxicol, 18, 804, **1989**.

RAYAN, M. A. “*A indústria e a Química Verde*”. Chemical Matters, 17, 9, **1999**.

RESOLUÇÃO CONAMA No 357, de 17 de Março de 2005 – Conselho Nacional do meio Ambiente – CONAMA, **2005**.

RIEDEL, G. F., ABBE, G. R., SANDERS, J. G. “*Silver and copper accumulation in two estuarine bivalves, the eastern oyster (Crassostrea virginica) and the hooked mussel (Ischadium recurvum) in the Patuxent River estuary*”. Estuaries, 18, 445, **1995**.

ROMANIELO, L. L. “*Modelagem matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente*”. Tese de Doutorado, p.240, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **1999**.

RUBIO, J. “*Pesquisa gaúcha desenvolve adsorvente natural de óleos*”. Química e Derivados, edição Nº. 411, [http:// www.química.com.br/atualidades](http://www.química.com.br/atualidades), acessada em maio de **2003**.

RUTHVEN, D. M. “*Adsorption*”. In: Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition, New York: John Wiley & Sons, 493-528, **1991**.

RUTHVEN, D.M. “*Principles of Adsorption & Adsorption Process*”. Jhon Wiley & sons, New York, **1984**.

SCHNEIDER, J., WISKAMP, V. “*Environmental Protection in Practical Chemistry Courses*”. Journal of Chemical Education, 71, 587, **1994**.

SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. “*Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution*”. Bioresource Technology, 75, 163-165, **2000**.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. "Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder". *Bioresource Technology*, 97, 299-305, **2006**.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. "Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr (III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds". *Bioresource Technology*, 98, 474-477, **2007**.

SHARMA, Y. C. "Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material". *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 215, 155-162, **2003**.

SILVA, E. R., ASSIS, O. B. G. "Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos orgânicos em Água com Emprego de Unidade em Escala de Laboratório". *Eng. Sanit. Ambient.*, 9, 193, **2004**.

SILVA, F. J. A.; MATOS, J. E. X. "Sobre dispersões de *Moringa oleifera* para tratamento de água". *Rev. Tecnol. Fortaleza*, 29, 157-163, **2008**.

SKINER, B. J. "Recursos Minerais da Terra". Edgard Blucher: São Paulo - SP, **1970**.

SOBRAL, L. G. S., Granato, M. "Recuperação de prata de fixadores fotográficos". *Série Tecnologia Mineral, Dnrm: Brasília*, **1984**.

SRINATH, T.; VERMA, T.; RAMTEKE, P. W.; GARG, S. K. "Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria". *Chemosphere*, 48, 427-435, **2002**.

STIKKER A. "Water today and tomorrow: Prospects for overcoming scarcity". *Futures*, 30, 43-62, **1998**.

STUART, B. "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications". 1st ed. John Wiley & Sons, Inc. **2004**.

SUN, S. F. "Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues". 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc. **2004**.

SYMPOSIUM IN PRINT - "Green Chemistry", *Pure Appl. Chem.*, 72, 1207, **2000**.

TABELAPERIODICA. Prata. www.tabelaperiodica.hpg.com.br/org.htm, acessada em abril de **2009**.

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

TARLEY, C. R.T.; ARRUDA, M. A. Z. “*Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents*”. Chemosphere, 54, 987-995, **2004a**.

ULSON, S. A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. “*Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y*”. In: Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro-RJ, p.1-8, **2003**.

VAUGHAN, T.; SEO, C.W.; MARSHALL, W.E. “*Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs*”. Bioresource Technology 78, 133-139, **2001**.

VEGLIO, F. “*Removal of metals by biosorption: A review*”. Hydrometallurgy, 44, 301-316, **1997**.

VIANA, F. G.; BERGAMINI, C. P.; MAIA, F. “*Geração de Energia Elétrica a partir de Biomassas - uma opção para o aproveitamento de dejetos suínos*”. <http://www.comciencia.br/reportagens/2004>, acessada em fevereiro de **2004**.

WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. H. “*Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud*”. Water Research, 39, 129-138, **2005**.

YAMAZAKI, M., YOSHIYUKI, T. SHIMOKAWA T. *Silver and other trace elements in a freshwater fish, Carasius auratus langsdorfii, from the Asakawa River in Tokyo*. Environment Pollut, 94, 83, **1996**.

ZHANG, S.; PU, Q.; LIU, P.; SUN, Q.; SU, Z. “*Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation*”. Analytica Chimica Acta, 452, 223–230, **2002**.

CAPÍTULO II

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Ag(I) UTILIZANDO
SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam.
EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM FLUXO ACOPLADO A FAAS.**

1. OBJETIVOS

- Desenvolver procedimentos analíticos para a determinação de metais traço em matrizes aquosas por FAAS empregando sistemas de pré-concentração utilizando uma mini-coluna recheada com sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam.;
- Investigar o comportamento das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como possível adsorvente alternativo de íons Ag(I), visando o desenvolvimento de sistemas de pré-concentração em fluxo acoplado à FAAS;
- Otimização das variáveis associadas aos métodos de pré-concentração incluindo o tempo de pré-concentração, vazão de concentração, massa do adsorvente, concentração e volume do eluente;
- Avaliação das figuras de mérito e aplicação da metodologia desenvolvida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Sistema FIA

O processo de análise química em fluxo foi proposto em 1975 por Jaromir Ruzicka. Inicialmente, o processo foi denominado análise por injeção em fluxo e identificado pela sigla FIA, do inglês “*Flow Injection Analysis*” (SANTOS *F^a. et al.*, 1992 & SANTOS *F^a. et al.*, 1993). Este processo pode ser dividido em quatro partes: propulsão dos fluidos, (bomba peristáltica), injeção da amostra (injetor), reação (linha analítica) e a detecção (detector). A FIA é uma técnica de importância considerável para efetuar análise em série e possibilita a implementação de praticamente todas as etapas envolvidas no processo de análise química como: amostragem, separações, diluições, pré-concentrações, adição de reagentes etc. (ROCHA *et al.*, 2000). Foi introduzida no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Piracicaba, São Paulo (REIS *et al.*, 1989). A notável aceitabilidade deste processo de análise química deve-se à simplicidade de instrumentação e a versatilidade do módulo de análise, que permite a implementação de procedimentos analíticos automáticos e o uso de instrumentos de baixo custo. O sistema FIA consiste na introdução de uma amostra em um fluxo transportador, que pode receber reagentes na sua rota, e o sinal pode ser obtido através de diferentes tipos de detectores (MOREIRA *et al.*, 2007). O sistema permite que as condições reacionais sejam facilmente controladas e repetidas. Além disso, as reações químicas ocorrem em um sistema

fechado, reduzindo o risco de contaminação, perdas do analito e apresenta baixo consumo de amostras da ordem de microlitros (*KRONKA et al., 1997*).

A técnica FIA é baseada na combinação da injeção da amostra, dispersão e detecção do analito de interesse. Os dois aspectos básicos do FIA são: manipulação reprodutível das zonas de amostra e reagentes através de tempo preciso, e cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições de equilíbrio (*SILVA, 2004*). A amostra injetada é transportada ao detector, onde o sinal é continuamente registrado. No decorrer do processo a amostra sofre dispersão na solução carregadora, que atua como eluente da solução injetada resultando então gradientes de concentração gerando um sinal no sistema de detecção. A medida do sinal pode ser realizada como área de pico ou altura máxima de pico (*ROCHA et al., 2000 & KORN et al., 1996*). Um sistema FIA é constituído basicamente de um dispositivo para a propulsão dos fluidos (bomba peristáltica), um dispositivo para a introdução de alíquotas reprodutíveis da solução amostra no sistema de fluxo (injetores), e um sistema de detecção para medir o sinal analítico em função de sua concentração (*ROCHA et al., 2000 & FARIA; PASQUINI, 1991*). Os injetores, construídos em acrílico com formatos retangulares ou circulares, além de introduzir a amostra no percurso analítico, podem ser usados para comutar a posição de uma mini-coluna, nas etapas de adsorção do analito em sistemas de pré-concentração em fluxo.

2.2 - Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas

mais diversas amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer (*BORGES et al., 2005*). Esta técnica apresenta três formas de medida de radiação: emissão, fluorescência e absorção atômica (*LAJUNEN, 1992*). A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) tem sido usada para a determinação de germânio, estanho, chumbo, arsênio e antimônio (*SILVA, 2004*). A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS) tem sido muito aplicada para a determinação de metais traço em amostras ambientais e biológicas, devido a sua alta sensibilidade (*SILVA, 2004*). Apesar da alta sensibilidade, as análises por GF-AAS são mais dispendiosas e um tempo de dois ou três minutos às vezes é requerido para a medida analítica, contra alguns segundos para a FAAS (*PEREIRA; ARRUDA, 2003 & WELZ; SPERLING, 1999*). A espectrometria de absorção atômica com chama é uma técnica muito utilizada devido a sua alta seletividade (*MELO et al., 2000*). Também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma grande variedade de amostras devido sua disponibilidade na maioria dos laboratórios e alta velocidade analítica (*TAO et al., 2003 & LEMOS; FERREIRA, 2001*). Entretanto a técnica apresenta algumas limitações em relação à sensibilidade do instrumento devido à eficiência de amostragem limitada onde apenas parte da amostra nebulizada alcança a chama e pelo tempo de residência curto do analito na chama. Esses fatores impõem à FAAS limites de quantificação na faixa de mg L^{-1} (*PEREIRA, 2003*).

O espectrofotômetro de absorção atômica é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas. Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e registrador. O esquema básico de um espectrômetro é mostrado pelo diagrama da Figura II - 01.

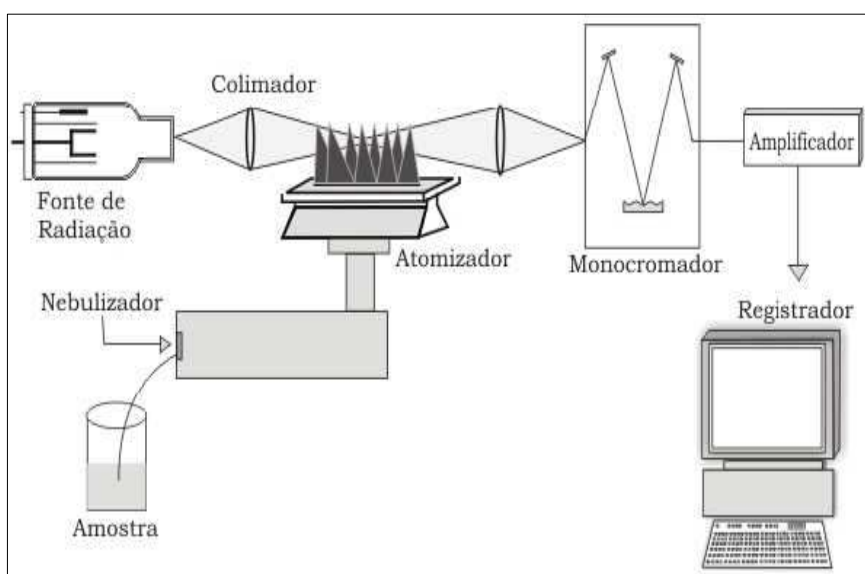


Figura II - 01 - Esquema dos componentes básicos de um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama.

Fonte: SILVA, Florianópolis (2004).

A fonte de radiação emite um espectro de linhas finas características do analito. O feixe de luz emitido pela fonte é modulado. O sinal modulado passa através do vapor atômico presente no atomizador, e parte desta energia é absorvida pelo analito. O monocromador separa a linha analítica de outras radiações provenientes da fonte de radiação. A linha analítica isolada chega ao detector, e é convertida em sinal elétrico. O sinal modulado é amplificado por um amplificador seletivo, e finalmente registrado por um dispositivo de leitura (SILVA, 2004).

2.3 - Técnicas de pré-concentração

Em análise de metais traço, um problema comum é encontrar uma técnica analítica que seja sensível suficiente para a detecção do analito. Se não há técnica disponível no laboratório e a quantidade de amostra não é limitada, uma alternativa seria aumentar a concentração do elemento de interesse através de um procedimento de pré-concentração. Isto é obtido pela transferência do analito de uma fase de grande volume para outra de volume muito menor (*ANDERSON; CHAPMAN, 1991*). As principais modalidades de pré-concentração de íons metálicos, para detecção por FAAS, GF-AAS, HG-AAS, ICP-OES e ICP-MS, enquadram-se nos seguintes grupos: eletrodeposição, co-precipitação, precipitação, extração líquido-líquido e, a extração líquido-sólido. A preferência desta última em relação aos demais procedimentos é mostrada na revisão de (*PEREIRA, 2003*), onde 60% dos trabalhos citados (entre 1996 e 2001) referem-se a esse tipo de pré-concentração, associados as seguintes características: simplicidade, baixo custo, reduzido consumo de solventes se comparado com métodos de extração líquido-líquido, elevada frequência analítica e altos fatores de pré-concentração. Praticamente, a totalidade é efetuada usando sistemas de análise em fluxo.

