



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

Desenvolvimento de uma metodologia de pré-
concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de
Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação
de Zn(II) em matrizes alcoólicas

Mestranda: Vanessa Nunes Alves

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia

Julho/2010



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

**Desenvolvimento de uma metodologia de pré-
concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de
Moringa oleifera como biadsorvente para determinação de
Zn(II) em matrizes alcoólicas**

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

Mestranda: Vanessa Nunes Alves

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Área de concentração: Química Analítica

Uberlândia

Julho/2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU – MG, Brasil

- A474d Alves, Vanessa Nunes, 1986-
 Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de *Moringa oleifera* como biadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas [manuscrito] / Vanessa Nunes Alves. - 2010.
 113 f. : il.
- Orientadora: Nívia Maria Melo Coelho.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.
1. Química analítica - Teses. 2. *Moringa oleifera* - Teses. I. Coelho, Nívia Maria Melo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 543



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): VANESSA NUNES ALVES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 97149

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas”

ORIENTADOR(A):

PROFª DRA. NÍVIA MARIA MELO COELHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na sala 50306 do Bloco 50, no Campus Santa Mônica, no dia 15 de julho de 2010, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho
(IQUFU)

Prof. Dr. Carlos Roberto Bellato
(UFV)

Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto
(IQUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 15 de julho de 2010.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus pelo dom da vida e pelas oportunidades concedidas. A minha Mãe Nossa Senhora por me acompanhar em todos os momentos.
- ✓ A meus pais Wanderley e Maria Angela pela presença, amor e principalmente pela amizade e companheirismo. Obrigado por acreditarem no meu sonho e sonharem comigo.
- ✓ À minha irmã e amiga Danielle, por me ouvir nas horas de alegria e decepções. Obrigado pelo amor e amizade que construímos a cada dia.
- ✓ Aos meus avós, Alcides, Lázara e Maria, pelo amor e exemplos de vida constantes.
- ✓ Aos meus tios, primos e padrinhos pelo apoio. Saber que posso contar sempre com vocês é o que me motiva a ir cada vez mais longe.
- ✓ Ao Henrique, Geraldo e Eleusa pelo apoio e carinho durante essa caminhada.
- ✓ À minha orientadora Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pela dedicação e confiança depositadas em mim desde a minha graduação.
- ✓ Aos amigos e colegas que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Espectroscopia Aplicada, Cleide, Edmar, Kelen, Ione, Celso, Luciano, Odilon, Rafael Melo, Gabriela, Simone, Gustavo, obrigado pelos momentos de descontração e principalmente pelo aprendizado compartilhado. O profissional que me torno hoje carrega um pouco de cada um de vocês.
- ✓ Aos amigos e colegas que sempre estiveram ao meu lado, torcendo por mim: Thiago Juvêncio, Camilla, André, Miquéias, Gabriel, Markim, Magayser, Tiago, Wallans... minha eterna gratidão pelo apoio e pelos bons momentos que passamos.
- ✓ À Carla e a Julia pela disponibilidade em realizar as análises de caracterização das sementes de *Moringa oleifera*.
- ✓ Aos professores e funcionários do Instituto de Química, em especial ao Eldo e ao Otávio pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

“ Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus:

*Tempo para nascer, e tempo para morrer; tempo para plantar, e tempo para
arrancar o que foi plantado; tempo para matar, e tempo para sarar; tempo para
demolir, e tempo para construir; tempo para chorar, e tempo para rir, tempo para
atirar pedras, e tempo para ajuntá-las, tempo para dar abraços, e tempo para
apartar-se. Tempo para procurar, e tempo para perder; tempo para guardar, e
tempo para jogar fora; tempo para rasgar, e tempo para costurar; tempo para
calar, e tempo para falar, tempo para amar, e tempo para odiar; tempo para a
guerra, e tempo para a paz.”*

Eclesiastes, 3.

RESUMO

Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de sementes de *Moringa oleifera* como biadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas

Este trabalho descreve o desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de Zn^{2+} em matrizes alcoólicas dando ênfase à cachaça e ao álcool combustível, empregando sistemas de pré-concentração por injeção em fluxo (FI) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O sistema de pré-concentração foi constituído de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma minicoluna preenchida com o carvão natural obtido a partir das cascas de *Moringa oleifera*.

A Espectroscopia de Infravermelho Médio, Análise Termogravimétrica e ainda Difração de Raios X pelo método do pó foram utilizadas para caracterizar o bioadsorvente, a fim de identificar os principais grupos responsáveis pela interação com íons zinco, além de avaliar a estabilidade térmica do material. A construção de isotermas de adsorção foi utilizada com o intuito de identificar os mecanismos envolvidos na interação entre o material e o íon Zn^{2+} .

Variáveis químicas e de fluxo bem como os efeitos de íons concomitantes foram estudados nos procedimentos desenvolvidos, utilizando-se métodos multivariados de análise. Um planejamento fatorial completo 2^4 e superfície de reposta foram utilizados para identificar as principais variáveis que influenciam no sistema de adsorção. Os resultados obtidos foram: vazão de pré-concentração $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, concentração do eluente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, massa do adsorvente $30,0 \text{ mg}$ e pH inicial da amostra $4,0$. A exatidão do método proposto foi avaliada pelo teste de recuperação aplicado nas amostras analisadas. A metodologia proposta foi aplicada com sucesso para determinação de Zn^{2+} em amostras de álcool combustível e cachaça, tendo sido encontradas porcentagens de recuperação próximas a 100%.

Palavras-chave: Moringa oleifera, pré-concentração, matrizes alcoólicas, FIA.

ABSTRACT

Development of a methodology for preconcentration in flow system using *Moringa oleifera* husks as a biosorbent for Zn (II) determination in alcoholic matrices

This work describes the development of analytical methodology for Zn(II) determination in alcoholic matrices with significance to alcohol fuel and sugar cane spirits samples, using flow injection (FI) preconcentration systems and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The flow manifold was made up of a peristaltic pump, four three-way solenoid valves and a minicolumn packed with the coal obtained from *Moringa oleifera* husks.

Middle Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and X-ray Diffraction were used to characterize the biosorbent in order to identify the main groups responsible for interaction zinc ions, and to evaluate the thermal stability of material. The construction of adsorption isotherms was used in order to identify the mechanisms involved between the material and the Zn^{2+} .

Chemical and flow variables and the effect of concomitant ions were studied in the proposed procedures, using multivariate methods. A full factorial design (2^4) and response surface were used to identify the variables that influence the adsorption system. The results were: sample flow rate 4.0 mL min^{-1} , eluent concentration of 1.0 mol L^{-1} , adsorbent mass equal to 30.0 mg and sample initial pH 4.0 . The accuracy of the proposed method was evaluated by recovery test applied in the samples, and also by comparing the analytical performance using commercial adsorbents.

The proposed methodology was successfully applied for Zn^{2+} determination in alcohol fuel samples and sugar cane spirits were found recovery to 100%.

Keywords: Moringa oleifera seeds, preconcentration and alcoholic matrices.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
LISTA DE FIGURAS.....	XV
1.0. INTRODUÇÃO.....	01
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1. Extração em fase sólida.....	04
2.2. Tipos de sorventes.....	05
2.3. <i>Moringa oleifera</i>	08
2.4. Adsorção.....	15
2.4.1. Adsorção Química.....	16
2.4.2. Adsorção Física.....	16
2.4.3. Adsorventes.....	18
2.4.4. Termodinâmica da adsorção.....	18
2.5. Análise por Injeção em fluxo.....	24
2.5.1. Propulsão dos fluidos.....	25
2.5.2. Injetores.....	25
2.5.3. Detectores.....	26
2.6. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.....	27
2.7. Determinação de íons metálicos em matrizes alcoólicas.....	28
2.7.1. Etanol combustível.....	29
2.7.2. Cachaça.....	33
3.0. OBJETIVOS GERAIS.....	36
4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1. Padrões, reagentes e amostras.....	37

4.2.	Instrumentação.....	37
4.3.	Metodologia Analítica.....	38
4.3.1.	Preparação do carvão obtido através das cascas de Moringa oleifera.....	38
4.3.2.	Caracterização do bioadsorvente.....	39
4.3.2.1.	Determinação do Ponto de Carga Zero.....	39
4.3.2.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	39
4.3.2.3.	Análise Termogravimétrica.....	40
4.3.2.4.	Difração de raios-X.....	40
4.3.2.5	Construção das Isotermas de Adsorção.....	40
4.3.3.	Procedimento do sistema de pré-concentração em fluxo.....	41
4.3.4.	Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema.....	43
4.3.5.	Testes de seletividade.....	45
4.3.6.	Avaliação do desempenho analítico.....	46
4.3.6.1.	Homogeneidade e Estabilidade do bioadsorvente.....	46
4.3.6.2.	Faixa linear, limites de detecção e quantificação.....	47
4.3.7.	Parâmetros para descrição da eficiência do sistema.....	47
4.3.7.1.	Fator de enriquecimento.....	47
4.3.7.2.	Eficiência de concentração.....	48
4.3.7.3.	Índice de consumo.....	48
4.3.8.	Testes de recuperação.....	49
4.3.9.	Comparação com adsorvente comercial.....	49
5.0.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1.1.	Caracterização do carvão natural.....	50
5.1.1.1.	Determinação do ponto de carga zero.....	50
5.1.1.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho Médio.....	51
5.1.1.3.	Análise Termogravimétrica.....	53

5.1.1.4. Difração de raios-X.....	55
5.1.1.5. Isotermas de Adsorção.....	56
5.2. Estudos das variáveis químicas e de fluxo do sistema.....	61
5.2.1. Construção da superfície de resposta.....	64
5.3. Testes de seletividade.....	67
5.4. Avaliação do desempenho analítico.....	70
5.4.1. Homogeneidade e Estabilidade do bioadsorvente.....	70
5.4.2. Faixa linear, limites de detecção e quantificação.....	72
5.4.3. Parâmetros para descrição da eficiência do sistema.....	74
5.5. Testes de recuperação.....	75
5.6. Comparação com adsorvente comercial.....	76
6.0. CONCLUSÕES.....	80
7.0. REFERÊNCIAS.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry

SPE – Solid Phase Extraction

ETAAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

HGAAS – Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

ICP OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

FI – Flow injection

AAS – Atomic Absorption Spectrometry

GFAAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ANP – Agência Nacional de Petróleo

PCZ – Ponto de Carga Zero

CMA – Capacidade Máxima Adsorptiva

K_f - Constante da equação de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}

Q_{máx} – Constante da equação de Langmuir (mg g^{-1})

b – Constante da equação de Langmuir

ES – Eletrólito de suporte

LD – Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)

LQ - Limite de Quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)

FE – Fator de enriquecimento

EC – Eficiência de concentração

IC – Índice de Consumo

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sorventes sintéticos disponíveis e suas aplicações.

Tabela 2: Trabalhos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia Aplicada – IQUFU utilizando sementes de *Moringa oleifera*.

Tabela 3: Diferentes usos das sementes de *Moringa oleifera* e seus derivados.

Tabela 4: Adsorção física versus adsorção química.

Tabela 5: Limite de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção.

Tabela 6: Classificação da adsorção K_f .

Tabela 7: Características de diferentes métodos para a determinação de íons metálicos em etanol combustível.

Tabela 8: Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 aplicado ao sistema de Pré-concentração.

Tabela 9: Matriz para otimização final da vazão de pré-concentração e concentração do eluente.

Tabela 10: Níveis e fatores usados para avaliação dos íons concomitantes selecionados usando planejamento fatorial fracionado.

Tabela 11: Constantes para adsorção de Zn(II) no carvão natural segundo o modelo BET.

Tabela 12: Valores de Capacidade Máxima Adsorptiva de materiais naturais para o íon Zn^{2+} .

Tabela 13: Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na pré-concentração de Zn(II) no sistema proposto.

Tabela 14: Matriz para otimização final da vazão de pré-concentração e concentração do eluente.

Tabela 15: Condições ótimas para o sistema de pré-concentração.

Tabela 16: Matriz resultante do planejamento fatorial fracionado e a resposta analítica.

Tabela 17: Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes minicolunas usadas na pré-concentração.

Tabela 18: Figuras de mérito do método de pré-concentração de Zn(II).

Tabela 19: Testes de recuperação de Zn(II) em amostras alcoólicas.

Tabela 20: Comparação do desempenho analítico do método utilizando o carvão comercial e o carvão natural como adsorvente.

Tabela 21: Características analíticas obtidas a partir de diferentes métodos de concentração.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama esquemático de uma minicoluna típica.
- Figura 2:** Árvore de *Moringa oleifera*.
- Figura 3:** Folhas de *Moringa oleifera*.
- Figura 4:** Vagens de *Moringa oleifera*.
- Figura 5:** Sementes de *Moringa oleifera*.
- Figura 6:** Equivalência da ingestão de 1,0 g de folhas de *M. oleifera* comparadas com outros alimentos.
- Figura 7:** Fluxograma dos usos múltiplos das sementes de *Moringa oleifera*.
- Figura 8:** Classificação das isotermas de adsorção.
- Figura 9:** Carvão obtido a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera*.
- Figura 10:** Sistema de pré-concentração em linha.
- Figura 11:** PCZ do carvão obtido a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera*.
- Figura 12:** Espectros de Infravermelho Médio obtidos para as cascas precursoras e carvão natural após tratamento térmico.
- Figura 13:** Termograma das cascas de *M. oleifera* precursoras do carvão.
- Figura 14:** Difrátograma de raios-X do carvão natural obtido a partir das sementes de *Moringa oleifera* e das cascas precursoras.
- Figura 15:** Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Zn(II) utilizando o carvão natural como adsorvente.
- Figura 16:** Isotermas de adsorção de íons Zn(II) utilizando o carvão obtido através das cascas de *Moringa oleifera* como bioadsorvente.
- Figura 17:** Linearização das isotermas de adsorção de Zn(II) aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Figura 18:** Isoterma de BET para o processo de adsorção de Zn(II).
- Figura 19:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Zn(II) usando absorbância integrada como resposta.

Figura 20: Superfície de resposta para otimização do sistema de fluxo .

Figura 21: Gráfico de Pareto dos efeitos para o estudo dos íons concomitantes no sistema de pré-concentração de zinco usando absorbância integrada como resposta.

Figura 22: Estabilidade do carvão obtido a partir das cascas de *Moringa oleifera* frente a 90 ciclos de pré-concentração/eluição utilizando solução de Zn $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 23: Curvas de calibração de Zn(II) sem a etapa de pré-concentração e com a etapa de pré-concentração.

Figura 24: Curvas de calibração com a etapa de pré-concentração obtidas para o carvão comercial e o carvão obtido pelas sementes de *Moringa oleifera*.

1.0. INTRODUÇÃO

As determinações de elementos químicos em concentrações reduzidas ($\leq \mu\text{g L}^{-1}$) constituem um dos maiores desafios em química analítica (Alfassi et al., 1992), visto que o desenvolvimento de metodologias apresentando boa sensibilidade é de suma importância em diversas áreas como: medicina, meio ambiente, nutrição, geoquímica e arqueologia, dentre outras (Mckenzie, 1998; Yebra-Biurrun et al., 2001; Cid et al., 2001; Dalway et al., 2000; Mallory-Greenough et al., 1998).

As técnicas de espectrometria atômica são extensivamente empregadas para a quantificação de espécies metálicas em baixas concentrações (Pereira et al., 2003). Em particular, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras (Tao et al., 2003). Uma das dificuldades encontradas no uso desta técnica é que a espécie de interesse está frequentemente presente em matrizes complexas e/ou em concentrações abaixo do limite de detecção, não podendo ser determinada diretamente. Esta dificuldade pode ser contornada recorrendo a técnicas de separação e pré-concentração. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, co-precipitação, precipitação e extração por fase sólida (SPE) (Ferreira et al., 2000; Lemos et al., 2000).

A extração por fase sólida é largamente utilizada em virtude da simplicidade de operação e dos acentuados fatores de enriquecimento observados (Devon et al., 1996). Colunas preenchidas com material sorvente são usadas. A fácil adaptação em sistemas em linha e a disponibilidade de vários sorventes são vantagens importantes desta técnica (Camel et al., 2003). Além disso, a SPE se torna ainda mais atrativa quando acoplada *on-line* a um sistema de detecção e quando se utiliza um adsorvente com elevada capacidade adsortiva (Bianchin et al., 2009).

Vários tipos de adsorventes sintéticos têm sido reportados em procedimentos de extração de cátions e ânions, entretanto o uso de materiais chamados de adsorventes naturais tem se destacado. Esses materiais possuem características em potencial como concentradores alternativos (Godlewska-Zylkiewicz, 2001) e têm sido recentemente empregados com sucesso em processos de adsorção de íons metálicos.

Nesse contexto, as sementes de *Moringa oleifera* se destacam como um adsorvente natural de baixo custo e fácil obtenção, além de apresentar estabilidade química frente às soluções de ácidos minerais e solventes orgânicos.

A *Moringa oleifera* Lam. (família *Moringaceae*) é uma planta originária da Índia, que hoje se espalhou pelo mundo todo. No Brasil, a introdução da árvore inicialmente se limitou a ornamentação de parques públicos (Kerr et al., 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 et al., 1987; Samia et al., 1988; Okuofu et al., 1995; Evison et al., 1996; Ndabigengesere et al., 1995), foram desenvolvidos utilizando a moringa no tratamento de águas residuárias devido às suas propriedades de coagulação e floculação, entretanto, seu uso como fase sólida para processos de extração ainda é pouco explorado.

O uso de materiais de origem natural contribui para o desenvolvimento de metodologias simples, de custo reduzido e que se enquadram dentro do atual conceito de Química Limpa. Nesse contexto, a separação e pré-concentração em linha por injeção em fluxo (FI), com minicolunas contendo um adsorvente apropriado, é um procedimento muito empregado para aumentar a sensibilidade e seletividade na determinação analítica de metais em reduzidas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$), exibindo aspectos extremamente favoráveis em relação aos sistemas em batelada, tais como: maior frequência analítica, melhor eficiência e repetibilidade de enriquecimento, consumo baixo de reagentes e amostras, menor risco de contaminação e operação automatizada simples (Zhang et al., 2003).

Com base nessas observações, este trabalho contempla o desenvolvimento de um método para pré-concentração de Zn(II) utilizando um sistema em fluxo empregando o carvão obtido a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera* seguida da determinação deste íon em matrizes alcoólicas por espectrometria de absorção atômica por chama.

O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais em baixas concentrações neste tipo de matriz tem sido um aspecto relevante, visto que esta determinação analítica geralmente requer um passo de pré-concentração, tal como a evaporação do solvente até secura (Garg et al., 1999). A literatura dificilmente relata trabalhos de pré-concentração em linha para a determinação de metais traço em matrizes

alcoólicas. Alguns trabalhos citados descrevem métodos de pré-concentração em batelada e / ou em coluna (Moreira, et al., 1985), procedimentos que requerem um tempo de análise relativamente alto, quando comparados com sistemas de pré-concentração em linha.

Desta forma, o método desenvolvido foi aplicado a determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas, dando ênfase a amostras de álcool combustível e cachaça.

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Extração em fase sólida

Apesar dos avanços instrumentais ocorridos nas últimas décadas, a determinação dos compostos de interesse em uma análise, diretamente na amostra original ainda apresenta muitos inconvenientes e por isso, o desenvolvimento de metodologias analíticas de separação e pré-concentração da amostra continuam sendo uma área atrativa em química (Tabrizi, 2007).

Os métodos analíticos com propósito de separação e/ou pré-concentração podem ser baseados em processos eletroquímicos, envolvendo eletrólise, precipitação ou co-precipitação (Elçi et al., 1997), extração líquido-líquido convencional (Ferreira et al., 2007), ou por ponto nuvem (Kulichenko, et al., 2007) e extração sólido-líquido (Pereira et al., 2003).

A extração líquido-líquido convencional é baseada na solubilidade relativa da espécie em duas fases imiscíveis, sendo empregada para isolamento ou pré-concentração de espécies. Apresenta inconvenientes como o alto custo de reagentes tóxicos, separação ineficiente de interferentes, baixa frequência analítica e alta geração de resíduos (Anaia, 2008).

Outra modalidade de extração baseada na transferência de massa de uma fase líquida (amostra) para uma fase sólida (adsorvente) é a extração em fase sólida (SPE). Em relação a outros tipos de extração, a SPE proporciona simplicidade, baixo risco de contaminação de amostras por geralmente evitar a introdução de reagentes, elevados fatores de enriquecimento e diversidade na combinação de fases sólida e agentes complexantes, características atraentes para o desenvolvimento de procedimentos analíticos (Camel, 2003).

A SPE emprega sorventes recheados em cartuchos, seringas ou discos e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna (Lanças, 2004). O princípio da SPE envolve a partição do composto de interesse entre duas fases, uma fase líquida (amostra) e uma fase sólida (sorvente).

A solução amostra contendo o composto de interesse passa através do cartucho, preenchido com o sorvente apropriado, sendo este composto retido pelos sítios ativos do

sorvente. Em uma segunda etapa, o composto de interesse é eluído usando-se pequenos volumes de um eluente adequado.

O uso de minicolunas na SPE é um procedimento comum para a extração de elementos em baixas concentrações em vários tipos de amostras. As vantagens mais importantes deste método são a fácil adaptação em sistemas de pré-concentração em linha, o uso de pequenas quantidades de eluente e a disponibilidade de vários sorventes (Camel, 2003). Uma mini-coluna típica usada em SPE pode ser vista na figura 1.

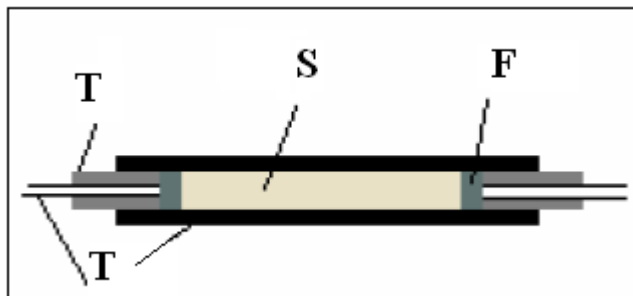


Figura 1: Diagrama esquemático de uma mini-coluna típica onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F é o filtro (lã de vidro) (Maltez, 2007).

2.2. Tipos de sorventes

Os trabalhos envolvendo extração/concentração de metais são realizados em sua grande maioria com o emprego de adsorventes disponíveis comercialmente. A tabela 1 apresenta alguns materiais sorventes citados na literatura, bem como suas aplicações.

Tabela 1: Sorventes sintéticos disponíveis comercialmente e suas aplicações.

Adsorvente	Aplicação	Referência
Sílica	Adsorção de moléculas orgânicas	Parida et al., 2006
Resina D301R	Adsorção de Pt(V)	Mo et al., 2008
Resina XSD-296	Adsorção de Cr(VI)	Shu et al., 2007
Resinas Macroporosas	Purificação de Flavonóides	Zhang et al., 2007
Resina Amberlite XAD-16	Adsorção de fenóis e p-clorofenol	Abburi, 2003

Entretanto, materiais denominados de adsorventes naturais vêm sendo recentemente aplicados com êxito em processos adsorptivos de metais (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 ou orgânica. Além disso, são considerados materiais de fácil aquisição e, em alguns casos, são tidos como subprodutos de processos industriais (Madrid et al., 1998). Para um melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes podem ser divididos em: biosorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos.

✓ **Bioadsorventes**

Os bioadsorventes (algas, fungos, leveduras e bactérias dentre outros) são considerados uma importante classe dos adsorventes naturais, pois possuem diferentemente das resinas sintéticas, vários sítios de ligação incluindo grupos aminas, carboxilas, hidroxilas entre outros, o que confere maior capacidade adsorptiva que as referidas resinas (Bag et al., 1998).

Os mecanismos de interação entre as espécies metálicas e os biosorventes são divididos em duas categorias, dependendo da atividade metabólica apresentada pelo

biosorvente. A primeira categoria compreende apenas uma rápida interação das espécies metálicas com a superfície do biosorvente, esse processo denominado de interação passiva ocorre tanto nos biosorventes sem atividade metabólica quanto nos biosorventes vivos. Na segunda categoria, as espécies metálicas inicialmente exercem uma rápida interação superficial com o biosorvente vivo, posteriormente ocorre um processo mais lento e complexo, iniciado pela ligação das espécies metálicas com a membrana celular seguido do transporte por meio desta resultando por fim em reações intracelulares como metilação, redução e oxidação (Madrid et al., 1997).

✓ **Adsorventes minerais:** essa classe de adsorventes compreende basicamente as zeólitas e argilas, além de subprodutos industriais como a lama vermelha proveniente da indústria de alumínio (Baylei et al., 1997).

✓ **Adsorventes lignocelulósicos e húmicos:** o vermicomposto é o principal representante dos adsorventes húmicos. 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 adsorviva. O vermicomposto é produzido pela degradação biológica de matéria orgânica oriunda de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas (*Eisenia foetida* ou *Lumbricus rubellus*) (Senesi, 1989). Os grupos responsáveis pela retenção de íons metálicos são grupos fenólicos, carboxílicos e hidroxilas presentes na estrutura da lignina (Alves, et al, 2008).

Já os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Esses materiais naturais possuem a habilidade de adsorver íons metálicos a partir de grupos funcionais presentes na estrutura destas macromoléculas. 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 aminas, carboxilas, fenólicos, carbonilas entre outros (Madrid et al., 1998). Dentre os adsorventes lignocelulósicos destaca-se o uso das sementes de diversos materiais.

2.3. *Moringa oleifera*

Moringa oleifera, vegetal conhecido no Hemisfério Norte como *horseradish* ou *drumstick*, é uma árvore da família *Moringaceae*, da ordem *Papaverales*, de gênero único, com quatorze espécies, nativa das trilhas Agra e Oudh, em Uttar Pradesh, no Himalaia, noroeste da Índia (Jahn et al., 1986). A *Moringa* se adaptou muito bem à região Nordeste brasileira onde o solo é profundo, os dias são mais longos, com temperaturas médias acima de 25°C. A figura 2 apresenta as árvores de *Moringa oleifera*.

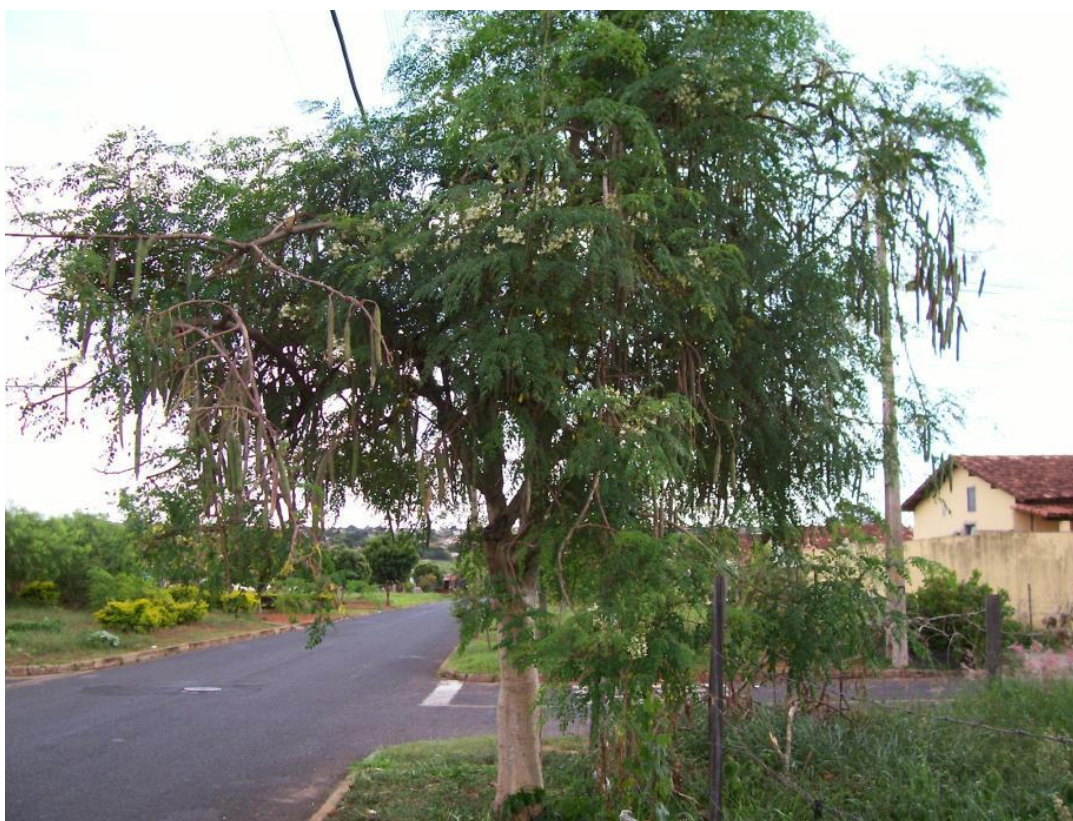


Figura 2: Árvore de *Moringa oleifera*. Foto: Almeida, I. L. S., Uberlândia, 2009.

A *Moringa oleifera* tem crescimento rápido, é uma árvore decídua e tem uma altura de 5-12 m, uma copa do tipo guarda-chuva ligada diretamente ao tronco (10-30 cm) com uma cortiça branca avermelhada. A folhagem (Figura 3) é perene (dependendo do clima) tem folhetos de 1 a 2 cm em diâmetro, as flores são brancas ou apresentam coloração creme e são muito atraentes para abelhas.



Figura 3: Folhas de *Moringa oleifera*.

Os frutos (vagens) são inicialmente verde claro e finos e se tornam mais largos, na medida em que vão evoluindo de verde escuro até marrom, quando maturados fisiologicamente. São firmes e podem atingir até 120 cm de comprimento dependendo da variedade (Figura 4).



Figura 4: Vagens de *Moringa oleifera*. Foto: Almeida, I. L. S., Uberlândia, 2009.

Quando completamente maduras, as sementes secas são redondas ou triangulares e o núcleo é rodeado por um tegumento que possui três asas com aparência de papel transparente. As sementes são acondicionadas no interior das vagens em três conchas fechadas que se abrem quando maduras (Figura 5).



Figura 5: Sementes de *Moringa oleifera*. Foto: Alves, V. N., Uberlândia, 2010.

Suas folhas são ricas em vitaminas “A” e “C”, fósforo, cálcio, ferro e proteínas, podendo ser utilizada como suplemento alimentar para pessoas desnutridas e com avitaminose. As folhas da árvore são ricas em Vitamina A, apresentando cerca de 23000 UI por 100g de folhas maduras, um teor mais elevado do que aqueles apresentados pelo brócolis e pela cenoura (Silva, 1999). A figura 6 mostra a equivalência de 1,0 g de folhas de moringa na alimentação humana quando comparada com outros alimentos normalmente consumidos numa dieta alimentar (Pezzarossi, 2004).



Figura 6: Equivalência da ingestão de 1,0 grama de folhas de *M. oleifera* comparada com outros alimentos (Pezzarossi, 2004).

O extrato aquoso das sementes da moringa é conhecido por ser um coagulante natural equivalente ao sulfato de alumínio, podendo atuar também como coadjuvante de coagulação, em associação com sais de ferro ou alumínio (Frighetto, 2007; Guedes, 2004). No Sudão as sementes trituradas de *Moringa oleifera* são tradicionalmente usadas por mulheres da zona rural para tratar as águas turvas do Nilo (Jahn, 1986). As sementes, além de promoverem a redução da turbidez das águas por coagulação de partículas coloidais suspensas, apresentam também um efeito de tratamento biológico, eliminando os microorganismos patogênicos. Esta purificação da água se dá por arraste mecânico dos patógenos em solução pelos agregados de partículas que sedimentam, mas também, principalmente, pelo efeito bactericida de um agente ativo antimicrobiano, 4 α - L-raminosi- benzil isotiocianato (Eilert et al., 1981 *apud* Muyibi & Evison, 1995). Verificou-se também que as sementes são capazes de reduzir a dureza da água em cerca de 60-70% (Sani, 1990 *apud* Muyibi & Evison, 1995).

O agente ativo responsável pela coagulação de águas turvas presente nas sementes de *Moringa oleifera* é uma proteína catiônica com peso molecular na faixa de 6–13 kDa (Ndabigengesere *et.al.* 1995). No caso de águas argilosas o mecanismo de coagulação envolve neutralização de cargas negativas por adsorção de proteínas catiônicas (Ndabigengesere *et al.*, 1995). Já no caso de suspensões ricas em óxidos de ferro o mecanismo proposto envolve a formação de complexos de esfera interna, por adsorção química, entre grupos funcionais amida e ácido carboxílico dos polímeros e os óxidos metálicos (Guedes, 2004).

A introdução da *Moringa oleifera* no Brasil deu-se, em 1950, provavelmente através da Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão, que a importou das Filipinas. A sua apresentação ao meio científico ocorreu em 1982, por intermédio do Dr. Warwick Estevam Kerr (Silva, 1999), o que resultou na plantação de 25000 mudas em casas de trabalhadores do Maranhão, por estudantes universitários, visando às propriedades nutritivas das suas folhas.

A figura 7 sintetiza num esquema os múltiplos usos da *Moringa oleifera*.

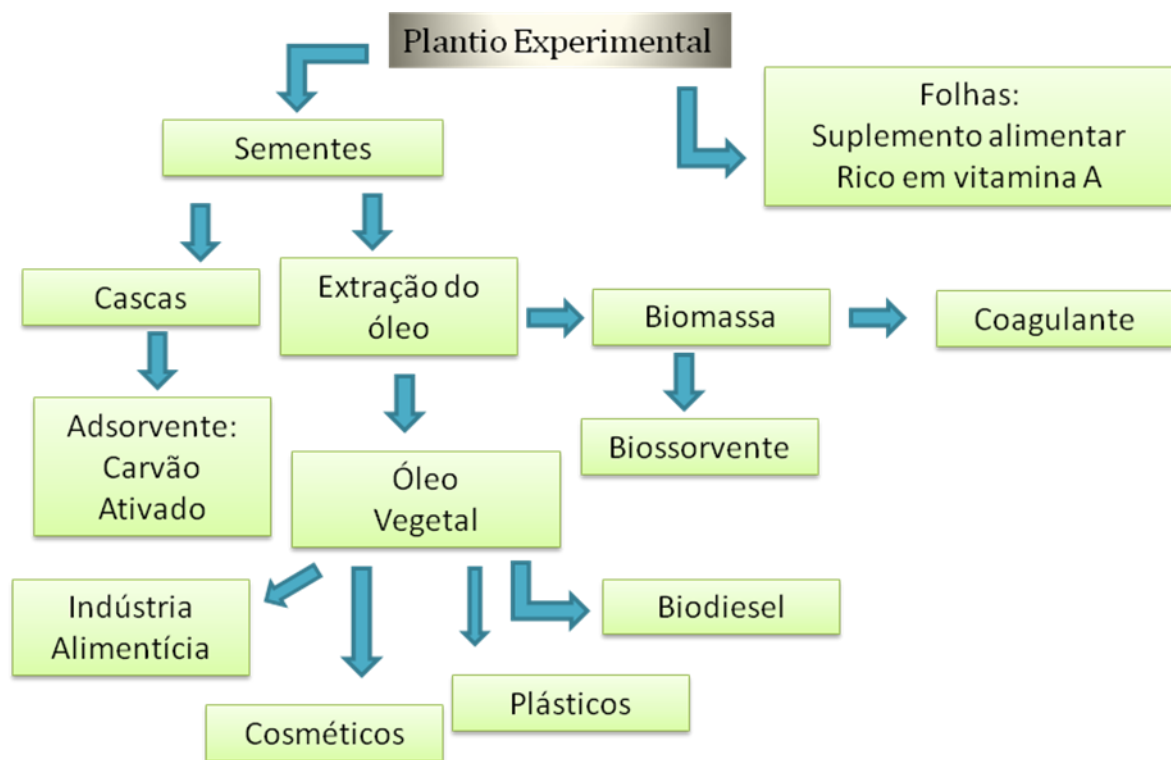


Figura 7: Fluxograma dos múltiplos usos das sementes de *Moringa oleifera* (Versiani, 2008).

O tratamento de águas turvas constitui o potencial mais conhecido para produtos de *Moringa oleifera*. As sementes de várias espécies de *Moringa* contêm polieletrólitos catiônicos que têm provado serem eficientes no tratamento de águas, como um substituto para o sulfato de alumínio. O interesse pelo estudo de coagulantes naturais para clarificar água não é uma idéia nova. Segundo Ndabigengesere & Narasiah (1996), comparadas com o alumínio, as sementes de *M. oleifera* não alteram significativamente o pH e a alcalinidade da água após tratamento, não causam problemas de corrosão, formam menor volume de lodo e não são tóxicas para o homem.

O agente coagulante é uma proteína, que permanece após a extração de óleo valorizando duplamente as sementes. Além disso, a extração do óleo melhora a eficiência de coagulação em relação ao pó de sementes integrais já que a natureza gordurosa destas causa flutuação de eficiência resultante de entupimento de filtros.

Após a extração do óleo das sementes de *Moringa oleifera*, o subproduto é uma farinha delipidada muito rica em proteínas. Parte destas proteínas (aproximadamente 1%) é constituída por polieletrólitos catiônicos ativos de um peso molecular de 7-17

kDa. Esses polieletrólitos catiônicos são utilizados para coagular partículas coloidais de águas barrentas ou sujas, que têm uma carga elétrica negativa. Estas proteínas podem ser usadas então como um polipeptídeo natural não tóxico para provocar a sedimentação das partículas minerais e orgânicas nos processos de purificação da água potável, na filtração de óleo de plantas ou na sedimentação das fibras na produção de cerveja e suco de frutas (Folkard *et al.*, 1995).

De acordo com Kalogo *et al.* (2001), extratos de moringa diminuem a contagem de bactérias contidas em água não tratada. As sementes de *M. oleifera* apresentaram efeito higiênico por remover 90% de cercaria (*Schistosoma mansoni*, Cercariae) da água utilizada por habitantes da região do Sudão (Olsen, 1987).

A casca da semente da *Moringa oleifera* tem sido utilizada para a produção de carvão ativado de elevada qualidade e microporosidade (Warhurst *et al.*, 1997). Os procedimentos de fabricação têm sido simplificados para permitir a obtenção de produtos de custos bem menores que os dos carvões disponíveis no mercado. Trabalhos realizados sobre a adsorção de fenol indicaram que o carvão da *Moringa* apresenta propriedades adsorptivas comparáveis às de carvões utilizados comercialmente (Pollard *et al.* 1995) e superiores a estes no que diz respeito à adsorção de As(V) (Assis *et al.*, 2007).

Apesar do uso das sementes de Moringa como agente de coagulação ser um dos mais difundidos, diversos trabalhos vem sendo realizados com o objetivo de explorar o potencial apresentado por esse material. A tabela 2 apresenta alguns trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa utilizando as sementes de *Moringa oleifera* e seus derivados.

Tabela 2: Trabalhos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia Aplicada – IQUFU utilizando as sementes de *Moringa* e seus derivados.

Aplicação	Referência
Remoção de flúor em águas	Silva et al., 2006
Remoção de Ag em solução aquosa	Araújo et al., 2010 (a)
Pré-concentração e determinação de Ag(I) em soluções aquosas.	Araújo et al., 2010 (b)
Pré-concentração e determinação de Cd(II) em etanol combustível	Alves et al, 2010
Uso da torta de <i>M.oleifera</i> para adsorção de BTEX em solução aquosa	Almeida, 2010
Caracterização e uso das sementes de <i>M.oleifera</i> como bioadsorvente para remoção de metais em efluentes aquosos	Araújo et., 2010 (c)

A tabela 3 apresenta alguns dos usos das sementes de *Moringa oleifera* relatadas na literatura.

Tabela 3: Diferentes usos das sementes de *Moringa oleifera* e seus derivados.

Aplicação	Referência
Tratamento de efluentes gerados pela indústria de óleo de palma	Bhatia et al., 2007
Remoção de íons Zn(II) de soluções aquosas	Bhatti et al., 2007
Tratamento de águas por agentes floculantes das sementes de <i>M. oleifera</i>	Ndabigengesere et al., 1997
Uso das vagens de <i>M. oleifera</i> para remoção de poluentes orgânicos	Akhtar et al., 2007
Remoção e Recuperação de As	Kumari et al., 2006

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 da segunda metade do século XVIII quando Scheele e Fontana registraram que o 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 adsorvato e chama-se adsorbato o composto de interesse 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 (Araújo, 2009 (d)).