A pré-concentração eletroquímica é baseada nos princípios de eletrólise. Uma corrente elétrica passa através de uma cela eletroquímica contendo um sistema de eletrodos, onde ocorre a reação química. A cela eletroquímica apresenta duas configurações básicas, dois ou três eletrodos. Na primeira há um eletrodo de trabalho, onde a reação de interesse ocorre geralmente uma reação de redução, e também um eletrodo secundário responsável pelo fornecimento de

elétrons. Na segunda configuração, a cela é composta de dois eletrodos já mencionados e outro eletrodo de referência, sendo o mais comum Ag/AgCl. A presença deste eletrodo com potencial constante permite uma eletrodeposição seletiva. As principais vantagens dos sistemas de pré-concentração eletroquímica são baseadas na obtenção de ganho de sensibilidade, simplicidade e boa seletividade do sistema de análise. Porém, estes procedimentos apresentam limitações relacionadas ao controle de pH. Este controle é necessário porque em meio ácido, os íons hidrogênio são reduzidos a moléculas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho, quando este opera como catodo (*SILVA, 2004*).

A pré-concentração por coprecipitação ou precipitação é uma técnica de separação muito antiga, usada em análise química clássica. Porém, sua importância na química analítica moderna tem diminuído devido ao desenvolvimento de métodos de separação mais versáteis e eficientes, tais como extração líquido-líquido e extração em fase sólida (SPE), que podem ser facilmente automatizados (*FANG, 1993*).

A precipitação é caracterizada pela formação de um composto pouco solúvel. O procedimento de coprecipitação é comumente aplicado se a precipitação direta não pode separar a espécie de interesse, por causa de sua concentração muito baixa na solução amostra. O processo de coprecipitação pode estar associado com a adsorção do íon metálico na superfície de um determinado precipitado, ou a incorporação deste íon na estrutura do precipitado. As substâncias inorgânicas ou orgânicas podem ser consideradas como agentes coprecipitantes. As inorgânicas são compostos coloidais como Zr(OH)_4 , Fe(OH)_3 , Bi(OH)_3 , Ga(OH)_3 , e Ni(OH)_2 , que permitem a coprecipitação do analito. Os

agentes orgânicos mais usados são aqueles que formam quelatos com a espécie metálica de interesse.

O pH é um parâmetro de grande importância nos procedimentos de precipitação e coprecipitação, pois a seletividade do precipitado, contendo o analito, é controlada pelo meio da concentração de íons H^+ na matriz aquosa. Após a etapa de pré-concentração, o precipitado é dissolvido com um volume pequeno de uma solução adequada, como ácido clorídrico, ácido nítrico, 4 - metil - 2 - pentanona e outros. Sistemas fora de linha são mais apropriados quando a coprecipitação é empregada, pois estes permitem que um volume maior de solução amostra seja manipulado. Porém, se o procedimento de precipitação é adotado, sistemas de pré-concentração em linha são mais convenientes, devido à pequena quantidade de precipitado obtido, que reduz a pressão nestes sistemas (FANG, 1993).

A pré-concentração por extração líquido-líquido compreende a distribuição do metal entre duas fases de líquidos imiscíveis. Esta técnica é utilizada para a separação e pré-concentração de espécies inorgânicas e orgânicas. Uma das fases líquidas é geralmente uma solução aquosa e a outra um solvente orgânico. A formação de um quelato é frequentemente requerida, se a extração líquido-líquido é aplicada para separar e pré-concentrar íons metálicos (PEREIRA; ARRUDA, 2003 & LAJUNEN, 1992). Na fase aquosa, o metal reage com um agente complexante ou quelante. O complexo metálico é transferido para a fase orgânica (MATOSO *et al.*, 2003). Os processos de extração líquido-líquido são classificados como convencionais e não convencionais. No primeiro caso, a extração ocorre com as duas fases em contato de dois líquidos imiscíveis. No procedimento não convencional, há duas possibilidades:

• *Extração líquido-líquido por ponto nuvem*, que consiste na separação das fases por variar a temperatura de um sistema monofásico. Diferentes surfactantes, hidrofílicos e hidrofóbicos, são empregados neste procedimento. As moléculas de surfactantes podem ser agregadas, formando estruturas micelares. Estes sistemas são capazes de associar-se com algumas espécies metálicas. A separação das fases é realizada com uma temperatura específica. Uma das fases contém um volume pequeno do surfactante em alta concentração, no qual o metal é concentrado usualmente na forma de complexo ou quelato. A outra fase possui o surfactante na concentração próxima do valor da concentração micelar crítica. Esta separação permite a obtenção de fatores de enriquecimento altos. O procedimento ponto nuvem oferece muitas vantagens quando comparado com o processo de extração líquido-líquido convencional, como baixo custo, consumo menor de reagentes não tóxicos, boa sensibilidade, etc. Além disso, reagentes quelantes podem ser utilizados, permitindo um aumento na seletividade.

• *Extração líquido-líquido por membranas líquidas*, que se baseia na formação de um filme de solvente orgânico imobilizado sobre um suporte sólido hidrofóbico. Um sistema de membrana líquida é constituído de três fases, onde uma fase orgânica, imobilizada sobre um suporte hidrofóbico, é formada entre duas fases aquosas. Teflon[®] é bastante utilizado para a construção da membrana, sendo saturado com solvente orgânico. As espécies metálicas são transportadas através da membrana (com líquido hidrofóbico em seus poros) como quelatos neutros. As características mais importantes deste procedimento são alta seletividade, bons fatores de enriquecimento e produção de resíduos não tóxicos (FANG, 1993).

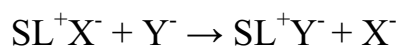
A pré-concentração por extração por fase sólida, quando aplicada à espectrometria atômica, apresenta algumas vantagens tais como simplicidade,

maior frequência analítica e fatores de enriquecimento altos. Este procedimento baseia-se na retenção de uma espécie metálica por um adsorvente adequado, e posterior dessorção do metal por um solvente orgânico ou inorgânico (*MATOSO et al., 2003*). A retenção dos íons metálicos pelo material adsorvente pode ocorrer de dois modos diferentes:

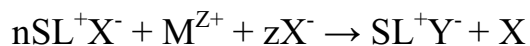
- Um agente complexante reage com a espécie metálica de interesse na solução amostra. O complexo formado é então adsorvido pelo material sólido com características de adsorção;
- O material sólido é modificado por um agente complexante adequado. O íon metálico é retido por este adsorvente quando em contato com o mesmo (*MATOSO et al., 2003*). Neste último caso, a transferência do metal presente na solução para a interface sólido-solução ocorre, principalmente, devido à formação de uma ligação química metal-molécula imobilizada. O processo de transferência do íon metálico da solução para a fase sólida pode ser representado segundo a equação abaixo:



onde L representa um ligante neutro ancorado na matriz sólida (S). A equação indica que o cátion M^{Z+} adsorvido é acompanhado pelo seu contra-íon, e isto ocorre como se a espécie neutra MX_z estivesse sendo transferida para a superfície sólida. Quando o ligante imobilizado L possui carga, o seu contra-íon pode sofrer reação de troca iônica, quando o sólido SL^+X^- for imerso em uma solução contendo o íon Y^{-1} :



Em solventes não aquosos, como os íons em solução estão normalmente associados, é possível ocorrer adsorção de ânions complexos ao invés de uma troca iônica, conforme mostra a equação a seguir (*GUSHIKEM, 1991*):



2.4 - Pré-concentração de metais em fase sólida empregando sistema FIA

Técnicas como espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis), fluorescência de raios-X, espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), em forno de grafite (G-FAAS), de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e, mais recentemente espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) tem sido utilizadas na determinação de metais traço em amostras de interesse ambiental, clínico e alimentício (*TARLEY, 2004*). Destas, a técnica FAAS se destaca pelas suas características como simplicidade de operação, seletividade e os baixos custos de aquisição e manutenção. Entretanto, devido a baixos teores do analito nas amostras, faz-se necessário executar etapas de pré-concentração a fim de viabilizar a análise pela técnica FAAS.

Técnicas de pré-concentração têm sido freqüentemente aplicadas na determinação de metais a baixas concentrações em amostras de interesse ambiental. O descarte de efluente industriais contaminados por metais tóxicos nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área (*TARLEY; ARRUDA, 2003*). Adsorção, cromatografia, coprecipitação, deposição eletrolítica, evaporação, extração, flotação, troca iônica,

etc., são bem conhecidos como métodos pré-concentradores em química analítica (RAHMAN *et al.*, 2004). Atualmente, a determinação de metal traço tem sido realizada com pré-concentração em fase sólida em técnicas de separação, visando basicamente o enriquecimento desta com as espécies metálicas e/ou eliminação das mesmas na matriz (BARBOSA *et al.*, 2007). Neste contexto, adsorventes sintéticos e naturais são frequentemente utilizados como materiais concentradores para a retenção de íons ou substância de interesse em diferentes matrizes. Dentre os sintéticos destacam-se: carvão ativado, sílica modificada (C₁₈), resinas quelatantes incluindo Chelex-100 como materiais concentradores (TARLEY; ARRUDA, 2004b). Entretanto, adsorventes naturais são muito atrativos pela grande disponibilidade, baixo custo e reduzido ou inexistente impacto ambiental. Os derivados agrícolas têm sido investigados pela capacidade de adsorver íons metálicos devido a diferentes grupos funcionais presentes nas macromoléculas, como polissacarídeos, proteínas, lignina e outros. Um importante mecanismo para o acúmulo de íons metálicos é através de interações na superfície do substrato tais como complexação ou de troca iônica. Bagaço de cana, cascas de cebola, de arroz de amendoim, milho, têm sido utilizados (TARLEY *et al.*, 2004a). Extração em fase sólida apresenta uma série de vantagens, incluindo alto fator de enriquecimento, facilidade de regeneração da fase sólida e, além disso, ele pode ser facilmente combinado com sistemas de injeção de fluxo (BARBOSA *et al.*, 2007).

A pré-concentração em linha tornou-se um procedimento muito atrativo, pois os processos de separação tradicionais são geralmente tediosos e demorados, envolvendo várias etapas analíticas, que podem resultar em perda ou contaminação da amostra, particularmente em análise de traços (FANG, 1993).

Desde a sua proposta em 1975, a análise por injeção em fluxo teve um rápido desenvolvimento, demonstrado pelo grande número de aplicações desta técnica (ZAGATTO *et al.*, 1983). Atualmente, a maioria das técnicas de separação em batelada vem sendo adaptadas a sistemas FIA. Os trabalhos pioneiros referentes ao acoplamento de sistemas de concentração em fluxo à FAAS foram realizados na década de 80 (RUZICKA; ARNDAL, 1989 & OLSEN *et al.*, 1983).

Após este período, um grande número de trabalhos utilizou uma variedade de adsorventes sintéticos a fim de melhorar o desempenho dos sistemas concentradores, tais como resinas poliméricas ou quelantes (BABU *et al.*, 2007) trocadores iônicos (YAMINI *et al.*, 2004), sílica funcionalizada (MALTEZ *et al.*, 2008), alumina (SOUZA *et al.*, 2008), espuma de poliuretano (LE MOS *et al.*, 2003).

O uso das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como material pré-concentrador para íons metálicos ainda não é descrito na literatura. Neste trabalho, sementes de *Moringa oleifera* Lam. foram utilizadas como material pré-concentrador para íons Ag(I). A proposta apresentou-se bastante promissora, considerando ser um material de fácil aquisição, baixo custo e elevado fator de pré-concentração. A metodologia proposta está de acordo com o conceito de “Química Limpa” ou “Química Verde” ou “Química Ambientalmente Segura”, uma vez que o sistema de pré-concentração em fluxo, não requer uso de complexantes na etapa de pré-concentração bem como o emprego de solventes orgânicos na etapa de eluição. Além disso, os volumes usados são pequenos, da ordem de microlitros, diminuindo assim o impacto ambiental e o desperdício de reagentes de grau analítico utilizados na análise diminuindo o custo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Instrumentação

Um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, SpectrAA-220 (Victória, Austrália), equipado com corretor de fundo de deutério e lâmpada de prata de catodo oco da Varian, foi usado para detecção de prata. Os parâmetros operacionais do espectrofotômetro são mostrados na Tabela II-01. Uma bomba peristáltica Gilson[®] Minipuls 3 (Villiers Le Bel, França) equipada com 8 canais e tubos Tygon[®] de polietileno foram utilizados no sistema FIA. A Figura II - 02 mostra o sistema FIA (a) e o sistema detecção utilizando espectrofotômetro de absorção atômica AAS-220 - Varian[®] (b).