Os procedimentos que envolvem os fenômenos adsorvativos 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 diferente 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).

Os fenômenos de adsorção podem ser classificados quanto à natureza das interações adsorvente-adsorvato, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

2.4.1. Adsorção química ou quimissorção

É assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, e liberação de uma quantidade de energia considerável (da mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A adsorção química forma ligações relativamente fortes, sendo dependente da natureza dos sólidos e, geralmente, é irreversível. A catálise heterogênea é um exemplo de processo que envolve adsorção química dos reagentes (Crow, 1994).

2.4.2. Adsorção física ou fisissorção

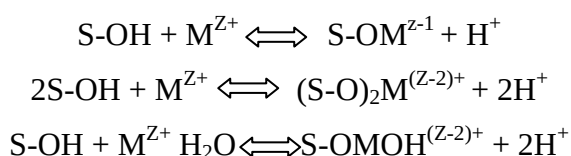
Constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É causada por forças de interação molecular do tipo daquelas envolvidas em processos de condensação (Ortiz, 2000). É um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, do tipo Van der Waals, que atuam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente. A adsorção física é caracterizada por uma fraca atração do cátion metálico pela superfície sólida, tornando a interação reversível e não específica (Crow, 1994). A tabela 3 apresenta as características básicas da adsorção física e da adsorção química (Romanielo, 1999).

Tabela 4: Adsorção física versus quimissorção.

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

Processos adsortivos tem sido considerados os mais efetivos na interação entre metais em baixas concentrações e sítios dos adsorventes. Além da adsorção física e química, a sorção de troca iônica é comumente mencionada em estudos ambientais. Na troca iônica, metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do sólido (Rygwelski, 1984).

As interações dos íons metálicos (M^{Z+}) com os sítios de ligação das superfícies dos sólidos minerais podem formar complexos, de acordo com as reações de equilíbrio (Sposito, 1989; Stumm, 1995) descritas abaixo. Como as ligações covalentes, nos complexos, as interações são dependentes das configurações dos sítios e dos íons complexados.



2.4.3. 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 interesse entender um pouco sobre a estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo.

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).

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade (Gregg, 1967).

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.

Um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, durabilidade e estabilidade sob condições operacionais (Ulson, 2003).

2.4.4. Termodinâmica da adsorção

Isotermas são curvas obtidas a partir da construção de gráficos da quantidade de soluto adsorvido por um adsorvente em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio.

A análise dos dados da isoterma é importante para descrever o comportamento termodinâmico do processo de adsorção. Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Giles *et al.* (1960), citado Falone (2004) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores das curvas. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), apresentadas na figura 8.

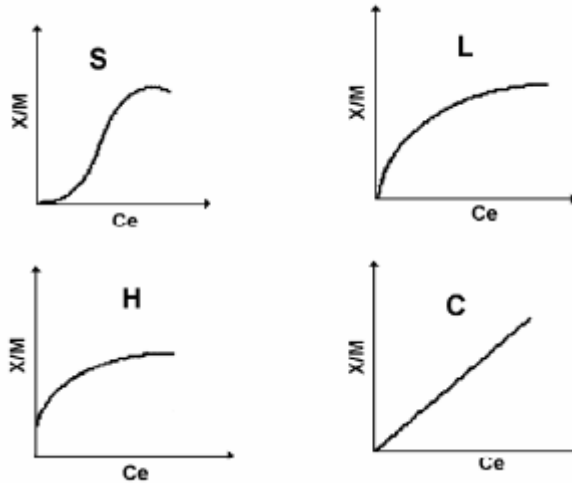


Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção.

Isotermas do tipo S

Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

Isotermas do tipo L

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

Isotermas do tipo H

Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isotermas do tipo C

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

Os tipos de isotermas citados podem ser analisados segundo diferentes modelos

matemáticas, representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET). As isotermas de Langmuir, Freundlich e BET serão melhor detalhadas uma vez que são mais utilizadas na modelagem da adsorção.

Isoterma de Langmüir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação de isotermas 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.

Utilizando o tratamento matemático da isoterma de Langmuir abaixo, podemos calcular as constantes de Langmuir, $Q_{\max}$ e b . A constante $Q_{\max}$ está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo, é expressa em massa (mg) de metal por massa (g) de adsorvedor, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; b é uma medida da afinidade adsorvente-adsorvato que está relacionada com a energia livre de adsorção.

A equação de Langmuir é descrita abaixo, (Liu, 2006) sendo C_e a concentração no equilíbrio:

$$q = \frac{Q_{\max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (1)$$

Invertendo os termos da equação, temos uma opção de linearização:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\max} * b * C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (2)$$

Ou multiplicando a equação 2 por C_e , tem-se a forma linearizada mais freqüentemente usada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{max}} C_e + \frac{1}{Q_{max} b} \quad (3)$$

Considerando C_e/q como variável dependente e C_e como variável independente, obtêm-se os valores de Q_{max} e b , onde $1/b$ é o coeficiente angular e $1/Q_{max} \cdot b$ é o coeficiente linear da reta.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_e} \quad (4)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio mais alta do metal (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir.

A Tabela 5 apresenta a relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L (Rao *et al.*, 2006).

Tabela 5: Limites de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção.

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Isoterma de Freundlich

Um dos primeiros modelos de adsorção foi proposto por Freundlich para equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e permanece na solução (concentração no equilíbrio). É notadamente um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a

partir da monocamada adsorvida e propõe a equação 5 para descrevê-lo. O modelo de Freundlich apresenta limitações quando aplicado a sistemas de adsorção submetidos a alta pressão e concentração do adsorvato.

O modelo matemático de Freundlich é dado pela equação (Nassar et al., 1985) citado por Namasivayan et al., 2001).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente (intensidade de adsorção) e K_f (mg g^{-1}) uma medida da tendência de adsorção do íon na interfase do adsorvente (capacidade de adsorção).

A linearização da equação fornece a expressão:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

A isoterma de Freundlich linearizada é obtida com a construção da curva $\log q_e \times \log C_e$, onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a $1/n$ e o coeficiente linear corresponderá a $\log K_f$. O valor de K_f assim obtido é uma indicação da capacidade do material adsorvedor em estudo.

Quanto maior o valor de K_f , maior a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores de K_f são classificados de acordo com a tabela 6.

Tabela 6: Classificação da adsorção (K_f), adaptada por IBAMA (1990, *apud* Falone, 2004).

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

Isoterma de BET

Se a monocamada da adsorção inicial puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (adsorção física), é de se esperar que em lugar de a isoterma exibir saturação, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente. A isoterma mais comumente adotada para descrever a adsorção em multicamadas é a deduzida por Stephen Brunauer, Paul Emmett & Edward Teller, conhecida como isoterma BET.

O modelo BET é baseado nas seguintes premissões:

- ✓ Cada molécula na primeira camada adsorvida é considerada como fornecedora de um “sítio” para a segunda e subseqüentes camadas;
- ✓ As moléculas na segunda e subseqüentes camadas, que estão em contato com outras moléculas do sorbato, comportam-se essencialmente como líquido saturado;
- ✓ A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;
- ✓ A entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual a própria entalpia de vaporização (Brunauer et al., 1938).

Desta forma, a isoterma BET é típica de fisissorção sendo escrita na forma linearizada como:

$$C_s/(C_s - C_o) * q_s = 1/(BQ) + [(B - 1)/(BQ)](C_s/C_o) \quad (7)$$

onde, C_o é a concentração do soluto na solução inicial (mg L^{-1}); C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}); Q é quantidade adsorvida na monocamada (mg g^{-1}) e B é a constante de interação adsorvato-adsorvente (Chaves et al., 2009).

Esses modelos são utilizados para avaliar o tipo de interação existente entre o adsorvente e os elementos de interesse, levando a uma melhor compreensão dos processos adsorptivos visto que esses processos são utilizados em diversas áreas.

O uso dos processos adsorptivos em técnicas de extração em fase sólida se torna ainda mais atrativo, quando são empregados em sistemas em fluxo acoplados diretamente a um sistema de detecção.

No primeiro trabalho de SPE em sistemas de análise por injeção em fluxo, foi proposto um procedimento analítico para determinação de íons amônio a níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas naturais, empregando uma coluna empacotada com a resina Amberlite IRA 120 (Bergamin-Filho et al., 1980).

Nesse contexto, várias técnicas analíticas podem ser associadas aos sistemas em fluxo para a pré-concentração em linha, como detectores espectrofotométricos (Santos-Filha et al., 1992), FAAS, ETAAS (Li et al., 2007), HGAAS (Berkkan et al., 2004), ICP OES (Moyano et al., 2006), detectores eletroquímicos (Puig-Leixa et al., 1998) e quimiluminescência (Burquera et al., 1981).

2.5. Análise por injeção em fluxo

Desde sua proposta em 1975, a análise por injeção em fluxo (FI) teve um rápido desenvolvimento, demonstrado pelo grande número de aplicações desta técnica (Zagatto et al., 1993). Atualmente, a maioria das técnicas de separação em batelada vem sendo adaptada aos sistemas FI, e a maior parte dos trabalhos publicados utiliza minicolumnas empacotadas com uma fase estacionária sólida.

Análise em fluxo é uma técnica utilizada para efetuar análise em série e operações de separação. O processo FI foi proposto em 1975 por Ruzicka e Hansen, e introduzido no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Piracicaba, SP (Reis et al., 1989). Ao longo destes anos tem demonstrado grande sucesso, com mais de 11000 publicações. A grande aceitação deste processo de análise química deve-se à simplicidade da instrumentação e a versatilidade do módulo de análise, que permite a implementação de procedimentos analíticos automáticos e o uso de instrumentos de custo reduzido.

A técnica FI é baseada na combinação da injeção da amostra, dispersão controlada e tempo exato. Os dois aspectos básicos de FI são: manipulação reprodutível das zonas de amostra e reagentes através de tempo preciso, e cálculo quantitativo da concentração do composto de interesse sob condições termodinâmicas de não equilíbrio. Na primeira edição de sua monografia, “Flow Injection Analysis”, publicada em 1981, Ruzicka e Hansen definiram FI como um método baseado na injeção da amostra líquida no fluxo contínuo não segmentado de um líquido adequado. A amostra injetada forma uma zona, que é então transportada ao detector, onde o sinal é continuamente registrado. No decorrer do processo, a amostra sofre dispersão na solução carregadora, que atua como diluente da zona injetada, resultando então gradientes de concentração. Em função da existência de gradientes de concentração e da medida ser feita com a zona de amostra em movimento, em relação ao sistema de detecção, um sinal transiente é

gerado, considerado uma característica importante de sistemas FI. A medida do sinal pode ser realizada como área de pico ou altura máxima de pico (Rocha et al., 2000).

Um sistema FI é constituído basicamente de um dispositivo para a propulsão dos fluidos, um dispositivo para a introdução de alíquotas reprodutíveis da solução amostra no sistema de fluxo, e um sistema de detecção para medir o sinal analítico em função da sua concentração (Faria & Pasquini, 1991).

2.5.1. Propulsão dos fluidos

Os equipamentos mais utilizados para movimentar soluções em sistemas de análise em fluxo são as bombas peristálticas. O uso difundido destes equipamentos deve-se a algumas características, como: robustez, controle de vazão em um amplo intervalo e em vários canais simultaneamente, possibilidade de impulsionar e aspirar soluções e simplicidade de uso. Como limitações pode-se citar o ruído gerado na linha base pela pulsação do fluido transportador, o que é particularmente importante quando da utilização de detectores amperométricos ou voltamétricos (sensíveis à vazão) (Matos et al., 2001).

2.5.2. Injetores

O injetor é o dispositivo fundamental do sistema FI, pois a introdução reprodutível de uma alíquota da solução amostra, no fluido carregador, é um dos fatores básicos para garantir bom desempenho nas metodologias que empregam sistemas FI. Além de introduzir a amostra no percurso analítico, o injetor pode ser utilizado para comutar a posição de uma minicoluna, nas etapas de adsorção e dessorção do analito em sistemas de pré-concentração em fluxo (Reis & Bergamin-Filho, 1993). A introdução da amostra, no sistema FI, pode ser feita com seringas, injetores proporcionais ou válvulas rotacionais.

A seringa hipodérmica foi empregada nos primeiros trabalhos de sistemas FI. Uma alíquota da amostra era inserida no fluxo carregador através deste dispositivo, que perfurava um septo de borracha. O sistema contendo o septo, denominado de injetor, tinha uma vida útil muito curta, devido a vazamentos no septo de borracha após duas ou três dezenas de injeções (Reis & Bergamin-Filho, 1993).

O injetor proporcional tem sido muito usado na elaboração de diagramas de fluxo. Além de ser muito versátil, pode ser facilmente construído. Este dispositivo é

constituído de três peças de acrílico, sendo duas fixas e uma móvel. A parte central pode ser deslocada em relação às duas laterais. Por meio deste movimento, o injetor coleta a amostra e a insere no percurso analítico. O diagrama de fluxo pode ser criado em função do injetor.

Embora apresentem conceitos distintos, os injetores empregados em sistemas FI, desde o início, sempre foram dispositivos compactos, formados por uma única unidade. Atualmente, esta concepção mudou com o uso de componentes discretos, por exemplo, válvulas solenóides de três vias, que para formar um injetor com uma única seção de injeção, são necessárias três delas.

As válvulas solenóides de três vias permitem que se altere facilmente o funcionamento do módulo de análise (Reis & Bergamin-Filho, 1993). Estas válvulas possuem dois canais conectados independentemente a um canal comum, por meio da ativação ou desativação de uma bobina solenóide que faz parte do dispositivo. O canal comum é geralmente considerado como o canal de entrada do fluxo, enquanto os dois canais independentes como os canais de saída do fluxo, o que permite selecionar uma das duas direções distintas do fluxo. Os dois canais de saída são perpendiculares ao canal de entrada e opostos entre si (Ganzaroli, 2001).

2.5.3. Detectores

Entre os detectores acoplados a sistemas de análise por injeção em fluxo, os mais populares são os espectrofotométricos ultravioleta-visível (UV-VIS), fluorescência e eletroquímico. A detecção eletroquímica oferece vantagens sobre a detecção espectrofotométrica quando as espécies de interesse não possuem um grupo cromóforo que absorve na região UV-VIS, ou quando as espécies apresentam baixo coeficiente de absorbância molar. Apresenta também vantagens sobre a detecção fluorimétrica de compostos eletroativos que não têm propriedades fluorescentes, porque não necessita da derivatização. Entre as técnicas eletroquímicas empregadas na detecção em fluxo, as mais exploradas são a coulometria e a amperometria devido a vantagens, tais como, baixo limite de detecção, seletividade e uso de instrumentação de baixo custo comparado aos empregados na detecção UV e fluorescência (Dos Santos et al., 2009).

Entretanto, a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) e/ou a espectrometria com emissão ótica (ICP OES) podem ser facilmente

acopladas aos sistemas de análise em fluxo, pois as etapas de pré-concentração/eluição podem ser efetuadas em modo contínuo com a atomização (Tyson, 1990).

2.6. Espectrometria de absorção atômica

A detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama associada aos sistemas de pré-concentração em fluxo foi empregado pela primeira vez por Olsen et al., (1983).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos em baixas concentrações nas mais diversas amostras. A 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 (HGAAS) tem sido usada para a determinação de germânio, estanho, chumbo, arsênio e antimônio (Silva, 2004). A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) tem sido muito aplicada para a determinação de metais em baixas concentrações em amostras ambientais e biológicas, devido a sua alta sensibilidade (Silva, 2004).

Apesar da alta sensibilidade, as análises por GFAAS 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 notável devido a sua alta especificidade e seletividade (Melo, et al., 2000), proporcionando uma análise com razoável precisão e exatidão. Em relação à forma de atomização, a FAAS apresenta um sistema de detecção relativamente simples, quando comparada com outras técnicas, como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), que requer equipamento mais sofisticado e também pode ser mais sensível à interferência de matriz (Lajunen, 1992). Também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras (Tao et al., 2003), pois está disponível na maioria dos

laboratórios, devido ao baixo custo do equipamento e sua alta velocidade analítica (Lemos & Ferreira, 2001). Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações com relação à sensibilidade do instrumento, devido à eficiência de amostragem limitada e ao baixo tempo de residência do elemento de interesse na chama, que é menor do que 1 ms. A baixa eficiência de amostragem ocorre porque apenas uma pequena parte da solução nebulizada alcança a chama. Por causa destes fatores, a FAAS apresenta limites de quantificação na faixa de mg L^{-1} (Pereira & Arruda, 2003).

Em determinações analíticas por FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante de uma mistura da solução amostra e os gases combustível e comburente. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C, onde os átomos do elemento de interesse são convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimentos de onda característicos. Esta radiação absorvida pode ser medida, e a quantidade do elemento de interesse é determinada através de uma curva de calibração.

O fenômeno de absorção atômica somente ocorrerá quando uma população de átomos estiver no estado fundamental gasoso, que irá receber a energia quantizada suficiente para resultar a excitação do elemento. No processo de excitação do átomo, o seu elétron de valência sofre uma transição para um orbital mais externo. A diferença de energia, nesta transição eletrônica, corresponde a um determinado comprimento de onda ou frequência, que é considerado como uma linha espectral no espectro de absorção. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal emitido deve ser proporcional à população dos átomos no estado fundamental gasoso (Welz; Sperling, 1999).

Desta forma, devido à sua excelente precisão, seletividade e baixo custo, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma das técnicas mais comumente empregadas para a determinação elementar em vários tipos de amostras, no entanto, problemas inerentes à sua sensibilidade, dificultam determinações em alguns tipos de amostras.

2.7. Determinações de íons metálicos em matrizes alcoólicas

Grande parte das determinações de íons metálicos em meio alcoólico, tem sido realizadas utilizando-se métodos eletroanalíticos, principalmente em bebidas alcoólicas destiladas (Baldo & Daniele, 2006), vinhos (Misiego et al., 2004) e cerveja (Agra-Gutierrez et al., 1999). Geralmente, a determinação de metais em bebidas com maior

teor alcoólico e obtidas por destilação é mais facilmente realizada, isto porque estas bebidas apresentam menor quantidade de concomitantes orgânicos do que as bebidas obtidas por fermentação (Takeuchi, 2008).

Desta forma, diante do pequeno número de trabalhos disponíveis na literatura, envolvendo pré-concentração em linha para a determinação de metais em baixas concentrações em matrizes alcoólicas, métodos de pré-concentração alternativos têm sido propostos, para determinação de íons metálicos nestas matrizes.

2.7.1. Etanol Combustível

O etanol combustível brasileiro é produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, sendo produzidos dois tipos deste combustível: o álcool anidro e o hidratado. O primeiro é utilizado como um aditivo da gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem, sendo adicionado, no máximo, 25% (v/v) de álcool anidro à gasolina. Esta medida promoveu a completa substituição do tetraetila de chumbo (Rosillo-Calle & Cortez, 1998), o qual era misturado à gasolina com o objetivo de aumentar sua octanagem. Já o álcool hidratado é utilizado diretamente como combustível em motores movidos a álcool ou misturado à gasolina, em diferentes proporções, em automóveis bicomcombustível.

Além das vantagens em termos ambientais, a produção do etanol combustível teve um forte impacto social no Brasil, sendo que na safra 96/97 a indústria sucroalcooleira empregava diretamente cerca de 1 milhão de pessoas, das quais 400 mil somente em São Paulo (Rosillo-Calle & Cortez, 1998), estado responsável por 65% da produção nacional de álcool. Economicamente, a atividade canavieira também desempenha um papel crucial, sendo o faturamento da safra 96/97 da indústria sucroalcooleira paulista estimado em 5 bilhões de dólares (Rosillo-Calle & Cortez, 1998).

Além de reduzir os níveis de emissão de poluentes, a produção do etanol combustível é um processo que absorve grandes quantidades de CO₂. Estima-se que as grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar absorvem o equivalente a um quinto da emissão total de carbono resultante da queima de combustíveis fósseis no Brasil, ou seja, uma redução de 39 milhões de toneladas de CO₂ por ano (Rosillo-Calle & Cortez, 1998). Atualmente, a queima do bagaço de cana para co-geração de calor e eletricidade

é uma prática promissora (Macedo, 1998) e que tornou 95% das usinas paulistas autosuficientes em eletricidade (Rosillo-Calle & Cortez, 1998).