(a)



(b)

Figura II - 02 - Sistema FIA (a) e sistema de detecção (b).

Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

Um injetor comutador de acrílico do tipo circular foi usado nas etapas de pré-concentração e eluição como mostra a Figura II- 03. Uma balança analítica – Analytical Standard – OHAUS, Modelo Ohaus (Florham Park,USA); tubos de polietileno ISMATEC (diâmetro interno 2,20 mm x diâmetro externo 3,2 mm) e

peneiras TYLER Bertel - Ind. Metalalúrgica Ltda (Caieiras-SP, Brasil) foram empregados na preparação das sementes de moringa para a confecção da coluna pré-concentradora. A trituração das sementes foi realizada com um liquidificador doméstico Black & Decker do Brasil Ltda (Uberaba, Brasil).

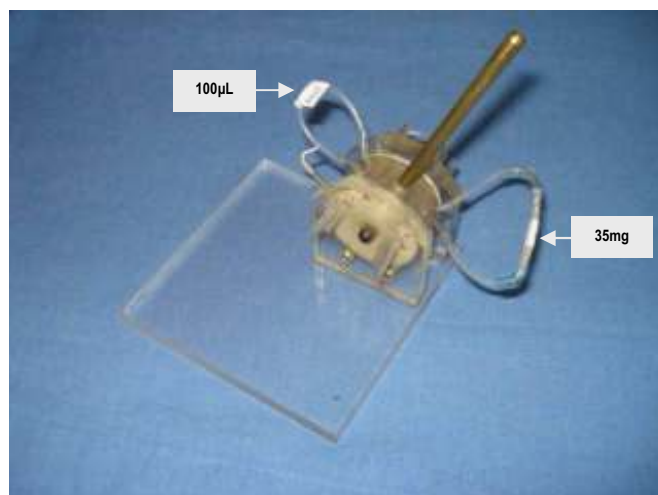


Figura II- 03 - Injetor circular usado no sistema FIA.

Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

A Tabela II - 01 mostra as condições operacionais do FAAS quando acoplado ao sistema pré-concentrador na determinação dos íons Ag(I) nas amostras.

Tabela II - 01 - Condições operacionais do FAAS para determinação de prata..

Parâmetro	Condições Operacionais
λ	328,1 nm
Largura da fenda	0,1 nm
Intensidade da lâmpada	4 mA
Tipo de chama	Ar/acetileno (oxidante)
Fluxo dos gases	13,5 L min ⁻¹ /2,0 L min ⁻¹
Medida de sinal	Altura de pico

3.2 - Padrões, reagentes e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada obtida por um sistema purificador/deionizador de água Gehaka (São Paulo, Brasil) e reagentes químicos de grau analítico. Os frascos plásticos para armazenamento das soluções e as vidrarias foram descontaminadas em banho de HNO₃ 10% v/v por 24 h. Posteriormente, o material foi lavado várias vezes com água deionizada e, em seguida, seco a temperatura ambiente.

As soluções padrão de prata foram preparadas a partir de diluições adequadas de uma solução estoque 1000 mg L⁻¹ Carlo Erba (Val de Reuil, França). A solução de ácido nítrico usado como eluente foi preparada pela diluição do ácido concentrado Nuclear (São Paulo, Brasil).

As sementes de *Moringa oleifera* Lam. utilizadas na confecção das colunas foram obtidas na cidade de Uberlândia, estado de Minas Gerais, Brasil. A amostra de água mineral utilizada foi adquirida no comércio local e a água de torneira coletada em frascos de polietileno devidamente limpos no Laboratório de Espectroscopia Aplicada do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Uberlândia, MG). A amostra de água certificada usada foi a APS-1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA).

3.3 - Procedimento

3.3.1 - Preparação da mini-coluna

No presente trabalho as sementes integrais de *Moringa oleifera* Lam.

foram trituradas em liquidificador de uso doméstico sem tratamento prévio foram passadas por um conjunto de peneiras Tyler de diferentes granulometria para a classificação das partículas. A mini-coluna foi confeccionada utilizando tubos de polietileno ISMATEC (diâmetro interno 2,20 mm e diâmetro externo 3,2 mm), utilizando diferentes tamanhos de grãos e mesma massa de adsorvente: $425\ \mu\text{m} \leq G \leq 500\ \mu\text{m}$; $500\ \mu\text{m} \leq G \leq 850\ \mu\text{m}$ e $850\ \mu\text{m} \leq G \leq 1400\ \mu\text{m}$. Quando se utiliza tamanhos de partículas inferiores a $850\ \mu\text{m}$, foi observado um entumescimento da coluna, impedindo a passagem do fluxo da solução e vazamentos nas conexões, sendo, portanto a faixa entre $850\ \mu\text{m}$ e $1400\ \mu\text{m}$ selecionada para a continuidade dos estudos. A fim de prevenir a perda do adsorvente pelos tubos do sistema em fluxo, adicionou pequenas quantidades lã de vidro nas extremidades da mini-coluna. A Figura II- 04 mostra a coluna utilizada nos testes iniciais do sistema pré-concentrador. A quantidade de sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. usada foi de aproximadamente 35,0 mg.

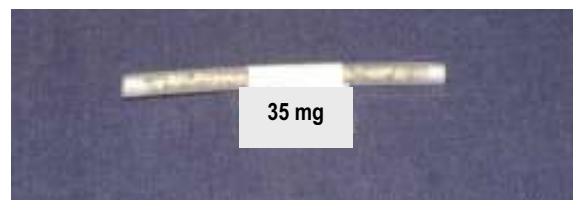


Figura II- 04 - Mini-coluna utilizada no sistema FIA.

Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

3.3.2 - Sistema pré-concentrador

Para o desenvolvimento dos sistemas de pré-concentração em fluxo, o módulo de análise foi composto de uma bomba peristáltica de oito canais Minipuls 3 - Gilson[®], tubos Tygon[®] de polietileno para efetuar o bombeamento

das soluções e um injetor proporcional feito em acrílico acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica utilizando chama ar/acetileno. O sistema FIA utilizado é mostrado na Figura II - 05 (a) e (b). Na etapa de pré-concentração, a solução amostra é bombeada através da mini-coluna a uma vazão de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ durante 4 min. Ao mesmo tempo, a solução de eluente (HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) enche a alça de eluição e a solução carregadora (água) flui através do sistema nebulizador do FAAS. Ao mudar a posição do injetor comutador para posição de eluição (Figura II-35b) o eluente é transportado até a mini-coluna através da solução carregadora, provocando o deslocamento dos íons Ag(I) adsorvidos no material. O eluato é bombeado diretamente para o FAAS. A fim de prevenir a perda do adsorvente pelos tubos do sistema em fluxo, adicionou-se lã de vidro nas extremidades da mini-coluna. É importante realçar que a eluição é realizada em sentido oposto ao da pré-concentração, para minimizar a dispersão do analito através do eluente (TARLEY, 2004). Os sinais analíticos foram registrados como altura de pico dada pela absorbância máxima.

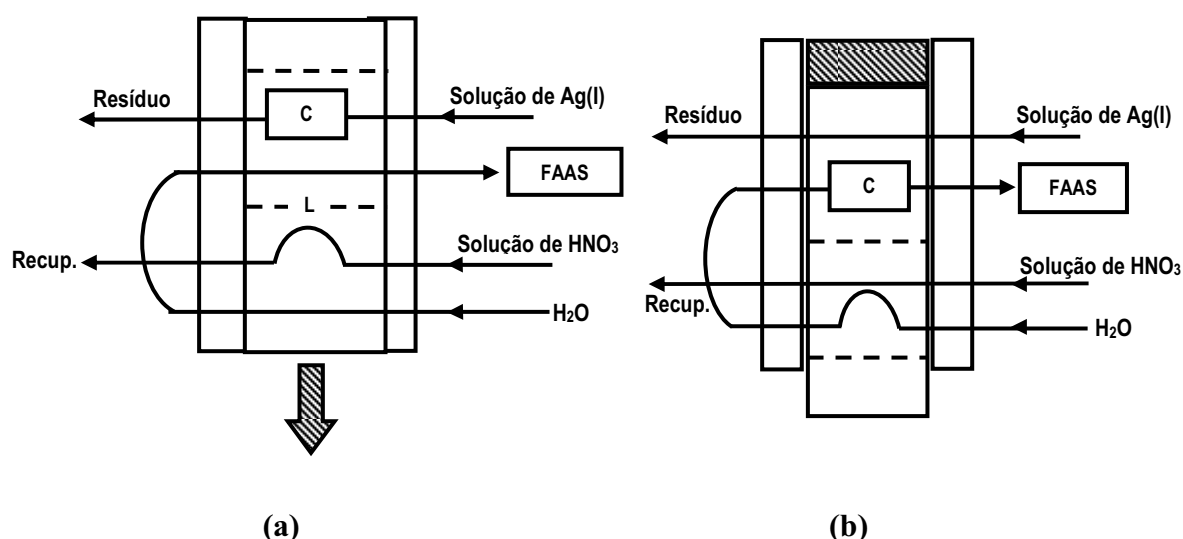


Figura II - 05 - Diagrama esquemático do sistema em fluxo das etapas de pré-concentração de Ag(I) : (a) pré-concentração e (b): eluição, C: mini-coluna empacotada com sementes trituradas de moringa; L: alça do eluente.

3.3.3 - Estudo das variáveis químicas do sistema de fluxo

Para o desenvolvimento de novos métodos analíticos, bem como no melhoramento daqueles já estabelecidos, estudam-se as variáveis que exibem um efeito significativo e podem ser ajustadas para melhorar os resultados do método.

No presente trabalho, o método de otimização utilizado é o univariado, ou seja, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em um certo nível, menos um deles. Este último é, então, variado até que se encontre a melhor resposta, passando, então, esta condição a ser fixada e novo fator sofre variação, até que todos os fatores estejam adequados para dar a melhor resposta.

Os resultados foram avaliados considerando como os parâmetros estudados influenciaram a sensibilidade e a reprodutibilidade do sinal analítico.

O estudo das variáveis envolvidas no sistema FIA e na pré-concentração de prata foi feito para as variáveis que afetam diretamente a pré-concentração e eluição da prata. A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento do sinal analítico.

3.3.3.a - Efeito da variação do tempo de pré-concentração

Para avaliar a eficiência da pré-concentração do sistema, foi realizado um estudo variando o tempo de pré-concentração da amostra na coluna. Uma mini-coluna preenchida com aproximadamente 50,0 mg do adsorvente, solução de Ag(I) 0,01mg L⁻¹, uma vazão de pré-concentração de 4,5 mL min⁻¹, concentração e volume de ácido nítrico iguais a 0,5 mol L⁻¹ e 150 µL, respectivamente foram utilizados. O tempo de pré-concentração da amostra sofreu uma variação de 2 a 12

minutos. O pH da solução de Ag(I) $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e nos demais estudos foi monitorado e mantido em 6,5 definido como ótimo em estudos anteriores.

3.3.3.b - Efeito da variação da vazão de eluição

Mantendo-se as demais variáveis constantes como citadas acima, a vazão do eluente, uma solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foi estudada na faixa de 2,5 a $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ afim de avaliar a melhor resposta analítica na faixa de interesse.

3.3.3.c - Efeito da variação da concentração do ácido

A concentração do eluente, no caso o ácido nítrico, foi estudada na faixa de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para avaliação deste parâmetro as demais variáveis se mantiveram constantes.

3.3.3.d - Efeito da variação do volume do eluente

Tubos de polietileno ISMATEC foram utilizados para confeccionar as alças, que conseqüentemente definem o volume de eluente a ser utilizado a cada injeção. Para este estudo, foram avaliados 5 tamanhos diferentes da alça de amostragem assim definidas: $50 \text{ }\mu\text{L}$, $100 \text{ }\mu\text{L}$, $150 \text{ }\mu\text{L}$, $200 \text{ }\mu\text{L}$ e $250 \text{ }\mu\text{L}$. Para a determinação do volume de cada alça, utilizou-se água para o preenchimento das mesmas. Balança de precisão para a aferição das massas e alça de comprimento conhecido

foram utilizados. O valor de densidade da água usado foi aquele tabelado sob as condições de temperatura monitorada no instante do experimento. A alça foi preenchida com água no sistema em fluxo e a massa determinada. Em seguida por analogia direta foi construída as demais alças. A Figura II- 06 mostra as alças de amostragem utilizadas no sistema de fluxo.