Neste contexto, o etanol apresenta-se como um combustível limpo, renovável, estritamente nacional e que pode contribuir de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil. Além disso, nos últimos anos, as características atrativas do etanol combustível produzido no Brasil têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos da América e Japão. Desta forma o etanol combustível brasileiro poderá, em um futuro próximo, desempenhar um importante papel dentro da política energética mundial.

No entanto, para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é de extrema importância um maior rigor na regulamentação quanto aos constituintes e possíveis impurezas, orgânicas ou inorgânicas, presentes neste combustível. Além disso, tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente o desempenho do motor (Pereira et al., 2005), intensificar as propriedades corrosivas do etanol (Tanaka et al., 1991) ou aumentar os níveis de emissão de poluentes. Assim, é de extrema importância a identificação e quantificação destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol durante as etapas de produção e/ou armazenamento do mesmo.

Como contaminantes inorgânicos do álcool combustível destacam-se ânions, tais como: sulfato e cloreto; e íons metálicos, tais como: potássio, sódio, ferro, níquel e cobre; sendo os 3 últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias. Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no álcool combustível, os íons metálicos merecem atenção particular e representam um grande desafio analítico. A determinação de íons metálicos em etanol combustível é dificultada devido à suas baixas concentrações em amostras comerciais e a falta de amostras certificadas. Entretanto, mesmo em baixas concentrações, os íons metálicos desempenham um importante papel na manutenção dos motores automotivos, pois a presença destes íons pode acelerar a corrosão dos componentes metálicos do motor ou promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina (Tanaka et al., 1991), o que diminui consideravelmente seu tempo de vida útil. Além disso, os metais pesados podem envenenar catalisadores em processos industriais que utilizam o álcool como matéria prima, como por exemplo, na produção de eteno (Brüning & Malm, 1982).

Com relação aos possíveis íons metálicos presentes no etanol combustível, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamenta apenas as concentrações máximas permitidas de cobre, ferro e sódio (ANP, 2001). O método analítico preconizado por esta agência para a determinação do teor de cobre e ferro no álcool combustível é baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), enquanto para o sódio, o método analítico regulamentado, baseia-se na técnica de fotometria de chama. Para o álcool hidratado, as concentrações máximas de ferro e sódio permitidas pela ANP são de 5 e 2 mg L⁻¹, respectivamente. No álcool anidro, a concentração de cobre deve ser inferior a 0,07 mg L⁻¹. As normas técnicas adotadas para a quantificação dos metais pesados em etanol combustível envolvem procedimentos que demandam elevado tempo de análise e mão-de-obra especializada. Desta forma, diversos métodos alternativos têm sido propostos na literatura.

A técnica mais amplamente utilizada para a determinação de metais em álcool combustível é a técnica de AAS, sendo encontrados na literatura trabalhos utilizando diferentes estratégias analíticas para a viabilização de tais determinações (Korn et al., 2007), dentre as quais pode-se citar: a utilização de forno de grafite com grande variedade de modificadores químicos, a inclusão de etapas de pré-concentração, entre outros.

Durante as décadas de 80 e 90, foram desenvolvidas diversas propostas envolvendo etapas de pré-concentração de íons metálicos para sua posterior quantificação por AAS (Gomes et al., 1998). Padilha *et al.* (1999) determinaram Cu(II), Fe(II), Ni(II) e Zn(II) em álcool combustível empregando a técnica de FAAS, após pré-concentração destes íons metálicos em carboximetilcelulose. Segundo os autores, o método proposto também pode ser aplicado na determinação de cádmio, cobalto e chumbo nesta matriz. Os autores verificaram que a carboximetilcelulose apresenta elevada resistência mecânica, sendo eficiente para a pré-concentração de íons metálicos mesmo após dois meses de uso.

Dentre os materiais empregados para pré-concentração de íons metálicos, destacam-se aqueles baseados em sílicas organofuncionalizadas com grupos contendo átomos de S, N ou O, os quais são capazes de pré-concentrar eficientemente íons metálicos por complexação (Macedo Junior, et al., 2004). A ampla utilização desses materiais em sistemas de pré-concentração se deve ao fato de que, a sílica reúne algumas propriedades que a torna bastante atrativa, tais como: elevada resistência

mecânica, baixa solubilidade em meio aquoso e alcoólico e elevada área superficial (Roldan, et al., 2004). Além disso, sua superfície pode ser facilmente modificada com uma infinidade de compostos químicos, o que a torna um material bastante versátil e permite o desenvolvimento de sistemas para a pré-concentração e posterior quantificação de inúmeras espécies químicas.

Gomes *et al.* (1998) descreveram a utilização de sílica gel modificada com 5-amino-1,3,4- tiadiazol-2-tiol para a pré-concentração de Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em meio alcoólico e posterior quantificação por FAAS. A capacidade de adsorção da sílica modificada para os cátions estudados foi: Cd = 0,11, Co = 0,10, Cu e Fe = 0,20, Ni = 0,16, Pb = 0,08 e Zn = 0,12 mmol g⁻¹. Foram realizados experimentos em fluxo sendo observado uma recuperação de 100% dos cátions adsorvidos na coluna (2 g de sílica modificada) utilizando-se 5 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹ como eluente.

Em nosso grupo de pesquisa, foi desenvolvido um método de pré-concentração em fluxo para determinação de íons Cd(II) em amostras de etanol combustível utilizando uma minicoluna preenchida com vermicomposto (Bianchin, et al., 2009), sendo observados fatores de recuperação de 94,7 a 100%. Em um trabalho semelhante foi utilizada uma minicoluna preenchida com sementes de *Moringa oleifera*, tendo sido encontrados recuperações próximas a 100% (Alves, et al., 2010).

A Tabela 7 apresenta os valores para limites de detecção observados em métodos de pré-concentração para determinação de íons metálicos em etanol combustível.

Tabela 7: Características de diferentes métodos para determinação de íons metálicos em etanol combustível.

Método	Analito	LD	Referência
Voltametria de Redissolução Anódica	Zn(II)	$2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Oliveira et al., 2002
ETV-ICP-MS	Cd(II)	$0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Saint’Pierre et al., 2006
UV-VIS	Cu(II)	$8,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Teixeira et al., 2006
ICP-MS	Pb(II)	$0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Saint’Pierre et al., 2006
Voltametria de Redissolução Anódica	Pb(II)	$7,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Bergamini et al., 2006

2.7.2. Cachaça

Tal como o vinho na Itália, o uísque na Escócia, a cerveja na Alemanha, o Brasil vem se destacando na produção de cachaça, sendo a segunda bebida alcoólica mais consumida no país. Definida pelo Decreto nº 2314, de 04/09/1997, artigo 91, como a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v) em álcool, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar (Souza et al., 2009).

Minas Gerais destaca-se na produção de aguardente, representando uma produção anual de 120 milhões de litros gerando cerca de 120 mil empregos diretos e três vezes mais empregos indiretos nos setores que gravitam em torno dela durante a entressafra agrícola. Apesar da alta produção, menos de 1% da cachaça produzida é exportada (Neves et al., 2007), desta forma esforços tem sido feitos para aumentar esse

número, entretanto se faz necessário o desenvolvimento de métodos de análise que garantam a qualidade do produto.

Devido à complexidade da composição química da cachaça assim como de outras bebidas destiladas, as análises químicas dessas matrizes podem ser divididas, para um estudo sistemático, em duas porções: os perfis inorgânico e orgânico. A fração inorgânica é constituída principalmente por íons metálicos: Al(III), Cd(II), Pb(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Sn(II), Fe(III), Li(I), Mg(II), Mn(II), Hg(II), Ni(II), K(I), Na(I) e Zn(II) e espécies catiônicas não metálicas como As. Apesar da grande variedade de metais encontrados na cachaça, os constituintes orgânicos são muito mais conhecidos e estudados.

A concentração de metais em muitas bebidas alcoólicas pode ser um parâmetro importante que afeta o consumo e a conservação deste produto (Korn, et al., 2007). Isto decorre dos efeitos positivos e negativos causados direta ou indiretamente pela presença de metais.

Efeitos negativos incluem a deterioração da bebida, o que causa efeitos sensoriais e pode acarretar em conseqüências para a saúde do consumidor (Mayer et al., 2003; Green et al., 1997). Já os efeitos positivos incluem a remoção de odores e gostos (Akrida- Demertzi & Koutinas, 1992) e a melhora no desempenho dos processos fermentativos.

A presença de íons metálicos nesse tipo de bebidas está intimamente relacionada à matéria-prima e a contaminação proveniente dos sistemas de produção e estocagem. O cobre é um dos metais indesejáveis na aguardente. A presença deste metal na bebida provém da constituição do material utilizado na construção de alambiques. Este metal contribui para a eliminação de determinados odores desagradáveis observados em aguardentes destiladas em alambiques feitos com outros materiais, como o aço inox. O excesso de cobre pode ser tóxico devido à afinidade do cobre com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas. Sua presença em excesso está associada a várias doenças, como a epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como à perda do paladar (Sargentelli, 1996). Entretanto, a presença de outros metais mesmo que em baixas concentrações compromete a qualidade do produto.

De acordo com a legislação brasileira, a cachaça pode conter um máximo de 5 mg L⁻¹ de zinco, o que demonstra a importância do desenvolvimento de métodos simples, rápidos e de baixo custo que garantam a qualidade desta bebida.

Métodos analíticos para determinação de íons metálicos freqüentemente requerem etapas de pré-tratamento com destruição da matriz orgânica, como a digestão por microondas (Salvo et al., 2003; Dugo et al., 2004). Dentre esses métodos pode-se destacar a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica (EAS) (Camean et al., 2001) e os métodos eletroquímicos (Farias-Almeida et al., 2003).

Barbeira *et al.* (1995) utilizaram a técnica de voltametria de redissolução anódica e um eletrodo de gota pendente de mercúrio para a determinação de cobre, zinco e chumbo em diferentes amostras de bebidas alcoólicas destiladas produzidas a partir da cana-de-açúcar. Várias técnicas de redissolução anódica foram estudadas neste trabalho, sendo observada melhor resposta para a técnica de voltametria de varredura linear. Devido à presença de espécies iônicas em concentrações relativamente altas nestas amostras, as medidas voltamétricas puderam ser realizadas diretamente sem a necessidade de adição de um eletrólito de suporte (ES), além de não ser necessária qualquer etapa de pré-tratamento da amostra. Os resultados obtidos pelo método proposto pelos autores foram comparados aos obtidos por FAAS, sendo observado menor erro relativo para as medidas de redissolução.

Pinto *et al.* (2005) desenvolveram um método analítico utilizando calibração por ajuste de matriz (solução aquosa com 40% v/v em etanol) para determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama. O método foi aplicado para determinar ambos os metais em 52 amostras de cachaça provenientes de produtores da região do Vale do Jequitinhonha, Estado de Minas Gerais, Brasil. As curvas de calibração por ajuste de matriz apresentaram coeficientes de correlação linear maiores que 0,999. Estudos de recuperação das amostras mostraram resultados na faixa de 86,2 a 126,3% para Cu e de 87,0 a 96,5% para Zn, o que indicou uma apropriada exatidão do método de calibração usado.

Apesar da sensibilidade destes métodos, a maioria necessita de instrumentação de custos elevado, dificultando seu uso. Desta forma, o desenvolvimento de métodos de baixo custo e que apresentem elevada sensibilidade são de extrema importância para garantir a qualidade da cachaça brasileira.

3.0. OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos deste trabalho são:

- ✓ Obter o carvão natural a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera* e utilizá-lo como bioadsorvente em processos de extração em fase sólida.
- ✓ Caracterizar as cascas precursoras bem como carvão natural por técnicas espectroscópicas e termogravimétricas, e ainda avaliar o comportamento adsorativo do íon metálico Zn(II) neste material.
- ✓ Desenvolver um método de concentração de Zn(II) em sistemas de análise por injeção em fluxo empregando o carvão natural como bioadsorvente para a quantificação deste íon em matrizes alcoólicas com ênfase em amostras de cachaça e etanol combustível.

4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Padrões, reagentes e amostras

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico, utilizando água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Gehaka, (São Paulo, Brasil). Para os estudos de pré-concentração da espécie Zn(II), os quais compreendem as otimizações das variáveis químicas e de fluxo do sistema, as soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir da diluição de soluções estoque 1000 mg L^{-1} (Carlo Erba, Val de Reuil, França) em solução hidroalcolica 80% (v/v). Para a construção das isotermas de adsorção, as soluções de trabalho foram preparadas a partir da diluição em água de soluções estoque 1000 mgL^{-1} (Carlo Erba, Val de Reuil, França). Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HNO_3 (Nuclear, São Paulo, SP), ambas $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

Em relação ao material adsorvente utilizado nesse trabalho, as sementes de *Moringa oleifera* foram coletadas na cidade de Ituiutaba-MG. Após obtenção do material, as cascas foram separadas das sementes e, então, lavadas duas vezes com água deionizada e secas ao ar durante 8 horas.

As amostras de cachaça e etanol combustível empregadas nos testes de exatidão foram adquiridas no comércio local.

4.2. Instrumentação

- ✓ Agitador magnético - modelo 0110 (Evlab, Londrina-PR, Brasil)
- ✓ Balança Analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (OHAUS, Florham Park, USA).
- ✓ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo SpectrAA-220 (Varian®, Victoria, Austrália).
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho - Modelo IR. Prestige - 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão)
- ✓ Difratorômetro de Raio-X - Shimadzu XRD 6000.
- ✓ Analisador Termogravimétrico – Metler Toledo TGA/SDTA.

- ✓ 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).
- ✓ Bomba peristáltica Gilson® Minipuls 3 (Villiers Le Bel, França) equipada com 8 canais e tubos Tygon® de polietileno.
- ✓ Válvulas solenóides de três vias – NResearch – USA.

4.3. Metodologia Analítica

4.3.1. Preparação do carvão obtido através das cascas de sementes de *Moringa oleifera*

As cascas de *M. oleifera* foram trituradas em liquidificador de uso doméstico lavadas duas vezes com água deionizada, secas a 110°C durante 4 horas e colocadas sob agitação durante 1 hora com solução de HNO₃ 0,1 molL⁻¹. Após filtração as cascas foram tratadas com metanol P.A. durante 4 horas e, finalmente, secas em mufla (Microen EL- 003) durante 1 hora a 200°C (Aktar et. al., 2007). A figura 9 apresenta o carvão obtido após este procedimento.

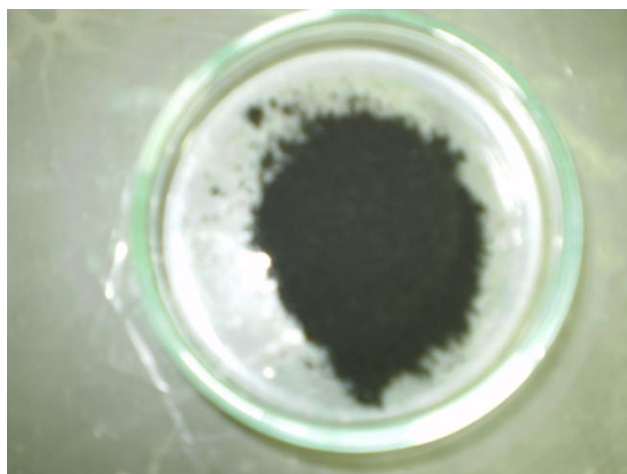


Figura 9: Carvão obtido a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera*. Foto: Alves, V. N, Uberlândia, 2010.

4.3.2. Caracterização do bioadsorvente

As cascas das sementes de *Moringa oleifera* “in natura” e após tratamento térmico foram caracterizadas por diversas técnicas, utilizando partículas com diâmetro $\leq 500 \mu\text{m}$.

4.3.2.1. Determinação do Ponto de Carga Zero

Este parâmetro conhecido como pH no ponto de carga zero é importante quando se deseja investigar o desempenho de certo material sólido como adsorvente de cátions. Esta adsorção será significativa na faixa de pH em que as superfícies estejam negativamente carregadas, visto que a atração eletrostática é um componente importante tanto para processos de fisissorção quanto de quimissorção (Crow, 1994).

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ é descrita por Regalbuto *et. al.* (2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 molL^{-1} e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 molL^{-1} , já que ambos os reagentes possuem atividade próxima a sua concentração.

4.3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

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

Os espectros na região do infravermelho médio foram registrados no Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR. Prestige - 21. As amostras foram secas e prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 1000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.3.2.3. Análise Termogravimétrica

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou temperatura. Elas mostram a perda de massa de uma substância submetida a uma taxa de aquecimento constante em um intervalo de tempo determinado (Anwar & Rashid, 2007).

A análise termogravimétrica das cascas precursora foi realizada utilizando um Analisador Termogravimétrico, TA Instruments TGA 2950. A amostra foi previamente seca em estufa e massas de 5,3 g foram pesadas para análise, em faixa de temperatura de 25 a 600°C, a uma taxa de aquecimento de 20°min⁻¹ sob atmosfera inerte de nitrogênio N₂ (g).

4.3.2.4. Difração de raios-X

A difração de raios-X do pó (DRX) é um método de identificação das fases presentes em um material. Nesta análise, os materiais com arranjo ordenado e repetitivo apresentam difratogramas contendo picos de difração definidos (Cullity, 1956).

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

4.3.2.5. Construção das isotermas de adsorção

Com o intuito de se obter a capacidade máxima adsorviva (CMA) do bioadsorvente em questão pelos íons Zn(II), foram construídas isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir e Freudlich.

Inicialmente foi realizado um experimento em batelada a fim de avaliar o tempo de agitação necessário para que o equilíbrio seja atingido. Neste experimento, 50,0 mg do carvão natural foram colocadas sob agitação com 50,0 mL de uma solução de Zn(II) 25 mg L⁻¹.

De posse do melhor resultado para o tempo de agitação, 50,0 mg do material adsorvente dispostos em frascos de polietileno abertos à temperatura ambiente, foram agitados com 50 mL de soluções de íons Zn(II) em concentrações crescentes de 2 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.

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) da solução de equilíbrio (C_e) após a agitação e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,05L).

4.3.3. Procedimento do sistema de pré-concentração em fluxo

O material bioadsorvente foi aplicado em um sistema de pré-concentração automatizado, similar ao sistema de pré-concentração desenvolvido por Ferreira *et al.*, 2001. O módulo de análise é composto de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma minicoluna de Teflon[®], preenchida com o material adsorvente, que foi acoplada ao espectrômetro de absorção atômica com chama, conforme mostra a figura 10. A minicoluna, com 60 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi preenchida em ambas extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda do material. A eficiência da minicoluna foi estável durante todos os experimentos. As quatro válvulas solenóides de três vias foram acionadas por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5. As etapas de pré-concentração e eluição foram controladas por tempo. O sistema de pré-concentração em linha foi otimizado pelo método multivariado, com a finalidade de determinar as condições químicas e de fluxo ótimas para a determinação do íon de interesse.

Na etapa de pré-concentração (figura 10A), a válvula V1 foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. Um volume de 10 mL da solução contendo o íon de interesse foi continuamente injetado no sistema de pré-concentração em uma vazão de 6,0 mL min⁻¹. Esta solução fluiu através da válvula V1, minicoluna e válvula V2, respectivamente, sendo o efluente descartado. Neste estágio, ocorre a troca iônica na minicoluna e o eluente, uma solução de HNO₃, é bombeada para o seu próprio frasco através da linha de retorno. O volume da solução pré-concentrada foi proporcional à vazão de bombeamento e ao tempo de acionamento da válvula V1.

Na etapa de eluição (figura 10B), a válvula V1 foi desligada e as válvulas V2, V3 e V4 foram acionadas pelo programa do computador. O eluente (HNO₃ 1,0 molL⁻¹),

percolou pelas válvulas V2, V3 e minicoluna, respectivamente, em uma vazão de 4,0 mL min⁻¹.

O eluato, que é o eluente mais o analito, ao passar pela válvula V4, foi introduzido diretamente no sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. O fluxo do eluente passou pela minicoluna no sentido inverso ao fluxo da solução amostra. As leituras dos sinais analíticos foram realizadas como área de pico. Todas as análises foram feitas em triplicata.