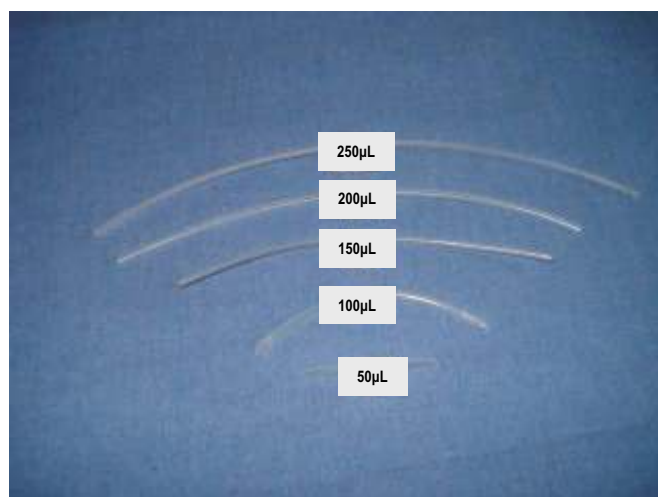


Figura II - 06 - Alças de amostragem utilizadas no sistema para a pré-concentração de Ag(I).

Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

3.3.3.e - Efeito da variação da massa do adsorvente

A mini-coluna influencia significativamente a eficiência dos sistemas de pré-concentração em linha. Portanto, o projeto ótimo de uma coluna para alcançar alta eficiência e baixo índice de consumo, depende de vários fatores que incluem volume e vazão da solução amostra, capacidade de retenção do analito pela fase sólida, tamanho das partículas e da massa do material adsorvente.

A mini-coluna foi preenchida manualmente sem intensa compactação a fim de viabilizar o trâmite do fluxo através da linha e evitar entupimento e

conseqüentes vazamentos. As massas variaram de 20,0 mg a 80,0 mg. A Figura II - 07 mostra as colunas utilizadas no sistema de fluxo.

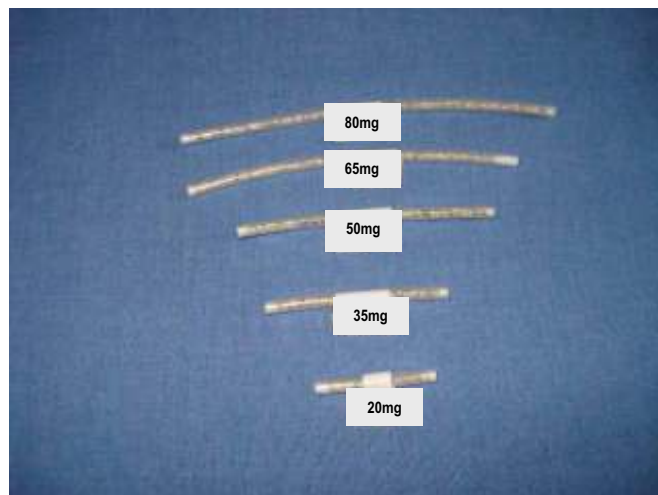


Figura II - 07 - Mini-colunas usadas no sistema de a pré-concentração de Ag(I).
Fonte: ARAÚJO, C. S. T., Uberlândia, (2008).

3.3.4 - Procedimentos para construir a curva de calibração sem pré-concentração

Para avaliar a eficiência do sistema pré-concentrador, pela determinação do fator de pré-concentração, foram construídas duas curvas de calibração, com e sem pré-concentração do analito. A curva contruída com etapas de pré-concentração foi obtida, utilizando as variáveis otimizadas do sistema de pré-concentração em linha. Para a construção da curva de calibração sem pré-concentração, utilizou-se o sistema em fluxo, porém a mini-coluna foi substituída por um alça de amostragem vazia de polietileno com diâmetro e comprimento semelhantes à coluna empacotada acoplada ao injetor. A finalidade deste

procedimento foi a de reproduzir e aproximar ao máximo as condições trabalhadas na etapa de concentração atribuindo o valor encontrado para o fator de pré-concentração apenas ao sistema pré-concentrador. A solução em linha era injetada diretamente no sistema nebulizador-queimador do FAAS. Todos os sinais foram registrados como altura de pico dada pela absorbância máxima e os sinais coletados em triplicata.

3.3.5 - Avaliação do desempenho analítico

Neste item são descritos os testes de homogeneidade e estabilidade do adsorvente usado na metodologia proposta, assim como a avaliação da faixa linear, seletividade, precisão, exatidão, fatores de pré-concentração, limites de detecção e de quantificação.

3.3.5.a - Homogeneidade e estabilidade das sementes de moringa

Nos testes de homogeneidade cinco diferentes colunas foram montadas com o adsorvente utilizando tamanho de partículas com faixa granulometria entre $850 \mu\text{m} \leq G \leq 1400 \mu\text{m}$, aquela selecionada como ótima para o uso no sistema pré-concentrador e massa de semente triturada, 35,0 mg. Em cada coluna foram efetuados cinco ciclos de pré-concentração/eluição. O desvio padrão relativo (%DPR) entre as medidas de cada grupo de cinco colunas foi empregado como indicativo da homogeneidade.

Em relação à estabilidade, uma mesma coluna recheada com 35,0 mg de sementes trituradas de moringa com a granulometria supracitada, foi submetida a 120 sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição, respectivamente.

3.3.5.b – Faixa linear, cálculo dos fatores de pré-concentração, limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e precisão

A faixa linear da proposta desenvolvida foi avaliada no intervalo de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ag(I).

O fator de pré-concentração foi estimado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem pré-concentração (*FERREIRA et al., 2003*), sendo esta última construída pela injeção da solução através do sistema de fluxo em linha, apenas substituindo a mini-coluna de pré-concentração por uma alça vazia idêntica à anterior de mesmo tamanho e diâmetro.

A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade após 10 sucessivas análises de soluções de Ag(I) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que os LD e LQ foram estimados através das medidas de branco ($n = 10$), conforme descrito na literatura (*ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987*).

3.3.5.c - Testes de exatidão

A exatidão do método proposto para a Ag(I) foi verificada a partir da análise das amostras de águas mineral e da torneira fortificadas com solução padrão de Ag(I) e também pela análise do padrão certificado de água APS 1071.

Este material foi diluído à concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ tendo o pH ajustado para 6,5 atendendo as condições ótimas, com solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e submetidos a ciclos de pré-concentração/eluição para posterior determinação da concentração do analito de interesse a fim de realizar a comparação direta com o valor e desvios sugeridos pelo fabricante. Em todas as etapas do procedimento utilizaram-se vidrarias devidamente calibradas.

3.3.5.d - Testes de seletividade

A influência de outros íons que poderiam ser adsorvidos na mini-coluna foi investigada com a finalidade de identificar interferências em potencial. A seleção dos íons concomitantes a serem analisados foi realizada com base no rótulo das amostras de água mineral das marcas Bioleve e Gole e na avaliação de alguns metais pesados configurarem relevância ambiental. A solução contendo o íon metálico de interesse foi preparado a uma concentração de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. Foram preparadas soluções utilizando proporções analito:concomitante de 1:50 e 1:500 para os metais pesados: Pb(II); Cu(II); Cr(III) e Cd(II) e de 1:10000 para os demais íons: Ca(II); Mg(II) e K(I). As análises foram realizadas em triplicata, usando as variáveis otimizadas do sistema em fluxo: tempo = 4 min; $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Vazão}_{\text{pré-conc.}} = 5,5 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{\text{el.}} = 100 \mu\text{L}$ e $\text{massa}_{\text{ads.}} = 35 \text{ mg}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Estudo das variáveis químicas do sistema de fluxo

Para o desenvolvimento do método proposto foi considerado inicialmente, como referência o trabalho de *TARLEY*, (2004), dada a semelhança quanto à origem do material adsorvente. No referido estudo, o autor investigou as potencialidades de materiais lignocelulósicos: casca de arroz e esponja vegetal, em atuarem como possíveis concentradores de Cd(II) e Pb(II) tendo a FAAS como técnica de quantificação. Os resultados obtidos sinalizaram para a existência de um vasto campo de pesquisa com respeito à ampliação de novos materiais naturais em propostas analíticas de concentração de metais para a melhoria de detectabilidade da FAAS. Neste aspecto, os materiais lignocelulósicos se enquadram como adsorventes alternativos em potencial, pois são resíduos agroindustriais, portanto de fácil aquisição, baixo custo e possuem propriedades adsorptivas de espécies metálicas já comprovadas (*TARLEY*, 2004). Assim, no desenvolvimento desta metodologia, o ácido nítrico (eluente), bem como a sua faixa de concentração e a massa do adsorvente utilizada no trabalho supracitado, foram adotados como referência, dada a semelhança na origem e propriedades do material pré-concentrador.

4.1.1 - Efeito da variação do tempo de pré-concentração

Foram estudados os tempos de pré-concentração de 2 a 12 minutos. De acordo com a Figura II – 08, pode ser observado que houve aumento do sinal

analítico com o aumento do tempo de pré-concentração do analito, provavelmente ao aumento da concentração de íons Ag(I) no adsorvente. Entretanto, o tempo de 4 minutos foi escolhido para ser trabalhado tendo em vista a presença do sinal evidente e por considerar que tempos de pré-concentração superiores a 4 minutos diminuem a frequência analítica limitando a técnica. Além disso, aumenta significativamente o consumo de reagentes onerando o procedimento e sugerindo impactos ambientais.

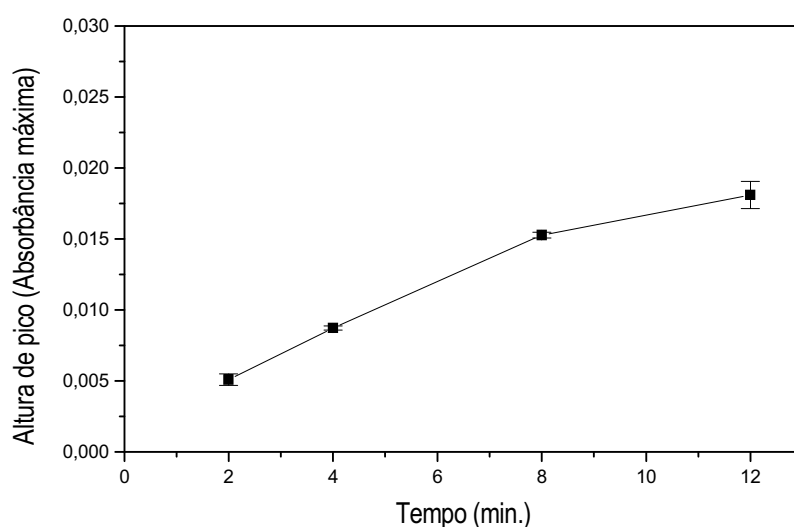


Figura II - 08 - Efeito da variação do tempo de pré-concentração no sistema. $m_c = 50,0$ mg; $[Ag(I)] = 0,01$ mg L⁻¹; $[HNO_3] = 0,5$ mol L⁻¹; $V_{el.} = 150$ µL; $Vazão_{pré-conc.} = 4,5$ mL min⁻¹.

4.1.2 - Efeito da variação da vazão de eluição

No processo de eluição, o analito é extraído da fase sólida pela passagem de um eluente apropriado pela mini-coluna. A solução resultante, contendo o analito e o eluente, denominada de eluato, é deslocada até o detector, onde o sinal analítico é monitorado em linha. Eluentes fracos, que requerem períodos longos

de equilíbrio, não são recomendados nos sistemas pré-concentração em linha, pois estes procedimentos semi ou automatizados requerem um tempo de análise curto. Uma propriedade muito importante do eluente é não atacar o material adsorvente, que deverá manter as suas características de sorção inalteradas após, pelo menos, centenas de eluições. Ácidos e bases muito concentrados podem ser eluentes efetivos, sem danificar o material extrator. Porém, eles podem causar problemas em alguns detectores, como, por exemplo, corrosões no sistema de nebulização de um espectrômetro de absorção atômica com chama. Este efeito já é bem conhecido na técnica de FAAS (FANG, 1993).

No presente trabalho foram estudadas as vazões no intervalo de 2,5 a 6,5 mL min⁻¹, utilizando uma solução de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹. A vazão do sistema FIA é uma importante variável a ser estudada, pois está diretamente relacionada com o sinal e a frequência analítica. Em vazões muito baixas o sinal analítico tende a ser baixo devido a dispersão (diluição) do analito até o detector e a frequência analítica também diminui já que o tempo de limpeza do sistema é maior. Quando se faz o uso de valores de vazões maiores tem-se um ganho na frequência e também no sinal analítico já que diminui o efeito de diluição e também o tempo de limpeza. Entretanto, quando se faz o uso de sistemas em que ocorre uma dessorção como é o caso do sistema utilizado é preciso ter cuidado, pois o uso de vazões muito altas pode comprometer o sinal analítico uma vez que é necessário que o eluente tenha um tempo de contato suficiente para que a dessorção se processe de forma eficiente.