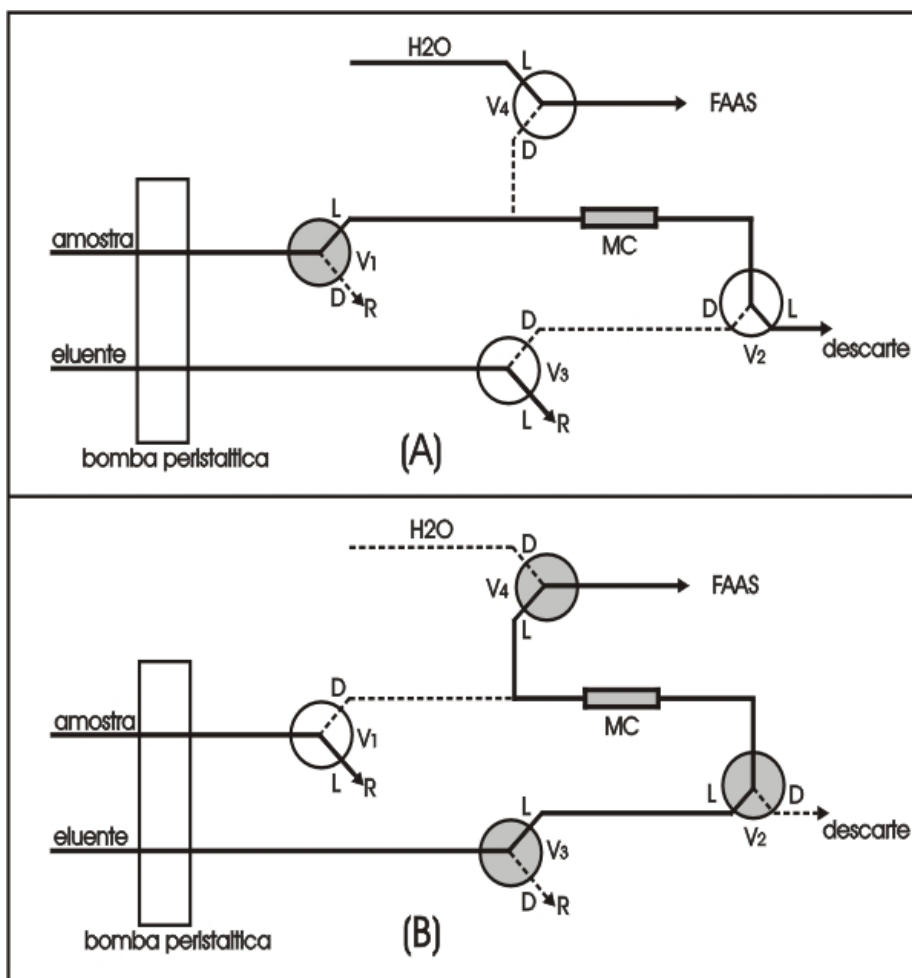


Figura 10: Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, L: via aberta, D: via fechada, MC: minicoluna contendo o adsorvente, R: retorno do fluxo da amostra ou eluente. Círculo hachurado: válvula ligada e círculo em branco: válvula desligada.

4.3.4. Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração

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.

Neste trabalho, o método de otimização multivariado foi escolhido para avaliação das variáveis que influenciam o sistema.

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

Para avaliar a influência dos fatores (vazão de pré-concentração, concentração do eluente, massa do adsorvente e pH da amostra) e suas interações no sistema de pré-concentração, um planejamento fatorial 2^4 foi usado. Os níveis selecionados para os fatores estão definidos na tabela 8, onde os valores codificados (-1) e (+1) correspondem aos níveis baixo e alto do planejamento respectivamente.

Tabela 8. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^4 aplicado ao sistema de pré-concentração.

Concentração do eluente (molL⁻¹)	Vazão de pré- concentração (mLmin⁻¹)	pH	Massa do adsorvente (mg)
0,5 (-1)	3,0 (-1)	4,0 (-1)	30,0 (-1)
0,5 (-1)	3,0 (-1)	4,0 (-1)	60,0 (+1)
0,5 (-1)	3,0 (-1)	9,0 (+1)	30,0 (-1)
0,5 (-1)	3,0 (-1)	9,0 (+1)	60,0 (+1)
0,5 (-1)	6,0 (+1)	4,0 (-1)	30,0 (-1)
0,5 (-1)	6,0 (+1)	4,0 (-1)	60,0 (+1)
0,5 (-1)	6,0 (+1)	9,0 (+1)	30,0 (-1)
0,5 (-1)	6,0 (+1)	9,0 (+1)	60,0 (+1)
1,5 (+1)	3,0 (-1)	4,0 (-1)	30,0 (-1)
1,5 (+1)	3,0 (-1)	4,0 (-1)	60,0 (+1)
1,5 (+1)	3,0 (-1)	9,0 (+1)	30,0 (-1)
1,5 (+1)	3,0 (-1)	9,0 (+1)	60,0 (+1)
1,5 (+1)	6,0 (+1)	4,0 (-1)	30,0 (-1)
1,5 (+1)	6,0 (+1)	4,0 (-1)	60,0 (+1)
1,5 (+1)	6,0 (+1)	9,0 (+1)	30,0 (-1)
1,5 (+1)	6,0 (+1)	9,0 (+1)	60,0 (+1)

Após verificação das variáveis mais significantes (vazão de pré-concentração e concentração do eluente) para o sistema de pré-concentração, estas foram otimizadas através da construção de uma superfície de resposta. Os sete experimentos requeridos pela matriz são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Matriz para otimização da vazão de pré-concentração e concentração do eluente.

Experimento	Vazão de pré-concentração	Concentração do eluente
1	4,0	0,50
2	4,5	0,25
3	4,5	1,0
4	5,0	0,25
5	5,5	1,0
6	5,5	0,25
7	6,0	0,5

4.3.5. Testes de seletividade

O efeito dos íons Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Cd(II), Cu(II) e Fe(III), foi avaliado a fim de checar se esses íons interferem na adsorção de 10 mL de um solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn(II) sob as condições otimizadas.

O carvão obtido a partir das cascas de sementes de *M. oleifera* é caracterizado por ser um trocador catiônico. Desta forma, a competição entre íons concomitantes e o íon de interesse pode ser dependente de suas concentrações e também da afinidade relativa pela superfície do adsorvente, bem como do número de sítios ativos disponíveis.

Usualmente, o efeito de íons concomitantes é avaliado usando métodos univariados, adicionando à solução de trabalho uma concentração conhecida de apenas um cátion de cada vez, desta forma, o efeito de cada íon é avaliado individualmente não sendo possível obter informações a respeito das interações entre tais efeitos. Esse tipo de estudo, requer um longo tempo, além de não representar uma situação real, na qual uma amostra pode conter vários íons ao mesmo tempo (Roux et al., 2008). Por essa razão, um estudo de interferente foi realizado usando um planejamento fatorial fracionado 2^{7-3} , resultando em 16 experimentos. A composição do planejamento, bem como, os níveis selecionados (concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$) para os fatores estão definidos na tabela 10.

Tabela 10: Níveis e fatores usados para avaliação dos íons concomitantes selecionados usando planejamento fatorial fracionado.

Fator	(-)	(+)
Ca(II)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
Mg(II)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
Na(I)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
K(I)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
Cd(II)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
Cu(II)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹
Fe(III)	0 ug L ⁻¹	500 ug L ⁻¹

4.3.6. 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.

4.3.6.1. Homogeneidade e Estabilidade das cascas de semente de *M. oleifera*

Nos testes de homogeneidade quatro diferentes colunas foram montadas com o adsorvente utilizando tamanho de partículas com faixa granulometria entre $850 \mu\text{m} \leq G \leq 1400 \mu\text{m}$, e massa de semente triturada, 30,0 mg. Em cada coluna foram efetuados três ciclos de pré-concentração/eluição. O desvio padrão relativo (%DPR) entre as medidas de cada coluna foi empregado como indicativo da homogeneidade.

Em relação à estabilidade, uma mesma coluna recheada com 30,0 mg do carvão com a granulometria supracitada, foi submetida a 90 sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição, respectivamente.

4.3.6.2. Faixa linear, cálculo dos limites de detecção (L.D.), de quantificação (L.Q.) e precisão

A faixa linear da proposta desenvolvida foi avaliada no intervalo de 5 µg L⁻¹ a 50 µg L⁻¹ para Zn(II). A precisão foi avaliada em termos da repetibilidade após 10 sucessivas análises de soluções de Zn(II) 20 µg L⁻¹, enquanto que os L.D. e L.Q. foram estimados através das medidas de branco (n = 10), conforme descrito na literatura (Analytical Methods Committee, 1987).

4.3.7. Parâmetros para descrição da eficiência de um sistema de pré-concentração em linha

4.3.7.1. Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento é o critério mais utilizado para avaliação dos sistemas de pré-concentração. Matematicamente o termo é a razão entre a concentração do elemento de interesse na solução obtido após concentração, C_c, e a concentração original, C_o:

$$FE = \frac{C_c}{C_o} \quad (8)$$

Na prática, a estimativa do FE, não é tão simples e direta como é mostrado acima, devido a concentração verdadeira do elemento de interesse na solução concentrada C_c, ser desconhecida. No entanto, uma aproximação de FE é aceita pela sua definição como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem a etapa de pré-concentração:

$$FE = \frac{b_p}{b_s} \quad (9)$$

Sendo b_p o coeficiente angular da curva de calibração com a etapa de pré-concentração e b_s o coeficiente angular da curva de calibração sem a etapa de pré-concentração.

A avaliação é então baseada no aumento da resposta do detector e não no aumento da concentração verdadeira. No entanto, os valores de FE deduzidos concordarão com o valor verdadeiro, se as condições analíticas características, que

incluem a resposta do detector, permanecerem as mesmas para as duas curvas de calibração.

Desta forma, o fator de enriquecimento foi estimado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas com e sem a etapa de pré-concentração (Ferreira et al., 2003). A curva de calibração sem a etapa de pré-concentração foi construída pela aspiração direta de aproximadamente 415 µL da solução concentrada do elemento de interesse, contida em um pequeno frasco de vidro, para o sistema nebulizador-queimador do espectrômetro de absorção atômica com chama.

4.3.7.2. Eficiência da concentração (EC)

Embora o FE seja indispensável para a avaliação de um sistema de pré-concentração, quando utilizado sozinho, ele não fornece informações adequadas sobre sua eficiência. Um alto fator de enriquecimento, não está necessariamente associado com uma alta eficiência.

EC é definido como o produto do fator de enriquecimento (FE) pela frequência f do número de amostras analisadas por minuto, expressa em min^{-1} . Deste modo, se a frequência de amostragem for expressa em amostras analisadas por hora, tem-se:

$$EC = FE \times \frac{f}{60} \quad (10)$$

4.3.7.3. Índice de consumo (IC)

O índice de consumo, IC, reflete outro aspecto da eficiência de um sistema de pré-concentração. Este conceito é definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para achar um FE unitário e pode ser expresso pela equação:

$$IC = \frac{V_s}{FE} \quad (11)$$

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

4.3.8. Testes de recuperação

A exatidão do método proposto para pré-concentração de Zn(II) foi verificada a partir da análise de amostras de cachaça e etanol combustível, fortificadas com solução padrão de Zn(II). Os testes de recuperação foram realizados pelo método da adição padrão.

A adição padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. Na adição padrão, quantidades conhecidas do elemento de interesse são adicionadas à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal, deduzimos quanto deste elemento estava presente na amostra original, desta forma, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (Harris, 2008), tem-se que:

$$\frac{\text{Concentração do analito na solução inicial}}{\text{Concentração do analito mais o padrão na solução final}} = \frac{\text{Sinal da solução inicial}}{\text{Sinal da solução final}} \quad (12)$$

4.3.9. Comparação com outro adsorvente

A fim de avaliar o desempenho do carvão natural obtido através das cascas de sementes de *Moringa oleifera*, o mesmo foi comparado com carvão comercial CAS [7440-44-0] (Dinâmica, Diadema – SP). Para tanto os adsorventes foram utilizados para a confecção de duas colunas contendo em cada uma delas um dos adsorventes. Sob as condições ótimas para o método, essas colunas foram utilizadas no sistema de pré-concentração em fluxo para a construção de curvas de calibração.

O desempenho de cada material foi avaliado a partir das figuras analíticas obtidas para o método: sensibilidade, limite de detecção, fator de pré-concentração, eficiência de concentração e índice de consumo.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1. Caracterização do carvão obtido a partir das sementes de *M. oleifera*

As cascas das sementes de *Moringa oleifera* após tratamento químico e térmico, passam a possuir maior área superficial e diâmetro dos poros, o que é devido provavelmente ao fato de que o tratamento ácido pode dissolver os minerais da superfície do material adsorvente, aumentando o volume dos poros e a área superficial (Shaobin et al., 2005), enquanto a ativação térmica aumenta a porosidade do material (Aktar et al., 2007). Os procedimentos de caracterização descritos abaixo evidenciam as mudanças observadas na superfície do bioadsorvente após produção do carvão.

5.1.1.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Objetivando o melhor entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa, foram realizadas medições do PCZ para determinar o pH onde as cargas superficiais se anulam.

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

A figura 11 apresenta o gráfico obtido para determinação do PCZ e observa-se uma faixa praticamente constante entre pH 5 e 7. Nesta região, a carga total superficial é nula, e é denominado de ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Assim, os carvões ácidos têm um pH_{PCZ} menor do que 7, enquanto que os básicos têm pH_{PCZ} maior que 7 (Castillo, 2004).

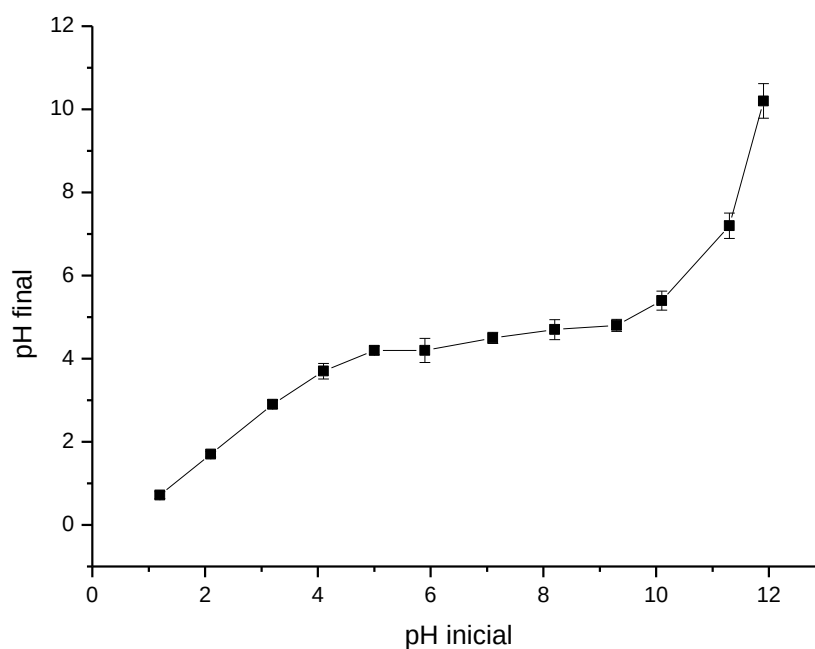


Figura 11: PCZ do carvão obtido a partir das cascas das sementes de *Moringa oleifera*.

5.1.1.2. Espectrometria na região do Infravermelho Médio - (MIR)

A capacidade de remoção de metais pelos carvões derivados de cascas de sementes de *Moringa oleifera* depende da composição química de sua superfície, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela adsorção (Yang & Lua, 2003). Os espectros FT-MIR ilustrados na figura 12 mostram as mudanças apresentadas durante o tratamento.

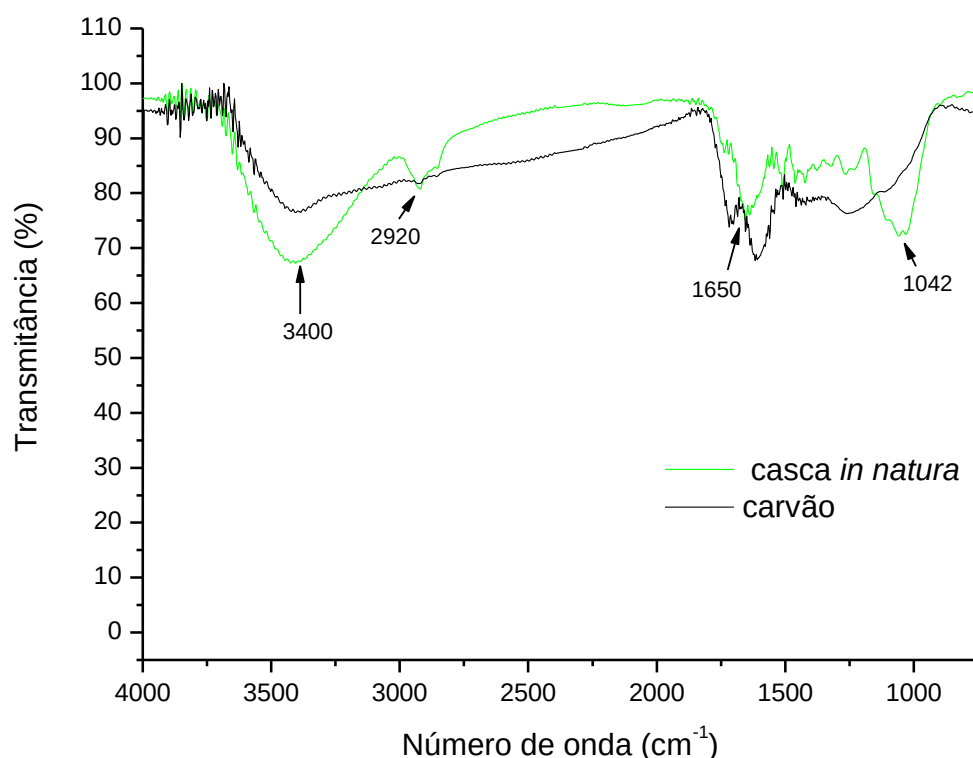


Figura 12: Espectros de Infravermelho Médio obtidos para a casca *in natura* e após tratamento térmico.

O espectro de FT-MIR das cascas precursoras do carvão evidencia a presença de algumas bandas típicas de alguns grupos funcionais, tais como hidroxila, ésteres, aldeídos e Si-H.

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

Bandas características de esqueleto aromático são observadas em 1513 e 1502 cm^{-1} . As bandas centradas em 1611 , 1110 e 1059 cm^{-1} pertence à vibração superior ν (C-O) de álcool primário e secundário respectivamente. A banda em 1250 cm^{-1} pode estar relacionada à presença de ésteres e epóxidos.

A análise das modificações observadas no espectro do carvão pirolisado a 200°C em relação àquele das cascas precursoras, permite uma síntese do efeito do aquecimento sobre a estrutura química do material precursor.

A degradação térmica de cascas de sementes de *Moringa oleifera* é marcada pela sua desidratação e a formação de moléculas de CO e CO₂, liberadas na forma de vapor. A carbonização é caracterizada pelo desaparecimento de funções químicas originalmente presentes nas moléculas do precursor (cascas das sementes) e a formação de compostos com baixo peso molecular. Conclui-se, portanto, que o carvão resultante consiste essencialmente de carbono, hidrogênio e óxidos minerais (Bilba & Ouensanga, 1996).

As bandas mais significativas na análise de carvões de materiais lignocelulósicos e observadas nos espectros apresentados situam-se em torno de 3400cm⁻¹ e 2920 cm⁻¹, 1650cm⁻¹ e 1300 (Versiani, 2008).

A banda larga, compreendida na região de 3400 cm⁻¹, característica da absorção de estiramento de grupos OH, provenientes de água absorvida na superfície do material observada no espectro do precursor, permanece no FT-MIR do carvão natural, entretanto em menor intensidade, evidenciando a desidratação do material. Na região de 2920 - 2930 cm⁻¹, sinais fortes, devido ao estiramento de OH ligado a grupos metila (Kamath et al., 1998), não são mais observados.

5.1.1.3. Análise termogravimétrica das cascas precursoras e do carvão

O estudo termogravimétrico da pirólises de cascas de sementes de *Moringa oleifera* mostra que seus componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) decompõem-se separadamente durante o tratamento térmico (Pollard *et al.*, 1995). Esta investigação mostra que modificações estruturais começam a aparecer em 200°C.

A perda de massa global durante a queima do material pode ser dividida em quatro etapas relativas aos principais componentes: umidade, celulose, hemicelulose e lignina.

A figura 13 mostra o processo de decomposição térmica das cascas de *M. oleifera* em função da taxa de aquecimento constante durante carbonização por meio do termograma (TGA).

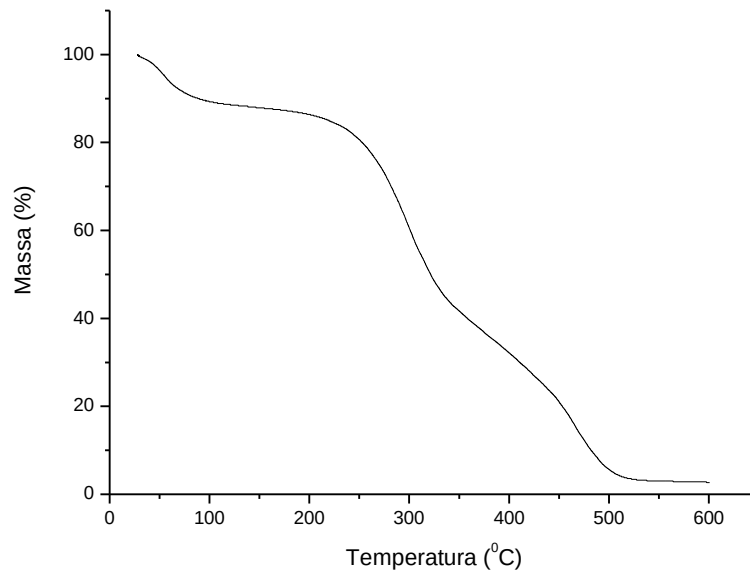


Figura 13: Termograma das cascas de *M. oleifera* precursoras do carvão.

Os resultados indicam que ocorre uma perda de massa total da ordem de 97%, considerando todo o processo. A casca está perdendo massa no processo de decomposição térmica de 20 a 115°C em virtude da desidratação do material, na faixa de 120 a 285°C ocorre a decomposição de hemicelulose. Entre 255 e 377°C se verifica a decomposição do material em unidades celulósicas (celulose amorfa); na faixa de 420-485°C ocorre despolimerização térmica da lignina. Por último, o aquecimento progressivo resulta em formação de um rearranjo térmico interno a partir de 500°C (Versiani, 2008).

As cascas de sementes de *Moringa oleifera* possuem em sua constituição uma porcentagem maior de lignina e menor porcentagem de hemicelulose. Isto é uma característica vantajosa para a produção de carvões ativos. Contribuições significativas de hemicelulose resultariam em maior liberação de voláteis e consequentemente na perda de carbono e maior gasto de energia para sua queima (Warhurst *et al.*, 1997).

5.1.1.4. Difração de raios-X

A figura 14 apresenta os difratogramas referentes às amostras das casca *in natura* e do carvão obtido através das cascas realizadas em 2 θ na faixa de 5 a 80°.

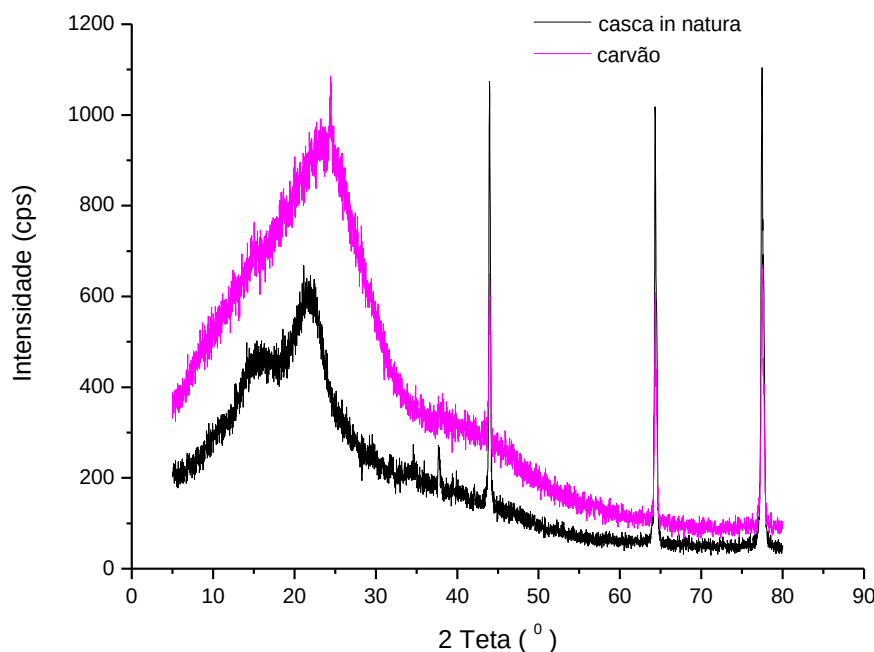


Figura 14: Difratograma de raios-X do carvão natural obtido a partir das sementes de *Moringa oleifera* e das cascas precursoras.

Por se tratar de um material lignocelulósico, de composição complexa, o padrão de raios-X apresenta simultaneamente sinais decorrentes de característica amorfa e cristalina.

É possível separar um pico largo em cerca de 2θ igual a 15°. 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).

O arranjo das cadeias moleculares em um sistema sólido constituindo uma molécula de celulose pode acontecer de inúmeras maneiras, das quais se podem distinguir dois casos limites (Clark et al., 1965). O primeiro seria uma agregação completamente isotrópica e amorfa de cadeias orientadas e encurvadas aleatoriamente, enquanto o segundo seria um estado de perfeita ordem tridimensional, em que as cadeias se colocam paralelamente umas as outras, formando uma rede espacial regular.

As fibras de celulose, na realidade, encontram-se em um estado intermediário entre esses dois casos extremos. Algumas regiões apresentam um arranjo ordenado das cadeias moleculares que difratam raios-X coerentemente, essas são as regiões cristalinas da celulose, e referem-se aos picos observados neste trabalho em 2θ igual a 44° , 64° e 77° . Entre essas regiões encontram-se outras, desordenadas, em que as cadeias podem ser deformadas e assumir formas mais ou menos encurvadas, e que seriam regiões amorfas.

5.1.1.5. Isotermas de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção de Zn(II) foi estudado na faixa de 5 a 50 minutos, como mostra a figura 15.

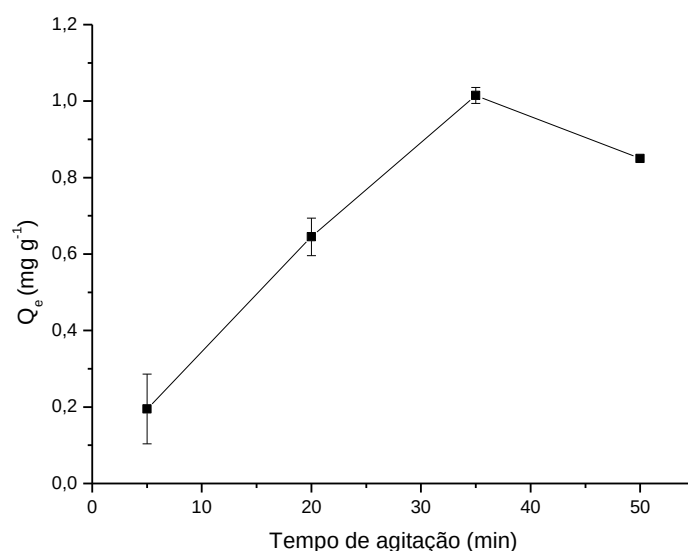


Figura 15: Efeito da variação do tempo de adsorção em função da adsorção de íons Zn(II) utilizando o carvão natural como adsorvente. Condições: $m = 50,0$ mg, volume = $50,0$ mL; $[\text{Zn(II)}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 4,0$.

A quantidade de íons Zn(II) retida pelo material adsorvente aumentou consideravelmente até 35 minutos, após esse período é observado um leve decréscimo na massa de Zn(II) adsorvida pelo material. Desta forma, a fim de garantir a eficiência do processo, o tempo de 35 minutos foi adotado para a construção das isotermas de adsorção.

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

Para este experimento, 50,0 mg do material adsorvente foram postas em agitação durante 35 minutos com 50,0 mL de uma solução contendo íons Zn(II) em concentrações crescentes em pH igual a 4,0. Após filtração o sobrenadante foi analisado por FAAS.

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:

$$Q_e = \frac{([C_i] - [C_f])}{m} \times V_s \quad (13)$$

onde C_i é a concentração inicial, C_f a concentração final, m a massa do adsorvente e V_s o volume da solução.

A figura 16 apresenta a representação gráfica da isoterma obtida para o bioadsorvente.

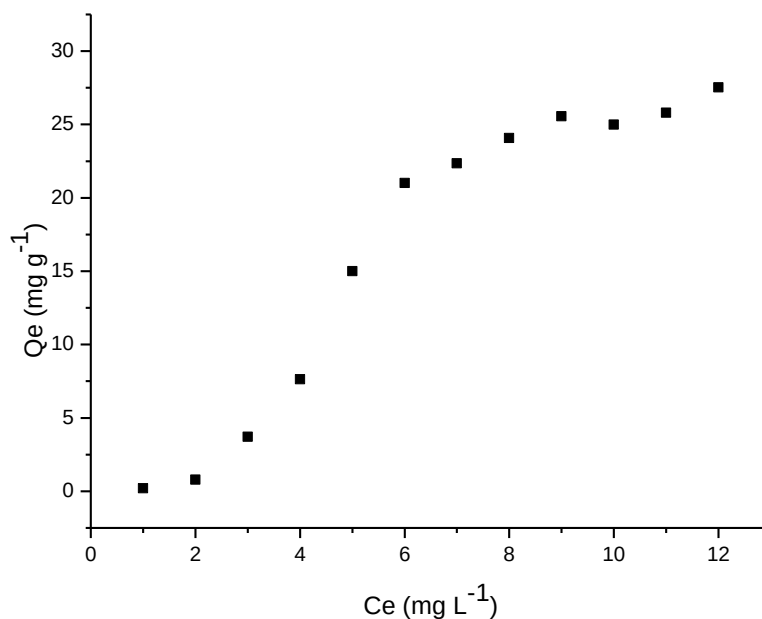


Figura 16: Isotherma de adsorção de íons Zn(II) utilizando o carvão obtido através das cascas de *Moringa oleifera* como bioadsorvente.

De acordo com o gráfico acima e observando a classificação proposta por Giles *et al.* (1960), citado por Falone (2004), a isoterma de adsorção de íons Zn(II) pelo carvão natural pode ser identificada como uma isoterma do tipo S. Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre as moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa (Versiani, 2008).

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

As figuras 17(a) e 17(b) apresentam as isotermas linearizadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

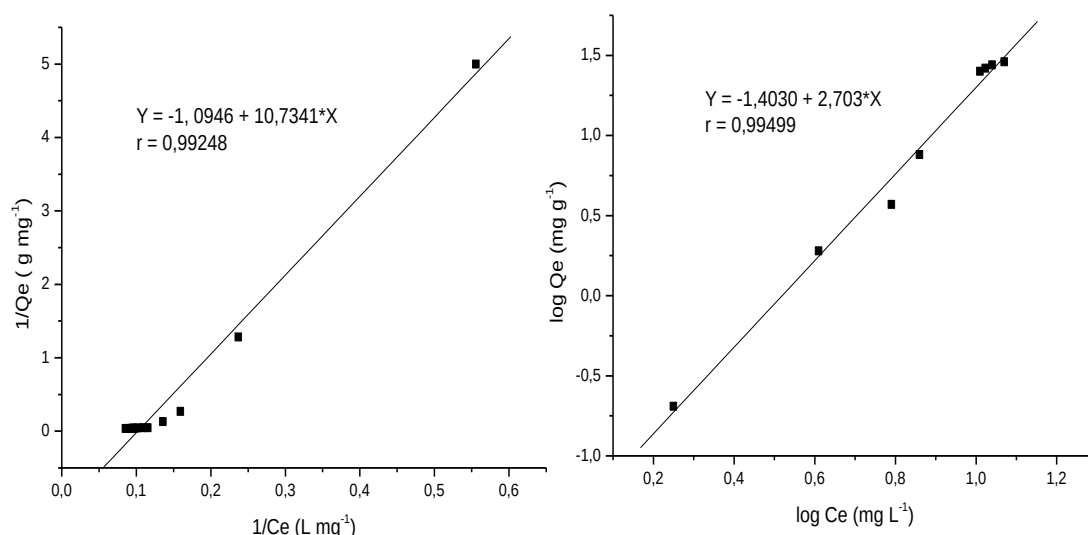


Figura 17: Linearização das isothermas de adsorção de Zn(II) aplicadas aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

Apesar do bom coeficiente de correlação encontrado para a linearização segundo Langmuir, os dados não se ajustam a esse modelo apresentando valores das constantes negativos. Este fato sugere que o sistema não segue as proposições nas quais o modelo Langmuir é baseado e que a heterogeneidade da superfície ou dos poros do carvão influenciam a adsorção (Bruno, 2008).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, esse modelo não se torna linear em baixas concentrações, mais permanece côncavo ao eixo da concentração (Tavares et al., 2003). Devido à boa linearidade obtida utilizando esse modelo e considerando as proposições impostas pelo mesmo, as interações adsorvato-adsorvente parecem ser de natureza física, desta forma os dados experimentais foram ajustados usando o modelo BET. Este modelo é característico de processos de adsorção por fisissorção. A figura 18 apresenta o tratamento dado às informações de adsorção do metal, na forma linearizada a partir do modelo BET.

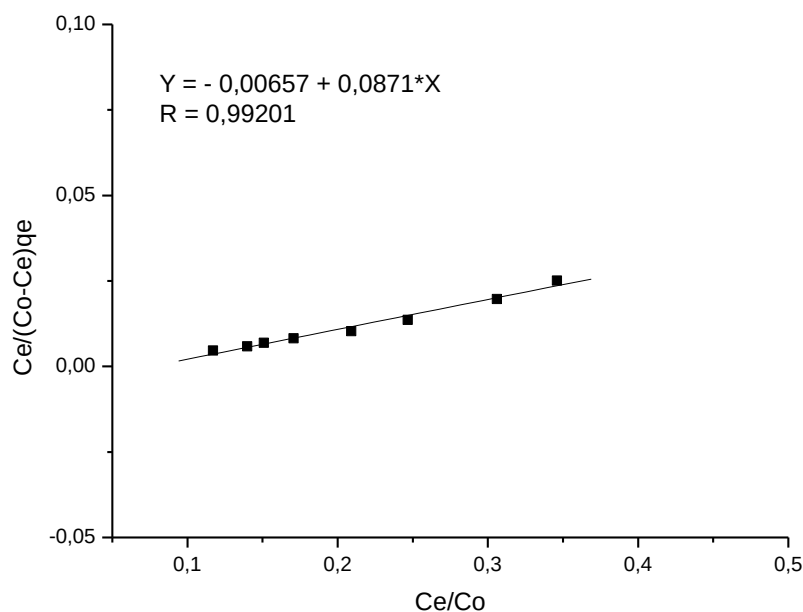


Figura 18: Isoterma de BET para o processo de adsorção de Zn(II).

A partir dos coeficientes linear e angular da equação da reta foram determinadas a quantidade (Q) adsorvida na monocamada (mg g^{-1}) e a constante de interação adsorvato-adsorvente (B).

A tabela 11 apresenta as constantes obtidas através da linearização da isoterma de adsorção de Zn(II) no carvão natural segundo o modelo BET.

Tabela 11: Constantes para adsorção de Zn(II) no carvão natural segundo o modelo BET.

Constantes para o modelo BET	
Coeficiente de correlação	0,99201
Q	$139,93 \text{ mg g}^{-1}$
B	12,28

O valor de Q evidencia a alta afinidade do material com o íon metálico ($Q = 13,93 \text{ mg g}^{-1}$), sendo este valor comparado à capacidade máxima adsorvativa (CMA) observada para processos de adsorção de íons Zn^{2+} em diversos adsorventes naturais (Tabela 12).

Tabela 12: Valores de Capacidade Máxima Adsorativa de materiais naturais para o íon Zn^{2+} .

Adsorvente	Q (mg g⁻¹)	Referência
Casca de Nin	13,29	Bhattacharya, et al., 2006
Cinza da Casca do Arroz	14,30	Bhattacharya, et al., 2006
Bentonita	35,67	Chaves, et al., 2009
Planta de Fibra Textil	5,95	Shukla & Pai, 2005
Prensada		
Vermiculita	71,98	Fonseca et al., 2006
Cinza Volante do Bagaço	7,03	Fonseca et al., 2006
de Cana		
Cinza da Casca do Arroz	138,50	Chaves, et al., 2009

5.2. Estudo das variáveis químicas e de fluxo do sistema de pré-concentração

Para avaliar a influência dos fatores (vazão de pré-concentração, concentração do eluente, pH da amostra e massa do adsorvente), bem como suas interações no sistema de pré-concentração, um planejamento fatorial 2^4 foi usado. A matriz requerida para os 16 experimentos do planejamento fatorial e o resultado, obtido em triplicata, está descrito na tabela 13 sendo a resposta analítica obtida em área de pico.

Tabela 13: Matriz do planejamento fatorial completo e a resposta analítica na pré-concentração de Zn(II) no sistema proposto.

Concentração do eluente (molL⁻¹)	Vazão de pré- concentração (mLmin⁻¹)	pH	Massa do adsorvente (mg)	Absorbância integrada
0,5	3,0	4,0	30	0,4473
0,5	3,0	4,0	60	0,48065
0,5	3,0	9,0	30	0,3160
0,5	3,0	9,0	60	0,3926
0,5	6,0	4,0	30	0,41365
0,5	6,0	4,0	60	0,44305
0,5	6,0	9,0	30	0,44735
0,5	6,0	9,0	60	0,43585
1,5	3,0	4,0	30	0,37805
1,5	3,0	4,0	60	0,1696
1,5	3,0	9,0	30	0,28775
1,5	3,0	9,0	60	0,20555
1,5	6,0	4,0	30	0,42365
1,5	6,0	4,0	60	0,42775
1,5	6,0	9,0	30	0,48945
1,5	6,0	9,0	60	0,4864

A importância dos efeitos foi checada pela análise de variância (ANOVA) e pelo nível de significância p-valores. Na figura 19, o gráfico de Pareto ilustra as variáveis com os principais efeitos.

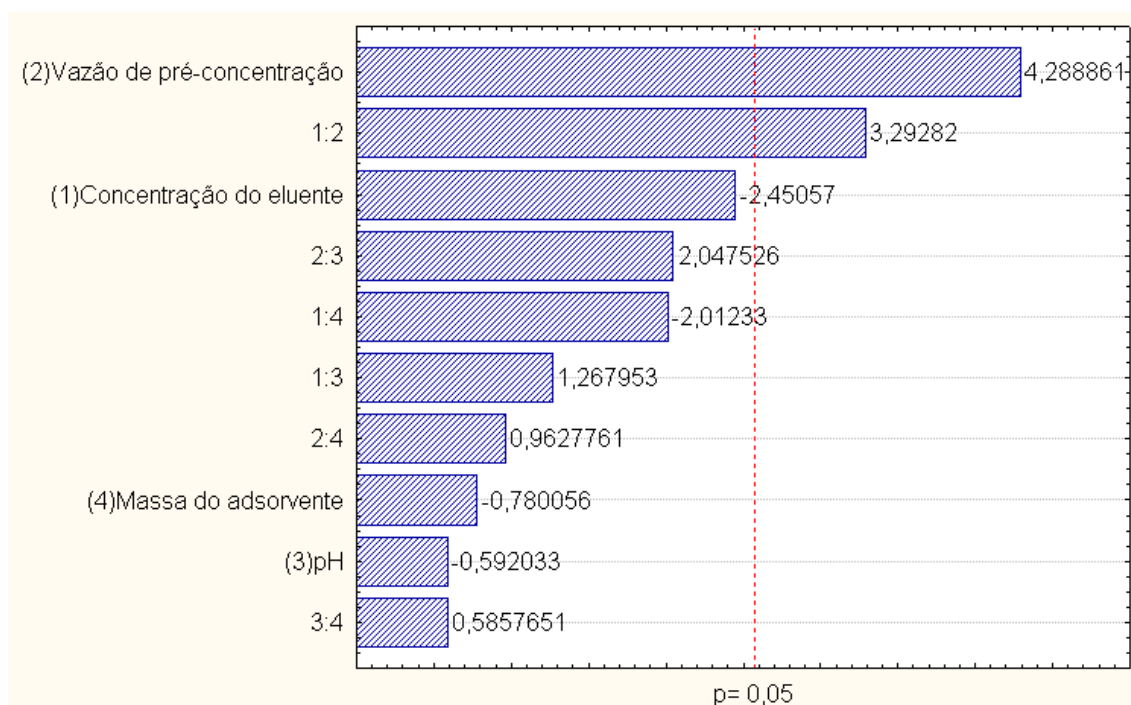


Figura 19: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração de Zn(II) usando absorvância integrada como resposta.