Este fato pode ser observado na Figura II - 09, em que a vazão de 5,5 mL min⁻¹ apresentou um sinal analítico maior que a vazão 6,0 mL min⁻¹, sendo, portanto essa vazão escolhida para ser utilizado no sistema.

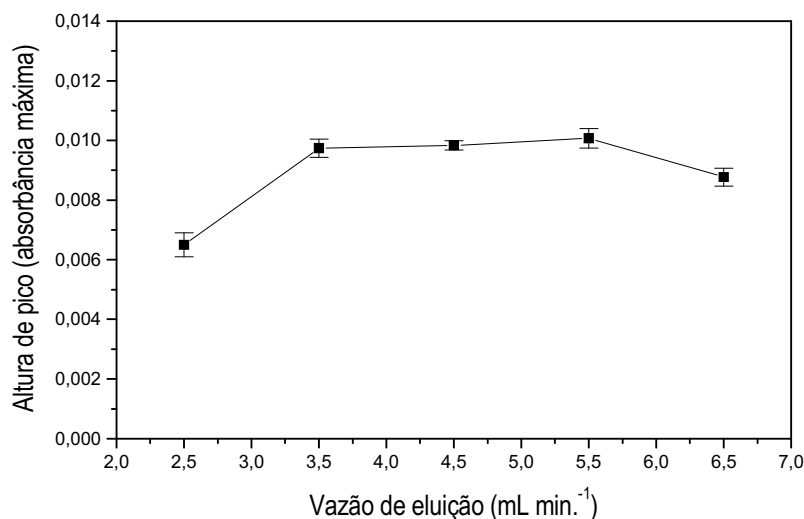


Figura II - 09 - Efeito da variação da vazão de pré-concentração no sistema. $m_c = 50,0$ mg; $[Ag(I)] = 0,01$ mg L⁻¹; $[HNO_3] = 0,5$ mol L⁻¹; $V_{el.} = 150$ µL; $t = 4$ min..

4.1.3 – Efeito da variação da concentração do eluente

A concentração do eluente HNO₃ foi avaliada na faixa de 0,25 mol L⁻¹ a 2,0 mol L⁻¹. Como pode ser observado pela Figura II - 10 o sinal máximo de Ag(I) ocorreu na concentração de 0,5 mol L⁻¹ e a partir dessa concentração não houve uma variação significativa do sinal analítico descartando a necessidade do uso de valores de concentrações maiores; portanto, esta foi a concentração selecionada. Além disso, evita o uso desnecessário de reagente de grau analítico e o descarte de substâncias, tornando o procedimento ambientalmente mais seguro, além da possibilidade de diminuir o tempo de vida útil da coluna. Nenhum outro ácido foi avaliado uma vez que este atende as necessidades a que se propõe e é de fácil aquisição.

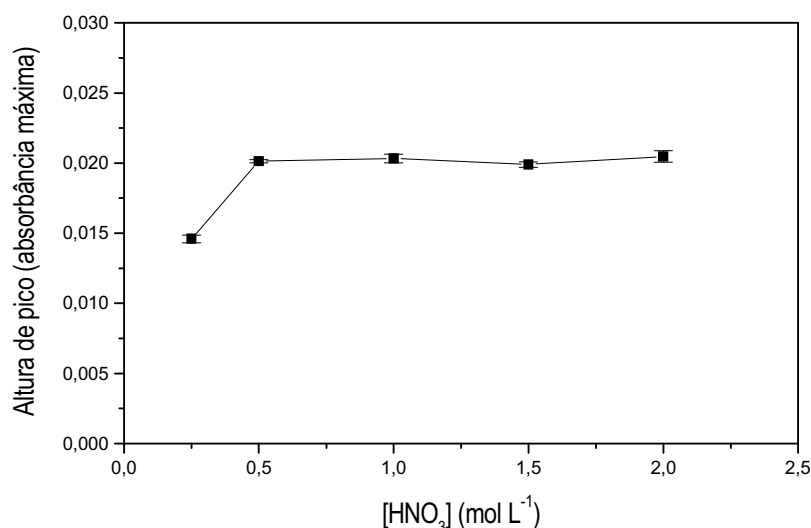


Figura II - 10 - Efeito da variação da concentração do eluente. $m_c = 50,0$ mg; $[Ag(I)] = 0,01$ mg L⁻¹; $t = 4$ min.; $V_{el.} = 150$ μ L; $Vazão_{pré-conc.} = 5,5$ mL min⁻¹.

4.1.4 - Efeito da variação do volume do eluente

Para este estudo foram avaliados 5 tamanhos diferentes da alça de eluição comportando os volumes 50 μ L, 100 μ L, 150 μ L, 200 μ L e 250 μ L. A Figura II - 11 indica que considerando as demais variáveis anteriormente definidas, à medida que aumenta o tamanho da alça, observa-se uma brusca queda no sinal analítico, possivelmente pela dispersão do analito na linha do nebulizador.

Desta forma a alça, de 100 μ L foi selecionada como ótima por apresentar boa resposta analítica, indicando que este volume de eluente é suficiente para promover a dessorção do metal de interesse, além de se adequar perfeitamente às dimensões do injetor. A alça menor de 50 μ L, não se ajusta ao sistema, sofrendo tensão ao se adaptar às dimensões das placas de acrílico que constituem o injetor circular.

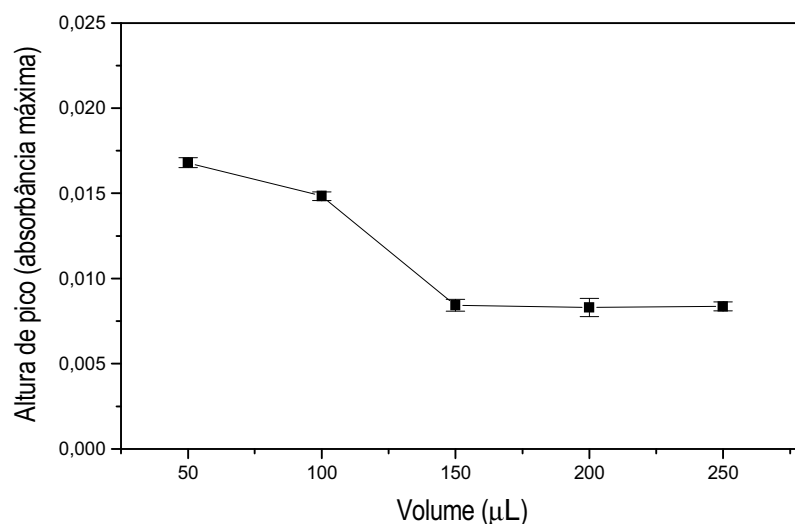


Figura II - 11 - Efeito da variação do volume do eluente. $m_c = 50,0$ mg; $t = 4$ min.; $[Ag(I)] = 0,01$ mg L⁻¹; $[HNO_3] = 0,5$ mol L⁻¹ e $Vazão_{pré-conc} = 5,5$ mL min⁻¹.

4.1.5 - Estudo da variação da massa do adsorvente

A influência da variação da massa de sementes trituradas de *Moringa oleífera* Lam. na confecção da mini-coluna foi estudada no intervalo de 20,0 a 80,0 mg a um incremento de 15 unidades. Como mostra a Figura II - 12, valores de massa de até 50,0 mg praticamente não influem na eficiência do sistema de pré-concentração, mantendo praticamente constante os valores dos sinais analíticos obtidos. Para valores de massas superiores a 35 mg, observa-se um decréscimo na resposta analítica. Possivelmente a diminuição do sinal é devido ao fato de a coluna apresentar uma dimensão extensa (comprimento maior), tornando mais difícil a eluição do eluente, e conseqüentemente a dessorção dos íons Ag(I), sobremaneira considerando o pequeno volume de eluente usado. Deduz-se que boa parte dos íons metálicos de interesse não são conduzidos ao detector ficando retidos ao longo da coluna.

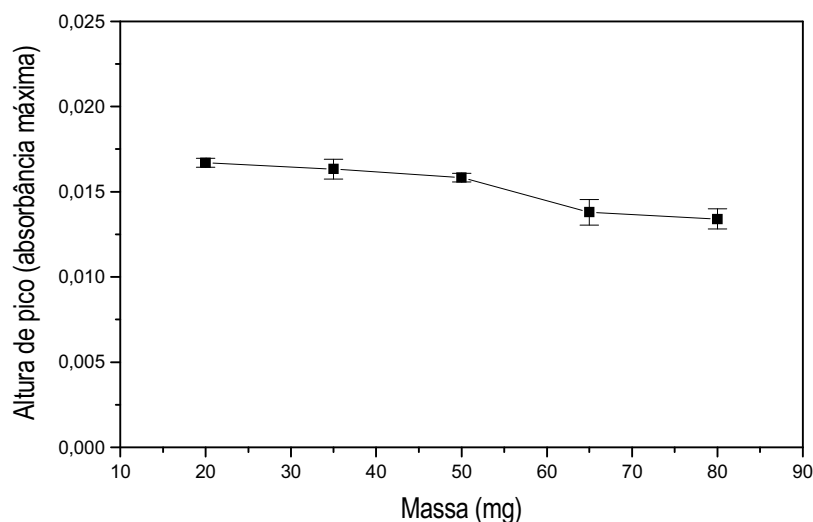


Figura II - 12 - Efeito da variação da massa do adsorvente na mini-coluna. $t = 4$ min.; $[Ag(I)] = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$; $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $V_{\text{azão}_{\text{pré-conc}}} = 5,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $V_{\text{el.}} = 100 \text{ }\mu\text{L}$.

4.2 - Desempenho analítico do método

4.2.1 - Homogeneidade e estabilidade

O teste de homogeneidade da coluna pré-concentradora foi realizado com o objetivo de avaliar a precisão em termos da repetibilidade entre as diferentes alíquotas de sementes trituradas do adsorvente, extraídas de um mesmo lote. Este estudo torna-se relevante uma vez que as sementes trituradas apresentavam uma ampla faixa granulométrica entre $850 \text{ }\mu\text{m}$ e $1400 \text{ }\mu\text{m}$. Os resultados apresentados na Tabela II - 02 mostram que os sinais analíticos médios obtidos entre as diferentes colunas não apresentam diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (teste t). Portanto estes resultados apontam para a conclusão de que a heterogeneidade das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam., não influencia a concentração ou eluição do analito. Deve-se ainda ressaltar que as

pequenas diferenças de sinal são contornadas se uma mesma coluna for empregada em todas as etapas.

Tabela II - 02 - Resultados dos testes de homogeneidade da coluna empacotada com sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam.

Coluna	Altura de pico (absorb. máxima)				Média ¹	DPR (%)
1	0,0062	0,0055	0,0057	0,0060	0,0059 ^a	5,08
2	0,0067	0,0064	0,0067	0,0061	0,0065 ^a	4,66
3	0,0065	0,0059	0,0062	0,0058	0,0061 ^a	4,92
4	0,0060	0,0063	0,0058	0,0064	0,0062 ^a	4,84
5	0,0061	0,0062	0,0058	0,0064	0,0061 ^a	4,92

¹Média seguida pelas mesmas letras (a) indicam que não há diferença significativa entre os valores de acordo com o teste *t* com 95% de confiança. Sinais analíticos obtidos a partir de uma solução de Ag(I) 10 µg L⁻¹.

O teste de estabilidade está representado na Figura II - 13. Estes resultados indicam que as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. exibem boa estabilidade frente a sucessivos ciclos pré-concentração/eluição (100µL de HNO₃ mol L⁻¹). Estes resultados são um indicativo de que os sítios adsorptivos permanecem inalterados nas condições especificadas de acidez e no número de injeções avaliadas. No tocante ao tempo de pré-concentração de 2 minutos adotados, para a execução do referido teste, deve-se ressaltar que este tempo foi utilizado em detrimento ao tempo de 4 minutos com base no fato de que a estabilidade depende das condições de eluição como o volume e a concentração do eluente e não do tempo de pré-concentração. Sendo assim, massa de Ag(I) pré-concentrada em 2 minutos é suficiente para acompanhar possíveis decaimentos do sinal analítico devido à inativação dos sítios adsorptivos e propicia a agilização do ensaio.

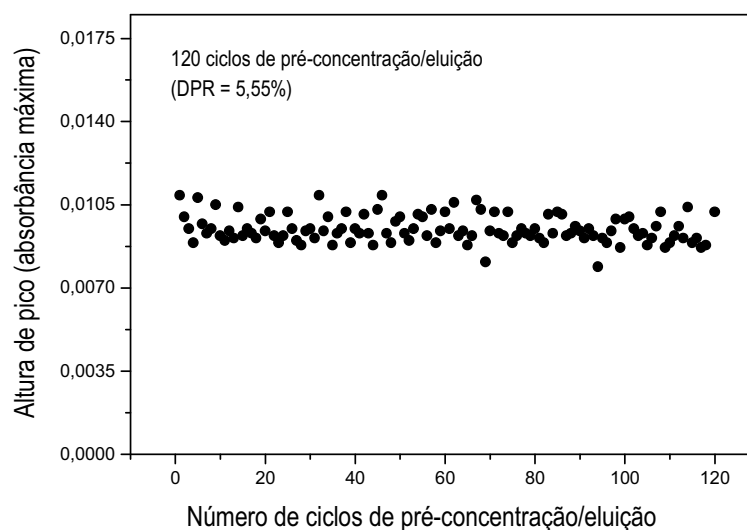


Figura II - 13 - Estabilidade das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. frente a 120 ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ag(I).

4.2.2 - Faixa linear, cálculo dos fatores de pré-concentração, limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e precisão

A faixa linear da metodologia proposta para a determinação de Ag(I) utilizando sementes de *Moringa oleifera* Lam. foi avaliada no intervalo de concentração entre 5 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ conforme indicado na Figura II-14.

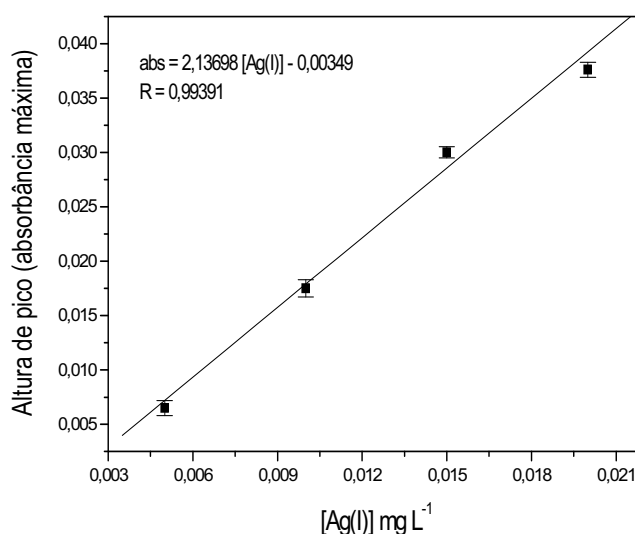


Figura II - 14 – Curva de calibração para a determinação de Ag(I) utilizando sementes de *Moringa oleifera* Lam.

Valores de concentrações acima de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ não foram avaliadas. Entretanto, a faixa estudada é bastante adequada no que tange ao desenvolvimento do método destinado à análise de amostras contendo baixas concentrações de íons Ag(I) . O fator de pré-concentração foi calculado pela razão entre o coeficiente angular da curva de calibração com e sem a etapa de pré-concentração (FERREIRA *et al.*, 2003 & TARLEY *et al.*, 2004a). As curvas obtidas foram: $\text{abs} = 2,13698[\text{Ag(I)}] - 0,00349$ ($R = 0,99391$), na faixa de 5 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{abs} = 0,06124[\text{Ag(I)}] - 0,00159$ ($R = 0,99454$) no intervalo de 0,02 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, conforme as Figuras II-15a e II-15b. O valor obtido para o fator de pré-concentração através do quociente $(2,13698)/0,06124$ foi de 34,89; aproximadamente 35. Como citado anteriormente, a curva sem a etapa de pré-concentração foi construída com a chegada do analito no queimador através do sistema FIA, utilizando o mesmo injetor proporcional do sistema, apenas substituindo a mini-coluna por uma alça com volume idêntico ao empregado na etapa de eluição. Este procedimento teve a finalidade de reproduzir ao máximo as condições trabalhadas na etapa de concentração e atribuir o valor encontrado para o fator de pré-concentração apenas ao sistema pré-concentrador. Porém para efeito de avaliar o sistema pré-concentrador proposto, também foi realizado o cálculo do fator de pré-concentração com sinais obtidos em leitura pontual direta da curva sem a etapa de pré-concentração sendo que o valor obtido foi de 35,66 aproximadamente 35. O resultado deste teste é um indicativo de que possivelmente todos os íons Ag(I) retidos na mini-coluna foram removidos e detectados no sistema e os efeitos de dispersão praticamente desprezíveis.

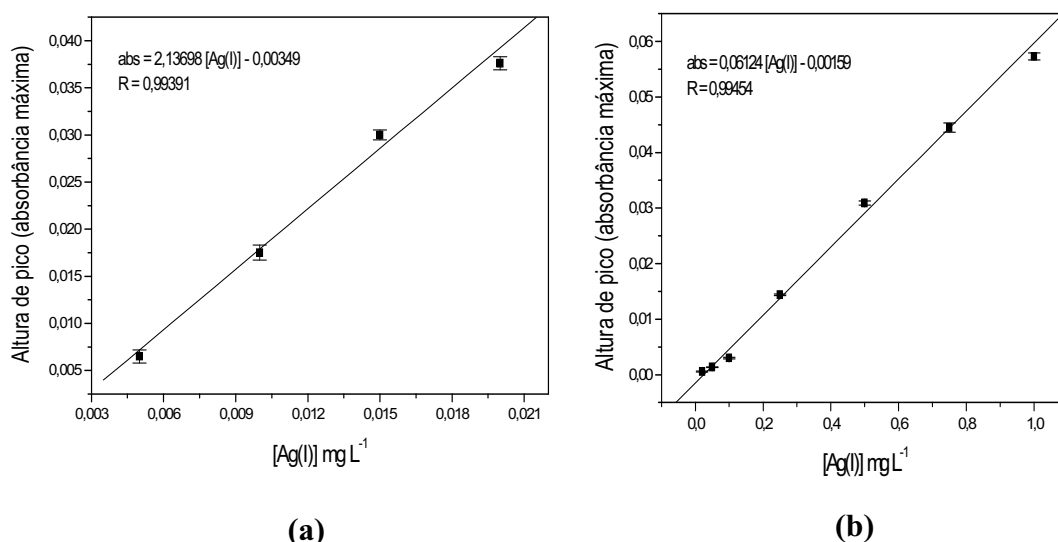


Figura II - 15 - Curvas de calibração de Ag(I) com etapa de pré-concentração **(a)** e sem a etapa de pré-concentração **(b)**.

O desempenho analítico do método proposto foi avaliado nas condições otimizadas: $t_{\text{pré-conc.}} = 4 \text{ min.}$; $\text{Massa}_{\text{col.}} = 35 \text{ mg}$; $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Vazão}_{\text{pré-conc.}} = 5,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $V_{\text{el.}} = 100 \text{ }\mu\text{L}$. As equações das retas mostradas na Figura II-15 permitem, mediante leituras sucessivas de branco calcular os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método proposto. Estes parâmetros são relevantes para avaliar o desempenho de um método analítico para a determinação de espécies químicas a baixas concentrações. O limite de detecção definido como a menor quantidade do analito que um método pode detectar, foi calculado como 3 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. Foi determinado como 10 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, de acordo com a IUPAC (*ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987*). Um coeficiente de correlação satisfatório foi obtido (0,99391) pelos sinais analíticos experimentalmente

observados na faixa de 5 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Quando comparado com o limite de quantificação do FAAS convencional para o analito de interesse (0,2 mg L^{-1}), é observado aumento significativo na sensibilidade desta técnica após o acoplamento dos sistema pré-concentrador contendo o adsorvente natural, no caso as sementes trituradas de *Moringa oleifera*.

A precisão do método foi avaliada após 10 determinações consecutivas para a solução de Ag(I) em solução 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, expressando o resultado em termos de desvio padrão relativo. O valor encontrado de DPR (3,8%), portanto menor que 7%, indica adequada precisão para a metodologia desenvolvida para a determinação de Ag(I) (SILVA, 2004).

Comparados aos sistemas em batelada (Tabela II- 04), os métodos de concentração em sistemas de análise em fluxo permitem reduzir consideravelmente os volumes de amostragem. Entretanto, esta análise não deve ser considerada isoladamente para inferir que os sistemas de pré-concentração em fluxo são mais vantajosos, pois em casos onde a quantidade de amostras não é um problema analítico, os sistemas em batelada podem exibir fatores de concentração elevados (TARLEY, 2004).

Deste modo a eficiência de pré-concentração é definida, como o produto do fator de pré-concentração pela frequência do número de amostras analisadas por minuto (TARLEY *et al.*, 2004a).

Um sistema pode exibir alto fator de pré-concentração, mas exigir um longo tempo de pré-concentração com duração de minutos ou horas para concluir esta etapa, consumindo excessivo volume de amostra. Neste contexto, o índice de consumo e a eficiência de pré-concentração são parâmetros relevantes no que tange à avaliação da eficiência do sistema pré-concentrador. O índice de consumo

define o volume da amostra, em mililitros necessário para obter uma unidade do fator de pré-concentração, sendo, portanto expresso pela razão entre o volume da amostra pré-concentrada e o fator de pré-concentração. Para este trabalho o índice de consumo encontrado foi de 0,63 mL. A eficiência de concentração é definida, como o produto do fator de concentração pela frequência do número de amostras analisadas por minuto (TARLEY, 2004). O valor obtido mostra o fator de pré-concentração encontrado pelo sistema em um minuto. Para o método proposto a etapa de concentração consome 4 minutos e a de eluição 10 segundos, a frequência de amostras analisadas por hora torna-se 14,4, enquanto que em um minuto tem-se 0,23. Com base nestes resultados o valor da eficiência de pré-concentração em um minuto encontrado foi de 8,19. A Tabela II-03 mostra as figuras de mérito do sistema de pré-concentração de íons Ag(I) pela metodologia proposta.

Tabela II - 03 - Figuras de mérito do método de pré-concentração de Ag(I)

Parâmetro	Valor obtido
Equação da curva	Abs = 2,13698 [Ag(I)] - 0,00349
Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 - 20
Coeficiente de correlação	0,99391
Fator de pré-concentração *	35
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,22
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,73
DPR(%) de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (n = 7)	3,8
Índice de consumo (mL)	0,63
Eficiência de concentração (min.)	8,19

* razão entre o coeficiente angular da curva com e sem a etapa de pré-concentração

Apesar dos adsorventes naturais apresentarem potencialidades em atuarem como extratores sólidos são reduzidos o número de aplicações destes materiais em sistemas de pré-concentração acoplados a técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (TARLEY, 2004). Dentre os adsorventes naturais apenas os biossorventes vem sendo empregados com esta finalidade (MADRID; CAMARA, 1997). Estudos de pré-concentração de íons Ag(I) em que pese o uso da *Moringa oleifera* Lam. como material adsorvente e a FAAS como técnica de detecção, ainda não foram reportados na literatura. Neste contexto, a grande maioria das publicações relacionadas à pré-concentração de íons Ag(I) diz respeito a processo biossortivo caracterizado pela retenção das espécies iônicas por resinas quelantes e sílica modificada. A Tabela II-04 mostra alguns métodos desenvolvidos para a concentração de Ag(I) utilizando outros adsorventes.

Tabela II - 04 - Adsorventes empregados na concentração de Ag(I).