Pode-se observar que as variáveis que apresentaram significância ($p > 0,05$) dentro da faixa estudada, foram vazão de pré-concentração (4,28) e a interação entre a vazão e a concentração do eluente (3,29). Ou seja, maiores sinais analíticos são obtidos com o aumento da vazão, enquanto que a união da tendência do seu efeito com o efeito provocado pelo aumento da concentração do eluente (HNO_3 a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$) produz uma interação positiva. Além disso, pode-se inferir que dentro da faixa estudada a massa do adsorvente e o pH da amostra não apresentaram influência significativa.

Desta forma, visando um menor gasto do material adsorvente, a massa utilizada para a confecção da coluna foi mantida em 30,0 mg. Já com relação à escolha do pH, tem-se que as teorias que tentam explicar a biossorção de íon metálicos em biomassas naturais esbarram na falta de conhecimento integral sobre a composição desses materiais.

A composição química das sementes de *Moringa oleifera* ainda não é inteiramente conhecida. Sabe-se, no entanto, que a solução aquosa destas sementes é uma mistura heterogênea complexa de proteínas, lipídios e carboidratos contendo vários

grupos funcionais. Entre estes, provavelmente os poliaminoácidos de baixo peso molecular são os principais responsáveis pelo processo de bioadsorção. Os aminoácidos constituem um grupo fisiologicamente ativo de agentes adsorventes, eficientes até mesmo em baixa concentração, por causa da habilidade de seus grupos funcionais em interagir com íons metálicos.

Para otimizar a interação entre o íon metálico e o adsorvente, a superfície do adsorvente necessita estar negativamente carregada (pH da solução maior que o pH_{PCZ}), que neste trabalho foi calculado como sendo a faixa entre 5 e 7, entretanto para que o íon metálico esteja em sua forma mais abundante como espécie M^{n+} valores baixos de pH são necessários. Desta forma, como estas condições não podem ser obtidas simultaneamente, deve ser encontrado um valor de pH onde estas duas condições sejam parcialmente obtidas (Bianchin et. al., 2009). Assim, o pH inicial da solução foi mantido em 4,0, afim de garantir as condições citadas acima e ainda mantê-lo mais próximo possível do pH da amostra.

5.2.1. Construção da superfície de resposta

Uma vez que efeito de interação é mais importante do que efeito principal, visto que o efeito de interação é o responsável por deformações na superfície de resposta podendo levar a condição de falso ótimo durante a otimização. A vazão de pré-concentração e a concentração do eluente foram otimizados através da construção de uma superfície de resposta. De acordo com as indicações apresentadas pelo planejamento fatorial, os 7 experimentos requeridos são mostrados na tabela 14, bem como os resultados obtidos para cada experimento.

Tabela 14: Matriz para otimização da vazão de pré-concentração e concentração do eluente.

Experimento	Vazão de pré-concentração (mL min ⁻¹)	Concentração do eluente (mol L ⁻¹)	Absorbância integrada
1	4,0	0,50	0,5000
2	4,5	0,25	0,2700
3	4,5	1,0	0,2000
4	5,0	0,5	0,4600
5	5,5	1,0	0,3300
6	5,5	0,25	0,3100
7	6,0	0,5	0,4000

A partir dos resultados dos experimentos foi gerada a superfície de resposta que pode ser vista na Figura 20. Esta superfície pode ser descrita pela equação quadrática (14):

$$\begin{aligned}
 \text{ABS} = & 0,2860 - 0,0360 * (\text{vazão pré-concentração}) - 0,0060 * (\text{vazão pré-concentração})^2 + 0,8344 * (\text{concentração do eluente}) - 1,381 * (\text{concentração do eluente})^2 \\
 & + 0,1721 * (\text{concentração do eluente}) * (\text{vazão de pré-concentração}) \quad (14)
 \end{aligned}$$

O critério de Lagrange (Araújo, et al., 1996), foi aplicado na equação (14), com objetivo de localizar o ponto crítico da equação de segunda ordem, e o resultado demonstrou que:

$$H(\text{vazão, concentração}) = (-0,0122) (-2,762) - (0,17211)^2 = 4,07 * 10^{-3} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \text{Abs}^2}{\partial \text{vazão}^2} = -0,122 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \text{Abs}^2}{\partial \text{concentração}^2} = 2,762 \quad (17)$$

Os resultados para $H(\text{vazão}_0, \text{concentração}_0) > 0$ e $\partial^2 \text{Abs} / \partial (\text{vazão})^2 < 0$ indicam que existe um máximo na superfície de resposta e pode ser calculado fazendo-se as derivadas parciais da equação (14), iguais a zero conforme as equações (18) e (19):

$$\frac{\partial \text{Abs}}{\partial \text{vazão}} = -0,0360 - 0,0122 * (\text{vazão}) + (\text{concentração do eluente}) \quad (18)$$

$$\frac{\partial \text{Abs}}{\partial \text{concentração}} = 0,8344 - 2,762 * (\text{concentração}) + 0,1721(\text{vazão}) \quad (19)$$

Assim, os máximos foram calculados como sendo a concentração do eluente igual a $0,99 \text{ molL}^{-1}$ e a vazão de pré-concentração de $11,04 \text{ mL min}^{-1}$. Sendo que o valor de máximo apresentado para a vazão de pré-concentração não se encontra dentro do domínio experimental. Entretanto, diante das limitações impostas pelo sistema em fluxo e dos resultados apresentados pelo planejamento fatorial, onde o aumento da vazão de pré-concentração acarreta em um aumento do sinal analítico, a mesma foi mantida em seu nível máximo, $6,0 \text{ mLmin}^{-1}$.

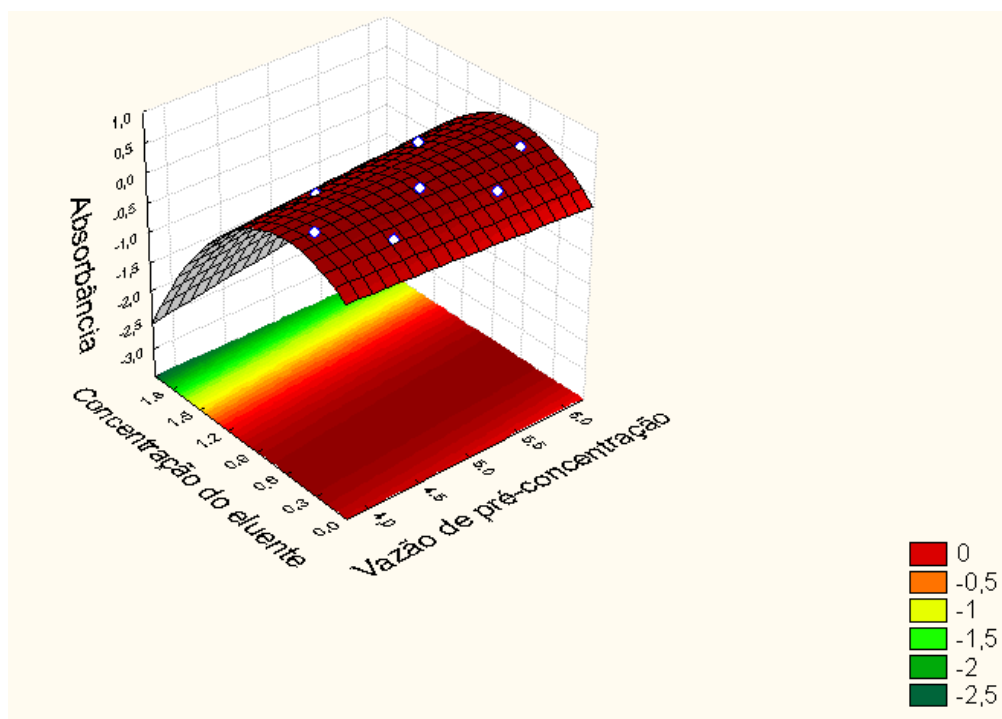


Figura 20: Superfície de resposta (volume de amostra foi $10,0 \text{ mL}$ contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e Zn(II) , pH da amostra $4,0$ e a massa de adsorvente foi de $30,0 \text{ mg}$).

A tabela 15 apresenta as condições otimizadas para a adsorção do Zn(II) no bioadsorvente usando o planejamento fatorial e superfície de resposta.

Tabela 15: Condições otimizadas para o sistema de pré-concentração.

Concentração do eluente (mol L ⁻¹)	1,0
Vazão de pré-concentração (mL min ⁻¹)	6,0
pH da amostra	4,0
Massa do adsorvente (mg)	30,0

5.3. Testes de seletividade

O efeito dos íons Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Cd(II), Cu(II) e Fe(III) foi avaliado para verificar o potencial de interferências dos íons na adsorção de 10,0 µg L⁻¹ de zinco, com as condições de pré-concentração previamente otimizadas.

O carvão obtido a partir das cascas de *Moringa oleifera* apresenta característica de trocador iônico e a competição entre os íons concomitantes e o zinco depende da concentração do cátion concomitante e do zinco, da sua afinidade relativa pela superfície do sorvente e do número de sítios ativos disponíveis.

Neste trabalho, o estudo de interferente foi realizado utilizando um planejamento fatorial fracionário 2⁷⁻³ resultando em 16 experimentos. A tabela 16 mostra a matriz do planejamento experimental com a resposta analítica em absorbância integrada.

Tabela 16: Matriz resultante do planejamento fatorial fracionário e a resposta analítica.

Experimento	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Absorbância integrada
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,2802
2	1	-1	-1	-1	1	-1	1	0,2471
3	-1	1	-1	-1	1	1	-1	0,0689
4	1	1	-1	-1	1	1	1	0,1440
5	-1	-1	1	-1	-1	1	1	0,1385
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	0,0709
7	-1	1	1	-1	1	-1	1	0,0980
8	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0,0821
9	-1	-1	-1	1	1	1	1	0,0779
10	1	-1	-1	1	1	1	-1	0,0120
11	-1	1	-1	1	-1	-1	1	0,0509
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,0137
13	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	0,0000
14	1	-1	1	1	-1	-1	1	0,1234
15	-1	1	1	1	1	1	-1	0,0000
16	1	1	1	1	1	1	1	0,0286

A significância dos efeitos foi checada pela análise de variância (ANOVA) e pelo nível de significância p-valores. Na figura 21, o gráfico de Pareto mostra os íons e seus principais efeitos. Pode ser observado que praticamente todos os íons concomitantes apresentaram significância ($p > 0,05$), exceto os íons Ca(II) e Cd(II).

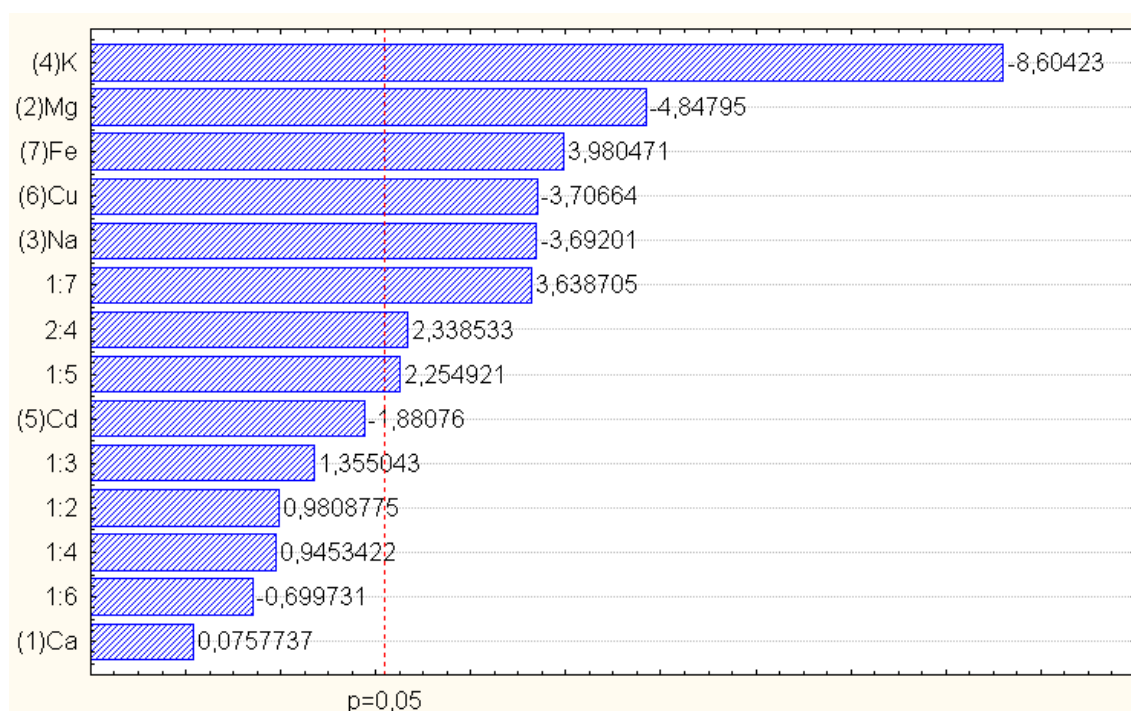


Figura 21: Gráfico de Pareto dos efeitos para o estudo dos íons interferentes no sistema de pré-concentração de zinco, usando absorvância integrada como resposta. (Condições: pH da amostra 4,0, volume de amostra 10 mL; concentração de Zn de $10 \mu\text{g L}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 como eluente; vazão da amostra de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ e vazão do eluente de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$).

O efeito principal do íon K(I), que tem o maior valor numérico, aponta que quando a concentração deste íon é aumentada de 0 para $500 \mu\text{g L}^{-1}$, o valor da absorvância diminui. Comportamento semelhante é observado ainda para os cátions Mg(II), Cu(II) e Na(I). Sendo que o íon Cu(II) ainda apresenta interações de segunda ordem com íon Ca(II), o que significa que quando esses interferentes atuam juntos, ocorre uma diminuição no valor do sinal analítico.

Casos de depreciação dos sinais podem ser atribuídos tanto à natureza do adsorvente quanto a fenômenos específicos da técnica FAAS (Pereira et al., 2003). No primeiro caso, a redução do sinal de Zn(II) 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. A segunda possibilidade para a diminuição das respostas fundamenta-se na complexidade das etapas existentes em uma via de atomização, uma vez que o zinco adsorvido na coluna é

conduzido 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 (Araújo, 2009).

O efeito principal do íon Fe(III) tem interpretação contrária ao do íon K(I), sendo que a presença deste íon tem efeito positivo levando a um acréscimo no sinal analítico. O Fe(III) também interage positivamente com o Ca(II), que não tem efeito principal significativo, mais aqui, quando interage com o Fe(III), ajuda a aumentar o sinal, fato este que evidencia o efeito de sinergismo entre as espécies estudadas.

Efeito semelhante é observado na interação de segunda ordem que ocorre entre os íons Ca(II) e Cd(II), que não apresentam efeito principal significativo, mais que atuam juntos levando a um aumento no sinal analítico.

Interações de segunda ordem positivas são ainda observadas entre os íons Mg(II) e K(I), Ca(II) e Na(I) e ainda Ca(II) e Mg(II), isto significa que quando estes agentes interferentes estão atuando juntos, o acréscimo no valor do sinal analítico produzido por eles é maior do que a soma dos valores produzidos por cada um isoladamente.

A existência de interferências positivas no sinal analítico pode ser decorrente de numerosas reações de dissociação e associação responsáveis pela atomização do elemento de interesse (Skoog et al., 2002).

Entretanto, considerando a elevada proporção da concentração elemento de interesse: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 se apresentam em níveis muito baixos de concentrações, principalmente no caso dos metais tóxicos.

5.4. Avaliação do desempenho analítico

5.4.1. Homogeneidade e Estabilidade do bioadsorvente

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 do carvão obtido através das cascas de *Moringa oleifera*, extraídos de um mesmo lote. Este estudo torna-se relevante uma vez que as sementes trituradas apresentavam uma ampla faixa granulométrica entre 850 µm e 1400 µm.

Os valores de absorvância obtidos para coluna foram agrupados 2 a 2 e submetidos ao teste t. Os resultados apresentados na tabela 17 mostram que os sinais analíticos médios obtidos entre as diferentes colunas não apresentam diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (teste t).

Tabela 17: Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas usadas na concentração de Zn(II)

Coluna	Absorvância integrada			Média	D.P.R (%)
1	0,1760	0,1571	0,1695	0,1695	0,94
2	0,1586	0,1545	0,1627	0,1586	0,41
3	0,1545	0,1627	0,1571	0,1581	0,41
4	0,1735	0,1760	0,1710	0,1735	0,25

Os resultados apontados na tabela acima, evidenciam que a heterogeneidade do carvão obtido através das cascas de *Moringa oleifera*, não influenciam na pré-concentração de Zn(II).

O teste de estabilidade está representado na figura 22. Estes resultados indicam que o biadsorvente utilizado para construção da mini-coluna exibe boa estabilidade frente a sucessivos ciclos pré-concentração/eluição utilizando HNO_3 1,0 molL⁻¹.

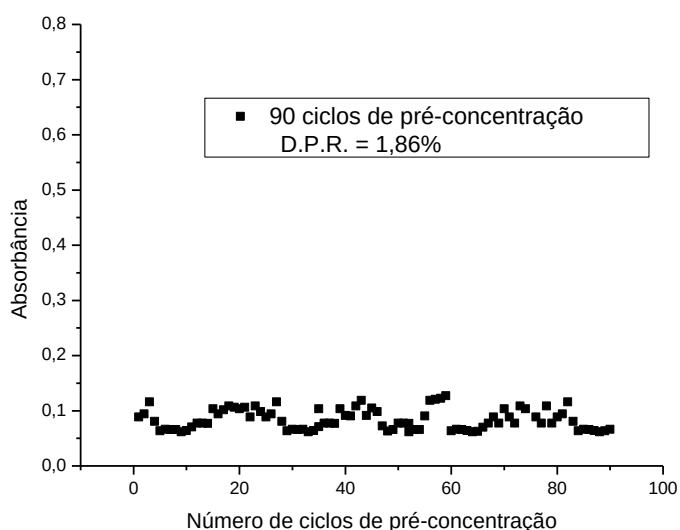


Figura 22: Estabilidade do carvão obtido a partir das cascas de *Moringa oleifera* frente a 90 ciclos de concentração/eluição utilizando solução de 10 µg L⁻¹ de Zn(II)

Estes resultados são um indicativo de que os sítios adsorptivos permanecem inalterados nas condições especificadas de acidez. A estabilidade do bioadsorvente pode ser considerada excelente quando comparada com outros adsorventes. Pereira (2003) propôs um sistema de pré-concentração para determinação de Cd(II) empregando vermicomposto como material adsorvente, tendo sido observada a estabilidade da coluna para 120 ciclos de pré-concentração/eluição utilizando HNO_3 3,0 mol L⁻¹. Baytak, et al., (2005) imobilizaram a bactéria *Agrobacterium tumefaciens* em Amberlite XAD-4 para pré-concentração de Fe(II), Co(II), Mn(II) e Cr(III), sendo que a estabilidade da coluna não foi superior a 10 ciclos de concentração/eluição utilizando HCl 1,0 mol L⁻¹ como eluente. Dogru et al., (2007) imobilizaram também em Amberlite XAD-4 a bactéria *Bacillus subtilis* para a determinação de diferentes metais em baixas concentrações, e a estabilidade da coluna foi mantida para até 10 ciclos de pré-concentração/eluição.

5.4.2. Faixa linear, cálculo dos limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e precisão

O desempenho analítico do método de pré-concentração de Zn(II) no carvão obtido das cascas de *M. oleifera* foi avaliado sob as condições otimizadas. Foram determinados os parâmetros: faixa linear, limites de detecção e quantificação e exatidão.