Adsorventes	Método			
	utilizado na concentração	Metais	Detecção	Ref. ^a
SGM- Amidinotioreido	FIA em linha	Ag, Au, Pt	FAAS	GOSWAMI & SINGH, 2002
SGM- 3-aminopropiltriethoxysilano	Batelada/ coluna	V, Mn, Ag, Pb	GF AAS	EKINCI & KOKLU, 2000
SGM- 2-mercaptopbenzotiazol	FIA em linha	Ag	FAAS	PU et al., 1998
SGM- 1,10-fenantrolina	Batelada	Fe, Cu, Ag	UV-VIS	ZAPOROZHE TS et al., 1998
SGM- DMABR-SG ^b	Batelada/ Coluna	Ag, Au, Pd	AAS	TERADA et al., 1980
SGM- ATuSG-amidinothioureido	FIA em linha	Ag, Au, Pd	FAAS	ZHANG et al., 2002
Alumina-diethyldithiocarbamate (DDTC)	FIA em linha	Ag	FAAS	DADFARNIA et al., 2004

SGM: Sílica gel modificada; ^aReferência; ^bp-dimetilaminobenzilidenorodanina

4.2.3 - Testes de seletividade

A influência de outros íons deve ser investigada durante o desenvolvimento de um método analítico com a finalidade de identificar interferências em potencial e avaliar a viabilidade e aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras. Para tanto, foram escolhidos dois grupos de possíveis

interferentes: o primeiro constituído pelos metais pesados Pb(II), Cu(II), Cr(III) e Cd(II) cujos níveis máximos permitidos pela Resol. CONAMA 357, 17/03/05 estabelecidos para águas de classe I são: $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $9 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente; e o segundo pelos elementos Ca(II), Mg(II) e K(I) por estarem presentes em águas tratadas e mineral próprias para o consumo humano. A concentração de Ag(I) na solução individual usada como referencial de variação do sinal bem como nas soluções com a presença dos possíveis interferentes era de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Para cada grupo as soluções foram preparadas com dois níveis de proporções distintas, a saber: 1:50 e 1:500 para o primeiro grupo e 1:10000 para o segundo grupo. As análises foram realizadas em triplicata, utilizando as variáveis otimizadas do sistema de fluxo e os sinais registrados como altura de pico. Os resultados obtidos dos sinais analíticos de Ag(I) em sementes de moringa na presença dos íons supracitados são apresentados na Tabela II-05.

Tabela II - 05 - Efeito dos interferentes sobre o sinal analítico de Ag(I).

Analito:Interferentes	Proporção	
	Ag(I) : interferente	FI
Ag(I): Pb(II), Cu(II), Cr(III), Cd(II)	1:50	0,25
Ag(I): Pb(II), Cu(II), Cr(III), Cd(II)	1:500	0,43
Ag(I): Ca(II), Mg(II), K(I)	1:10000	0,28

Ao avaliar uma metodologia, se faz necessário estudar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Este procedimento fornece informações de

como a presença destes íons podem provocar alterações na resposta analítica e consequentemente obter resultados aquém do esperado. Com base nas características das amostras a serem tratados, os possíveis interferentes a serem analisados foram divididos em dois grupos, ambos em altas proporções analito:interferente, a fim de simular uma condição extrema. O primeiro contemplando alguns metais pesados e o segundo, metais alcalinos presentes em tais amostras

A Tabela II-05 mostra os valores de FI obtidos durante a avaliação da possível interferência dos íons propostos. Considerando a elevada proporção da concentração analito:interferente nos ensaios realizados, os resultados obtidos são considerados satisfatórios no método proposto para os tipos de amostras a que se propõe, onde estas espécies apresentam em níveis muito baixos de concentrações, principalmente no caso dos metais tóxicos. Entretanto, casos de depreciação dos sinais podem ainda ser atribuídos tanto à natureza do adsorvente quanto a fenômenos específicos da técnica FAAS (*PEREIRA; ARRUDA, 2003*). No primeiro caso, a redução do sinal de Ag(I) pode ser atribuída à competição de outros cátions pelos sítios adsorptivos, uma vez que a interação das espécies metálicas na superfície do adsorvente se dá basicamente por troca iônica ou complexação, cujos fenômenos principalmente em materiais lignocelulósicos, ocorrem em pH próximo de 7,0 onde outras espécies também são (*PRASAD; FREITAS, 2000*). A segunda possibilidade para a diminuição das respostas fundamenta-se na complexidade das etapas existentes em uma via de atomização, uma vez que a prata adsorvida na coluna é conduzida ao sistema nebulizador/queimador juntamente com os demais íons em estudo, havendo a

possibilidade de formação de novos compostos termicamente estáveis que acarretam a diminuição da resposta analítica.

Por outro lado, é importante notificar embora pouco comum, a presença de íons interferentes pode também provocar interferências positivas no sinal analítico, provocando acréscimos nos valores de sinais devido a numerosas reações de dissociação e associação responsáveis pela atomização do analito (SKOOG *et al.*, 2002).

4.2.4 - Testes de exatidão

As tabelas II-07 e II-08 mostram os resultados dos testes de exatidão para a metodologia de determinação de Ag(I) em amostras de águas fortificadas com Ag(I) e em amostra certificada de águas APS 1071. Os resultados indicam que houve igualdade estatística ao nível de 95% de probabilidade (teste *t*) nos resultados obtidos na determinação da concentração do metal de interesse nas amostras de água mineral e de torneira, bem como na amostra do material certificado aplicando a metodologia desenvolvida, quando nesta última, comparados aos dados fornecidos pelo fabricante. As amostras analisadas para os testes de exatidão do método desenvolvido para a concentração de íons Ag(I) em sistemas de fluxo foram: água mineral das marcas *Bioleve* e *Gole*, adquiridas no comércio local e água de *Torneira* coletada no laboratório de pesquisa de Grupo de Espectroscopia Aplicada da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil. Todas foram fortificadas com íons Ag(I). A Figura II - 16 mostra a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de Ag(I) nas

amostras de água mineral *Bioleve* e *Golé* e de *Torneira* com concentrações de Ag(I) variando até $20 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras bem como o material certificado foram analisados em triplicata. Os resultados sinalizam que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, pois a recuperação do analito, no sistema de pré-concentração em fluxo, apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (BIANCHIN *et al.*, 2008).

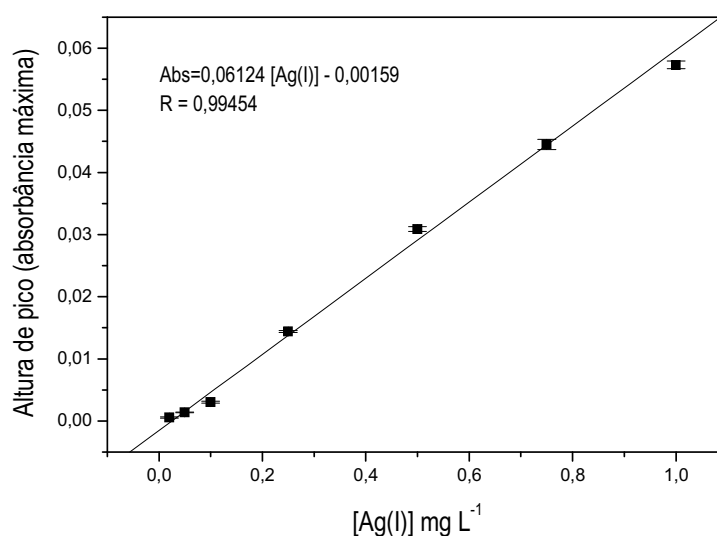


Figura II - 16 - Curva de calibração usada na determinação de Ag(I) em amostras fortificadas utilizando sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam.

Durante o estudo do efeito de matriz, com base nos dados obtidos dos valores de FI, um efeito pronunciado dos concomitantes na determinação de Ag(I) nas amostras apresentados na Tabela II-05, foi observado. O fato pode ser atribuído ao elevado valor da razão entre as concentrações destas espécies na solução sintética e pelos valores correspondentes nas amostras. A Tabela II-06 mostra a composição nominal das amostras.

Tabela II-06 - Composição nominal das amostras de água mineral *Golé* e *Bioleve*.

Amostras	Concentração de cátions e ânions (mg L ⁻¹)									
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
<i>Gole</i>	0,38	0,22	0,31	0,17	NE	NE	0,07	0,02	0,20	2,98
<i>Bioleve</i>	0,12	7,10	3,21	1,53	0,05	0,04	1,04	0,02	3,30	78,46

NE = não especificado.

Os resultados dos testes de exatidão para a metodologia de determinação de Ag(I) em amostras de águas fortificadas com Ag(I) e em amostra certificada de águas APS 1071, são apresentados ns tabelas II - 16 e II – 17.

Tabela II - 07- Resultados dos testes de exatidão da metodologia de determinação de Ag(I) empregando amostras fortificadas.

Amostras	Ag(I) adicionada (µg L ⁻¹)	Valor obtido	(%) Recup.
		Ag(I) (µg L ⁻¹) FIA-FAAS	
Água Mineral (<i>Bioleve</i>)	-	1,3 ± 0,07	-
	5	6,4 ± 0,25	101
	15	15,4 ± 0,36	94
Água Mineral (<i>Golé</i>)	-	0,2 ± 0,04	-
	5	5,0 ± 0,35	96
	15	15,0 ± 0,81	98
Água de <i>Torneira</i>	-	1,6 ± 0,20	-
	5	6,5 ± 0,98	98
	15	16,5 ± 0,57	99

Tabela II-08 - Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Ag(I) em material certificado empregando amostras fortificadas.

Amostra	Valor certificado Ag(I) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor obtido
		Ag(I) ($\mu\text{g L}^{-1}$) FIA-FAAS
APS-1071	$10,0 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,33$

5 - CONCLUSÕES

O sistema pré-concentrador avaliado neste estudo proporcionou boa sensibilidade, precisão, exatidão e velocidade analítica. Os resultados evidenciaram que a aplicação das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como material pré-concentrador de íons Ag(I) apresenta características viáveis para o seu uso, principalmente no que tange ao valor do fator de concentração obtido 35. Além disso, o uso deste adsorvente natural ainda não havia sido descrito na literatura em sistemas pré-concentradores por meio desta metodologia. Este procedimento corrobora com o conceito de “Química Limpa”, uma vez que o sistema de pré-concentração em fluxo, não requer uso de complexantes na etapa de pré-concentração bem como o emprego de solventes orgânicos na etapa de eluição. Além disso, o método possibilita o uso de volumes, da ordem de microlitros, diminuindo assim custo do procedimento e o impacto ambiental.

Em relação a possíveis efeitos de matriz considera-se que íons avaliados praticamente não interferem ou apresenta baixa interferência no método proposto para os tipos de amostras a que se propõe, onde estas espécies apresentam em níveis muito baixos de concentrações.

Enfim, a tendência da Química Analítica é a elaboração de métodos simples, ecologicamente seguros, apresentando boa sensibilidade e baixo custo. O presente estudo está alicerçado em um dos grandes problemas que vem afetando a qualidade do meio ambiente que é a contaminação das águas por metais. O uso de adsorvente de origem natural, no caso a *Moringa oleifera* Lam. é de grande significado ecológico e ambiental, considerando que esse material é de fácil aquisição.

Acreditamos que a nossa pesquisa será de grande valia, na implementação de metodologias acadêmicas para alavancar propostas alternativas. Portanto, o intuito deste trabalho será uma contribuição para a comunidade e para a implementação de futuras investigações científicas.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. *"Recommendations for definition, estimation and use of the detection limit"*. Analyst, 112, 199-204, **1987**.

ANDERSON, R.; CHAPMAN, N. B. *"Sample Pretreatment and Separation"*. Thames Polytechnic, London, **1991**.

BABU, S. H.; KUMAR, K. S.; SUVARDHAN, K.; KIRAN, K.; REKHA, D.; KRISHNAIH, L.; JANARDHANAM, K.; CHIRANJEEVI, P. *"Preconcentration technique for the determination of trace elements in natural water samples by ICP-AES"*. Environ. Monit. Assess., 128, 241-249, **2007**.

BARBOSA, A. F.; SEGATELLI, M.G.; PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T.; LUCAS, P. O.; TARLEY, C. R. T. *"Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry"*. Talanta, 71, 1512-1519, **2007**.

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

BORGES, D. L. G.; CURTIS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. *"Fundamentos de espectrometria de absorção atômica com fonte contínua"*. Analytica, 18, 58-66, **2005**.

DADFARNIA, S.; HAJI SHABANI, A.M.; GOHARI, M.. *"Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTc microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry"*. Talanta, 64, 682-687, **2004**.

EKINCI, C.; KOKLU, U. *"Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane"*. Spectrochimica Acta - Part B, 55, 1491-1495, **2000**.

FANG, Z. *"Flow Injection Separation and Preconcentration"*. John Wiley, Chichester, **1993**.

FARIA, L.C.; PASQUINI, C. *"Um módulo automático de introdução de amostra para sistemas de análise por injeção em fluxo"*. Química Nova, 14, 216-218, **1991**.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. *"Na on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry"*. Anal. Chim. Acta, 403, 259-264, **2003**.

GOSWAMI, A.; SINGH, A. K. "*Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometry determination*". Anal. Chim. Acta, 454, 229-240, **2002**.

GUSHIKEM, Y. "*Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada*". Quím. Nova, vol. 14, 175-178, **1991**.

KORN, M.; PAIM, A. P. S.; BARROS, V. A. F.; REIS, B. F. "*Desenvolvimento de software para efetuar a aquisição e processamento de dados em análise de rotina empregando sistemas de análise por injeção em fluxo*". Química Nova, 19, 302-306, **1996**.

KRONKA, E. A. M.; REIS, B. F.; VIEIRA, J. A.; BLANCO, T.; GERVÁSIO, A. P. G. "*Multicomutação e amostragem binária em análise química em fluxo*". Química Nova, 20, 372-376, **1997**.

LAJUNEN, L. H. J. "*Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*". The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, **1992**.

LEMO, V. A.; FERREIRA, S. L. C. "*On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol*". Anal. Chim. Acta, 441, 281-289, **2001**.

LEMO, V. A.; SANTOS, W. N. L.; SANTOS, J. S.; CARVALHO, M. B. "*On-line preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry*". Anal. Chim. Acta, 481, 283-290, **2003**.

MADRID, Y.; CAMARA, C. "*Biological substrates for metal preconcentration and speciation*". Trends in Analytical Chemistry, 16, 36-44, **1997**.

MALTEZ, H. F.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CURTIS, A. J.; CARASEK, E. "*Simultaneous on-line pre-concentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using silica gel modified with niobium(V) oxide*". Talanta, 74, 586-592, **2008**.

MATOSO, E.; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. "*Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic spectrometry*". Talanta, 60, 1105-1111, **2003**.

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

MOREIRA, L. N.; RAMOS, L. A.; TARLEY, C. R. T.; LUCAS, P. O. "Flow injection system for chloride determination with multidetection based on potentiometric and spectrophotometric measurements". J. Flow Injection Analysis, 24, 13-16, **2007**.

OLSEN, S.; PESSEDA, L. C. R.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.. "Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: Determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater". The Analyst, 108, 905-917, **1983**.

PEREIRA, M. G. "Materiais adsorventes para pré-concentração de cádmio e chumbo em sistema de fluxo acoplado a espectrômetro de absorção atômica". p.128, Tese de Doutorado, Instituto de Química - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **2003**.

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

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

PU, Q.; SUN, Q.; HU, Z.; SU, Z. "Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination". Analyst, 123, 239-243, **1998**.

RAHMAN, M. A.; KANECO, S.; AMIN, M. N.; SUZUKI, T.; OHTA, K. "Determination of silver in environmental samples by tungsten wire preconcentration method-electrothermal atomic absorption spectrometry". Talanta, 62, 1047-1050, **2004**.

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

ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. "Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo". Química Nova, 23, 119-125, **2000**.

RUZICKA, J.; ARNDAL, A. "Sorbent extraction in flow-injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry". Analytica Chimica Acta, 216, 243-255, **1989**.

SANTOS F^a, M. M.; ; REIS, B. F.; BERGAMIN F^o, H.; BACCAN, N. "Flow-injection determination of low levels of ammonium ions in natural waters employing preconcentration with a cation-exchange resin". Anal. Chim. Acta, 261, 339-343, **1992**.

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

SILVA, E. L. "Desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI-FAAS, com SPE usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1-imidazolil)propil". Tese de Doutorado, p.118, Instituto de Química - Departamento de Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, **2004**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. "Princípios de Análise Instrumental". 5^a ed. Artmed Editoras. S. A., 836p, Porto Alegre - RS, **2002**.

SOUZA, E. S.; MARTINS, A. O.; FAJARDO, H. V.; PROST, L. F. D.; CARASEK, E. "Use of Al_2O_3 in an automated on-line pre-concentration system for determination of cadmium(II) by FAAS". *J. Hazardous Materials*, 150, 328-334, **2008**.

TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WELTS, B. "Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps". *Anal. Chim. Acta*, 481, 273-281, **2003**.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. "Adsorventes Naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa Cylíndrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório". *Analytica*, 4, 25-31, **2003**.

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

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

TARLEY, C. R. T. ; ARRUDA, M. A. Z. "A sensitive method for cadmium determination using an on-line Polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic spectrometry". *Analytical Sciences*, 20, 961-966, **2004b**.

TERADA, K.; MORIMOTO, K.; KIBA, T. "Preconcentration of silver(I), gold(II) and palladium(II) in sea water with p-dimethylaminobenzylidenerhodanine supported on silica gel". *Anal. Chim. Acta*, 116, 127-135, **1980**.

WELZ, B.; SPERLING, M. *"Atomic Absorption Spectrometry"*. 3rd ed., Wiley-VCH, Alemanha, **1999**.

YAMINI, Y.; HOSSEINE, M. H.; MORSALI, A. *"Determination of silver in environmental samples by tungsten wire preconcentration method–electrothermal atomic absorption spectrometry"*. *Microchimica Acta*, 146, 67-72, **2004**.

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

ZAPOROZHETS, O.; GAWER, O., SUKHAN, V. *"Determination of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline"*. *Talanta*, 46, 1387–1394, **1998**.

ZHANG, S.; PU, Q.; LIU, P.; SUN, Q.; SU, Z. *"Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation"*. *Analytica Chimica Acta*, 452, 223–230, **2002**.

CONCLUSÃO GERAL

Os avanços das questões ambientais nas últimas décadas, face aos intensos processos de degradação generalizada do ambiente e dos recursos naturais no âmbito industrial, têm propiciado uma grande preocupação no que diz respeito ao descarte de resíduos tóxicos. Portanto, elaborar estratégias para descontaminar ambientes poluídos com estes compostos tem recebido muita atenção de pesquisadores de todo o mundo (CONAMA, 1986).

Dentre os resíduos gerados nas indústrias, os metais pesados merecem toda a atenção, pois quando lançados na água podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, causando impactos ambientais maiores do que a poluição causada por pesticidas, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, pelo fato de não serem degradados. Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de “Amplificação Biológica” ou “Bioacumulação”. Bioacumulação é o nome genérico do processo de captação e retenção de uma substância (contaminante) por um organismo a partir de qualquer fonte (água, sedimento, outro organismo), via qualquer rota (dieta, pele), e se constitui em efeito nocivo quando induz resposta biológica adversa. O termo bioacumulação tem sido aplicado quando organismos vivos estão envolvidos, e biosorção é o termo mais adotado para o uso de organismos mortos (ROLLEMBERG *et al.*, 2004). Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que

integram a cadeia alimentar do ecossistema causando incontáveis prejuízos à biota.

Assim, o papel da química no contexto de um desenvolvimento sustentável é a elaboração de métodos simples, ecologicamente seguros, que apresentem boa sensibilidade e baixo custo. Dentre vários processos utilizados na remoção de metais pesados em efluentes, um dos mais promissores é a biossorção química que envolve a utilização de adsorventes naturais para a remoção desses metais, apresentando-se como uma alternativa viável por apresentar baixos custos de operação, fácil aquisição e alta eficiência tornando-se um procedimento bastante atrativo. Entre suas principais vantagens encontram-se a diversidade de sítios ativos, a uniformidade e tamanho das partículas, assim como não estarem sujeitos à interferência de metais alcalinos e alcalino-terrosos, o que geralmente ocorre em resinas convencionais de troca iônica.

No presente trabalho foi avaliado o potencial adsorativo das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. em que pese a remoção de íons Ag(I) de efluentes aquosos, bem como a possibilidade de uso deste adsorvente natural como material pré-concentrador de Ag(I).

Para tanto, além da otimização das variáveis químicas nas duas vertentes do estudo, realizou-se ainda a caracterização físico-química da *Moringa oleifera* Lam. constituindo-se em uma ferramenta importante para elucidar a composição química, bem como a morfologia do material adsorvente. Difração de raios-X; FT-IR; Análise Termogravimétrica e Microscopia eletrônica de varredura foram as técnicas utilizadas neste procedimento.

No que tange aos resultados obtidos no primeiro capítulo do trabalho, estes evidenciaram que as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. constituem

uma alternativa em potencial para remoção de metais pesados, uma vez que o procedimento proposto é simples, de baixo custo, trazendo melhoria da qualidade de águas e tratamento alternativo para efluentes. O adsorvente estudado apresentou grande eficiência na capacidade de remoção de íons Ag(I), haja vista a CMA para o íon de interesse do adsorvente, podendo assim ser utilizado no tratamento de resíduos que contenham este íon, o que é de interesse ambiental e econômico, considerando o valor agregado deste metal. Uma avaliação da influência de possíveis íons interferentes foi realizada. Estudo relacionado com o fator de interferência evidenciou que a presença dos contaminantes avaliados: Pb(II), Co(II), Cu(II), e Cd(II) não provocou decréscimos significativos nas porcentagens de remoção de íons Ag(I), quando comparados aos resultados obtidos para o tratamento de soluções sintéticas contendo apenas o íon Ag(I) no sistema, sob as mesmas condições experimentais, onde foram observados consideráveis valores de porcentagens de remoção mesmo na presença destes íons.

Em relação à avaliação do sistema de pré-concentração de íons Ag(I), este apresentou boa sensibilidade, precisão, exatidão e velocidade analítica. O ineditismo do uso das sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam. como material pré-concentrador de íons Ag(I) torna a técnica bastante atrativa, além disso, apresenta valor do fator de concentração considerável. A metodologia proposta sincroniza com o conceito de “Química Limpa”, uma vez que o sistema de pré-concentração em fluxo, não requer uso de complexantes na etapa de pré-concentração bem como o emprego de solventes orgânicos na etapa de eluição e os volumes usados são pequenos, da ordem de microlitros, diminuindo assim o impacto ambiental pelo descarte de contaminantes. Em relação a possíveis

interferentes, os íons avaliados: Pb(II); Cu(II); Cr(III); Cd(II); Ca(II), Mg(II) e K(I) praticamente não interferem ou apresenta baixa interferência no método proposto para os tipos de amostras a que se propõe, onde estas espécies apresentam em níveis muito baixos de concentrações.

Enfim, é papel da Química e uma tendência da Química Analítica a elaboração de métodos simples, ecologicamente seguros, apresentando boa sensibilidade e baixo custo. Este trabalho foi desenvolvido no sentido de vislumbrar possibilidades de atenuar um dos grandes problemas que vem preocupando os gestores públicos e afetando a qualidade do meio ambiente, que é a contaminação das águas por metais pesados. O uso de adsorvente de origem natural, no caso a *Moringa oleifera* Lam. nos procedimentos de remoção bem como o de pré-concentração de íons Ag(I), é viável e de grande significado ecológico e ambiental, considerando que esse material é de fácil aquisição e baixo custo. Além disso, a propagação das árvores pode contribuir de forma significativa para a recuperação de áreas prejudicadas com o desmatamento e composição do solo em áreas degradadas.

PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE

Analisando os resultados obtidos nos ensaios de remoção de íons Ag(I) quando se utiliza a *Moringa oleifera* Lam. como adsorvente em amostras de resíduos de laboratório de ensino das aulas de Química Analítica II, de análise de DQO, de material fotorrevelar e de material gráfico, estes são considerados bastante satisfatórios. Em que pese à avaliação do material como um pré-concentrador em potencial de Ag(I), utilizando sistema de análise automatizado do deste íon, os resultados também foram bastante consideráveis sinalizando para a continuidade do projeto. Considerando que nos procedimentos convencionais de tratamento dos resíduos utilizados atualmente, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes promovem apenas uma transferência de fases, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental. Além disso, efeitos subseqüentes como bioacumulação e penetração de compostos tóxicos na cadeia alimentar dos sistemas aquáticos têm sido constantemente detectados em vários corpos d'água. Esta situação tem provocando sérios problemas ambientais e graves conseqüências para a saúde e bem estar do homem.

Ainda com ênfase no íon Ag(I), propõe-se trabalhar no sentido de avaliar, bem como viabilizar a capacidade de dessorção deste íon no adsorvente natural em estudo, e posteriormente realizar a recuperação do mesmo em matrizes complexas, principalmente em laboratórios de fotoprocessamento. Este procedimento promove efetivamente a remediação do sistema em foco, promovendo a remoção do metal de interesse do material pré-concentrador no caso as sementes trituradas de *Moringa oleifera* Lam., além de devolver para a sociedade o valor de mercado agregado a esse metal, bem como executar a retirada do contaminante de forma eficaz do ambiente.

Além desta proposta, busca-se ainda a possibilidade de avaliar outras vertentes, como o potencial de remoção e pré-concentração das sementes de *Moringa oleifera* Lam. frente a compostos orgânicos, como: hidrocarbonetos, benzeno, fenóis em efluentes utilizando por exemplo sistema automatizado, e a cromatografia como técnica de detecção. Propõe-se ainda diante de levantamento bibliográfico vislumbrar a possível capacidade de este adsorvente ser utilizado

como matriz para a incorporação de micro e macronutrientes, que poderiam ser devolvidos e incorporados ao solo configurando um sistema de adubação de modo a aumentar a produção agrícola e as condições de plantio do mesmo, e ainda fomentar determinadas culturas em diferentes regiões que apresentam solo infértil e/ou possui baixa produtividade.