As figuras 23a e 23b mostram as curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de pré-concentração, respectivamente.

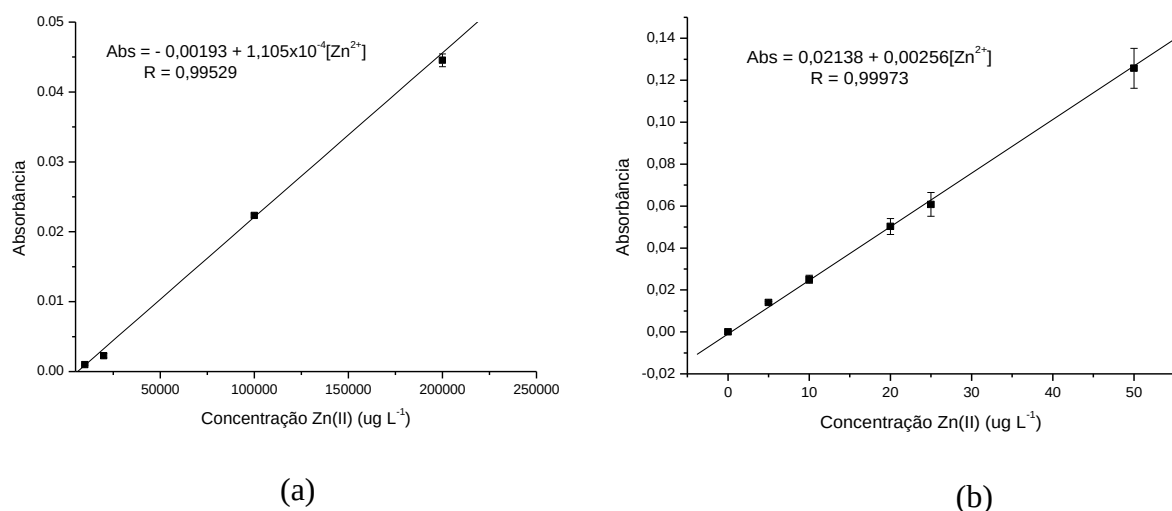


Figura 23: Curvas de calibração de Zn(II) sem etapa de pré-concentração **(a)** e com a etapa de pré-concentração **(b)**.

As equações das retas mostradas na figura 22 permitem, mediante leituras sucessivas do 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 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 e expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. (Analytical Methods Committee, 1987).

A precisão do método foi avaliada após 10 determinações consecutivas para a solução de Zn(II) $20 \mu\text{g L}^{-1}$, expressando o resultado em termos de desvio padrão relativo. O valor encontrado de DPR (0,82%), menor que 7%, indica adequada precisão para a metodologia desenvolvida para a determinação de Zn(II) (Silva, 2004). A tabela 18 apresenta as figuras de mérito obtidas para o método proposto.

Tabela 18: Figuras de mérito do método de pré-concentração de Zn(II).

Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,6-50
Coeficiente de correlação	0,9997
Sensibilidade	0,0025
D.P.R. (%)	0,8212
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,394
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,640

5.4.3. Parâmetros para descrição da eficiência de um sistema de pré-concentração em linha

Sabe-se que um elevado fator de enriquecimento não pode ser utilizado isoladamente para inferir que os sistemas em fluxo são mais vantajosos que os sistemas em batelada, visto que um sistema pode exibir um alto fator de concentração, mas exigir um longo tempo de concentração. Desta forma, diversos parâmetros podem ser utilizados a fim de avaliar a eficiência de um sistema de pré-concentração em fluxo, tais como:

- (a) Fator de enriquecimento (FE): A equação da curva analítica obtida com a etapa de pré-concentração das soluções padrão de zinco de 0,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi $\text{Abs} = 0,02138 + 0,00256[\text{Zn}^{2+}]$. A curva analítica para a determinação convencional de zinco por aspiração direta do padrão na chama sem o sistema de pré-concentração foi $\text{Abs} = -0,00193 + 1,105 \times 10^{-4}[\text{Zn}^{2+}]$ utilizando padrões de 0 a 200 mg L^{-1} o fator de pré-concentração para o sistema em linha foi calculado de acordo com a equação (8) como sendo aproximadamente 23,13.
- (b) Frequência de amostragem (FA): o tempo gasto para uma análise ser realizada no sistema em linha é de 2,4 minutos (1, 4 minutos para a pré-concentração e 1 minuto para a eluição e leitura do instrumento). Em uma hora de análise ter-se-á corrido pelo sistema cerca de 25 amostras, sendo desta forma a frequência de amostragem do método de 25 amostras h^{-1} .
- (c) Eficiência de concentração (EC): este parâmetro pode ser facilmente calculado pela equação 9, sendo o seu valor igual a 9,22 min^{-1} .

(d) Índice de consumo (IC): o índice de consumo do sistema foi calculado tendo-se por base o volume de amostra que passa pela coluna em um determinado tempo de pré-concentração. Aplicando-se a equação 10 encontra-se um valor para IC de 0,43 mL.

5.5. Testes de recuperação

Os testes de exatidão do método desenvolvido para a concentração de Zn(II) em um sistema de fluxo foram executados em amostras de cachaça e etanol combustível comerciais. Nestas amostras a concentração do analito estava próxima ao limite de detecção do método, pois o elemento de interesse não foi detectável pelo sistema de pré-concentração. Foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo, e a faixa da curva de calibração empregada foi de 10 - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados de recuperação são mostrados na tabela 19.

Tabela 19: Teste de recuperação de Zn(II) em amostras alcoólicas.

Amostra	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrado	
Cachaça 1	10,0	9,20	92,50
	40,0	39,99	99,98
	50,0	49,22	98,44
Cachaça 2	10,0	10,8	108,39
	40,0	39,15	97,88
	50,0	43,11	86,22
Cachaça 3	10,0	12,33	123,36
	20,0	19,03	95,18
	30,0	29,17	97,23
Cachaça 4	10,0	10,31	103,14

	40,0	39,92	99,80
	50,0	49,86	99,73
Cachaça 5	10,0	9,04	90,43
	40,0	37,42	93,55
	50,0	50,51	101,02
Etanol 1	20,0	18,75	93,76
	40,0	38,73	96,80
	50,0	51,59	103,18
Etanol 2	40,0	46,23	115,60
	50,0	49,26	98,56
Etanol 3	20,0	18,75	93,76
	40,0	38,73	96,80
	50,0	51,59	103,18

Os resultados apresentados acima evidenciam que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, visto que a recuperação dos íons Zn(II), no sistema de pré-concentração em fluxo, apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (Association of Official Analytical Chemists).

5.6. Comparação com outro material adsorvente

A fim de avaliar a eficiência do carvão obtido a partir das cascas de semente de *Moringa oleifera* como adsorvente, o desempenho deste material foi comparado ao carvão ativado comercial – CAS [7440-44-0].

A figura 24(a) e 24(b) mostra as curvas de calibração obtidas com a etapa de pré-concentração para o carvão comercial e o carvão obtido com as sementes de moringa, respectivamente.

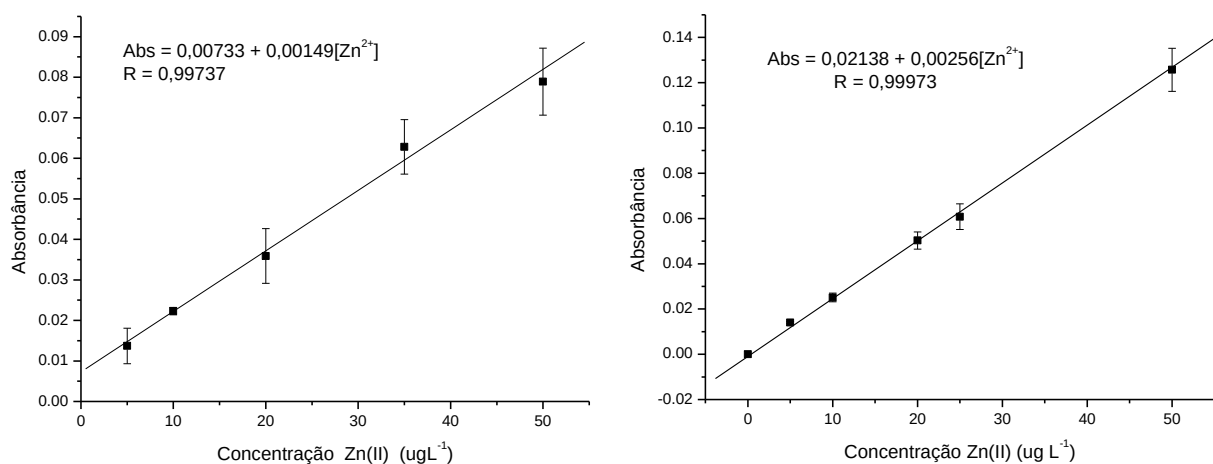


Figura 24: Curvas de calibração com a etapa de pré-concentração obtidas para o carvão comercial (a) e o carvão obtido pelas sementes de *Moringa oleifera* (b).

Com base nas equações de reta obtidas para as curvas de calibração apresentadas acima, foram calculadas as figuras de mérito do método, obtidas utilizando cada um dos adsorventes citados nas condições de pré-concentração otimizadas (tabela 20).

Tabela 20: Comparação do desempenho analítico do método utilizando o carvão comercial e o carvão natural como adsorvente.

Parâmetro	Carvão comercial	Carvão natural
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5-50	4,6 -50
Coeficiente de correlação	0,9973	0,9997
Sensibilidade	0,0014	0,0025
D.P.R (%)	0,673	0,8212
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,55	1,394
Fator de enriquecimento	14,2	22,5
Eficiência de concentração (min^{-1})	5,39	9,22
Índice de consumo (mL)	0,44	0,43

A partir dos resultados apresentados na tabela acima, constata-se que o uso do carvão obtido pelas sementes de *Moringa oleifera* confere maiores fatores de pré-concentração que alguns adsorventes sintéticos e naturais, entretanto deve-se salientar

que os valores obtidos para o carvão comercial podem ser melhorados otimizando-se as condições químicas para esse adsorvente.

A partir dos valores obtidos para o desvio padrão de cada método, foi realizado o Teste F, tendo sido encontrado um valor de 1,455 para o F_{calc} , valor este menor que o valor tabelado (6,39) com 95% de confiança, não havendo portanto diferença significativa entre os resultados apresentados.

É possível observar ainda que o método proposto utilizando o carvão natural apresenta um fator de enriquecimento 1,6 vezes maior que o método utilizando o carvão comercial, com um índice de consumo praticamente igual e uma eficiência de concentração 1,7 vezes maior, evidenciando a viabilidade do método proposto.

Uma comparação do método desenvolvido para concentração de Zn(II) utilizando o carvão derivado das sementes de moringa, com outros que empregam adsorventes de origem sintética ou natural pode ser vista na tabela 21.

Tabela 21: Características analíticas obtidas a partir de diferentes métodos de concentração.

Adsorvente	Complexante	Técnica	Amostra	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Amberlite XAD-4	Ácido	TSFFAAS	Amostras	0,077	Lemos et al., (2008)
	3,4-dihidroxibenzóico		biológicas		
Sílica gel	Óxido de nióbio(V) ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$)	FAAS	Amostras	0,77	Durtra et al., (2006)
			biológicas		
Resina quelante	Quitosana modificada com 8- hidroxiquinolina	FAAS	Água	2,50	Carletto et al., (2008)
Poliuretano	Tiocianato	UV-VIS	Amostras	0,90	Jesus et al., (1998)
			biológicas		
Poliuretano	Me-BTABr ¹	FAAS	Água	0,37	Lemos et al., (2003)
Sílica gel	SiAT ²	FAAS	Gasolina	0,80	Roldan et al., (2005)
Micorcrstais de trifenilmetano	Verde de malaquita	FAAS	Água	0,05	Li et al., (2007)
Sílica mesoporosa	5-mercapto-1- metiltetrazol	FAAS	Água	0,52	Pérez- Quintanilla et al., (2009)

¹ 2-[2'-(6-metil-benzotiazol)]-4-bromofenol; ² grupos 2-aminotiazol

Tendo em vista o reduzido número de trabalhos encontrados na literatura em relação ao desenvolvimento de metodologias de pré-concentração em fluxo para a determinação de íons metálicos em concentrações reduzidas em matrizes alcoólicas e diante dos limites de detecção apresentados por diversos métodos para determinações em água, fica evidente a possibilidade da utilização do método proposto para outros tipos de matrizes de interesse ambiental e alimentício (águas, bebidas destiladas e fermentadas, etc.) e íons metálicos (Cd, Pb, Ag), além daqueles citados nesse trabalho.

6.0. CONCLUSÕES

O método utilizado para obtenção do carvão natural a partir da pirólise das cascas de sementes de *Moringa oleifera*, mostrou-se eficiente, tendo os dados acerca da caracterização físico-química evidenciado as mudanças na superfície do material, bem como a composição química do bioadsorvente. Através da Espectroscopia de Infravermelho Médio, foi possível elucidar os principais sítios de ligação, e conseqüentemente, inferir os mecanismos envolvidos na interação entre o metal e o adsorvente.

De acordo com o estudo das isotermas de adsorção, em princípio propõe-se que o processo de adsorção se desenvolva por meio de interações entre o adsorbato e a superfície do material através de fisiossorção, como é indicado pela isoterma de Freundlich (coeficiente de correlação igual a 0,9949), desta forma os dados experimentais foram ajustados ao modelo BET, característico de adsorções por fisiossorção, apontando um valor de 139,93 mg g⁻¹ como sendo a quantidade máxima adsorvida na monocamada. Com base nesses resultados, verificou-se o potencial do carvão natural como adsorvente em sistemas de pré-concentração em fluxo, utilizando extração em fase sólida.

A otimização multivariada foi utilizada com sucesso para obtenção das melhores condições químicas e de fluxo no sistema de pré-concentração, permitindo avaliar as interações principais e secundárias entre os fatores, fazendo-se uso de um menor número de experimentos.

Nesse sentido, a triagem das variáveis realizada utilizando um planejamento fatorial 2⁴ apontou tendências para as variáveis massa do adsorvente (30,0 mg) e pH inicial da solução (4,0), indicando ainda que as variáveis vazão de pré-concentração e concentração do eluente exercem influência significativa no sistema de pré-concentração e por isso necessitaram de um estudo mais detalhado. Desta forma, a influência dessas variáveis foi avaliada por meio da construção de uma superfície de resposta, apontando as seguintes regiões de ótimo: concentração do eluente igual a 1,0 mol L⁻¹ e vazão de pré-concentração de 6,0 mL min⁻¹.

No que diz respeito ao sistema de concentração, os resultados mostraram um excelente desempenho do carvão natural como extrator sólido, principalmente no que tange ao fator de pré-concentração, frequência de amostragem e índice de consumo

obtidos, sendo 23,13, 25 amostras/hora e 0,43 mL, respectivamente, além de apresentar estabilidade frente a mais de 90 ciclos de concentração/eluição.

Em relação à aplicabilidade, os testes de exatidão mostraram que o método pode ser aplicado com sucesso a diferentes tipos de amostras alcoólicas, sem a necessidade de um pré-tratamento da amostra.

Com isso, esta estratégia se insere dentro do conceito de “Química Limpa”, uma vez que o sistema de concentração não requer o uso de complexantes, como é comumente observado com adsorventes sintéticos, além de não empregar solventes orgânicos na etapa de eluição.

Como comentários finais, pode-se concluir que o trabalho apresentado, além de mostrar o potencial de aplicação de um resíduo agroindustrial em sistemas de concentração, pode expandir a aplicabilidade desses materiais no desenvolvimento de métodos analíticos de baixo custo, sem o comprometimento na sensibilidade e seletividade. Desta forma, dando continuidade ao trabalho apresentado nesta dissertação propõe-se ainda explorar as sementes de *Moringa oleifera* como suporte sólido para sistemas de separação em fluxo, visando a especiação de diversos elementos.

7.0. REFERÊNCIAS

- Abburi, K. “*Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin*”. Journal of Hazardous Materials, 143-156, **2003**.
- 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 enzymtic methods*”. Food Chem., 253-263, **2007**.
- Agência Nacional Do Petróleo. Portaria n. 309 de 27 dez. 2001. Diário Oficial da União, Brasília, 28 dez. **2001**.
- Agra-Gutierrez, C.; Hardcastle, J. L.; Ball, J. C.; Compton, R. G. “*Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer*”. Analyst, 1053-1057, **1999**.
- Akhtar, M.; Moosa Hasany, S.; Bhanger, M.I. “*Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions*”. Journal of Hazardous Materials , 546–556, **2007**.
- Akrida-Demertzi, K., Koutinas, A.A. “*Optimization of sucrose ethanol fermentation for K, Na, Ca, and Cu metal contents*”. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1–7 **2000**.
- Alfassi, Z. B.; Wai, C. M. “*Preconcentration techniques for trace elements*”. CRC Press, London, **1992**.
- Almeida, I. L. S. “*Avaliação Da Capacidade De Adsorção Da Torta De Moringa Oleifera Para Btex Em Amostras Aquosas*”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, **2010**.
- Alves, V. N.; Araújo, C.S.T.; Coelho, N.M.M. “*Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata*”. Horizonte Científico, v. 1, nº 9, **2008**.
- Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N. M. M.; Bianchin, J. N.; Roux, K. C. P.; Martendal, E.; Carasek, E. “*Determination of cadmium in alcohol fuel using Moringa oleifera seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS*”. Talanta, 1133–1138, **2010**.

Anaia, G. C. *“Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: avaliação crítica de adsorventes”*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de São Paulo, **2008**.

Analytical Methods Committee. *"Recommendations for definition, estimation and use of the detection limit"*. Analyst, 199-204, **1987**.

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

Araújo, P. W.; Brereton, R. G. *“Experimental design I. Screening”*. Trends in Analytical Chemistry, 26-31, **1996**.

Araújo, C. S. T.; Melo, E. I.; Alves, V. N.; Coelho, N. M. M. *“Use of Moringa Oleifera Lam. Seeds As a Natural Solid Adsorbent For Removal of Ag(I) In Aqueous Solutions”*. Journal of the Brazilian Chemistry Society. Artigo no prelo, **2010** (a).

Araújo, C. S. T.; Alves, V. N. ; Rezende, H. C.; Coelho, N. M. M. *“Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using Moringa oleifera seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry”*. Microchemical Journal. Artigo no prelo, **2010** (b) .

Araújo, C. S. T.; Alves, V. N.; Coelho, N. M. M.; Rezende, H. C.; Almeida, I. L. S.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Assunção, R. *“Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents”*. Water Science and Technology, artigo no prelo, **2010** (c).

Araújo, C. S. T. *“Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando a Moringa oleifera Lam”*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, **2009** (d).

Assis, J. M. C.; Guedes, C. D.; Paiva, J. F.; Versiani, L. C. F. *“Produção de um carvão ativado pela pirólise das cascas das sementes de Moringa oleifera e avaliação do seu desempenho na adsorção de resíduos industriais líquidos (sais de arsênio)”*. In XV Seminário de Iniciação Científica UFOP - Ouro Preto – MG, **2007**.

Bag, H.; Lale, M.; Turkey, A.R. “*Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on saccharomyces cerevisiae immobilized sepiolite*”. Talanta, 689-696, **1998**.

Bhattacharya, A. K.; Mandal, S. N.; Das, S. K. “*Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents*”. Chemical Engineering Journal, 43-51, **2006**.

Bailey, s. E.; Olin, T. J.; Bricka, R.M.; Adrian, D. D. “*A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*”. Water Research, 2469-2479, **1999**.

Baldo, M. A.; Daniele, S. “*Voltammetric monitoring and speciation of copper ions in Italian “grappa” with platinum microelectrodes*”. Electroanalysis, 633-639, **2006**.

Barbeira, P. J. S.; Mazo, L. H.; Stradiotto, N. R. “*Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar cane spirits by anodic stripping voltammetry*”. Analyst, 1647- 1650, **1995**.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; “*Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*”. 2a ed., Ed. Unicamp: Campinas, **2002**.

Bergamin-Filho, H.; Reis, B.F.; Jacinto, A. O.; Zagatto, E. A. G. “*Determination of ammonium ions at $\mu\text{g L}^{-1}$ level in natural waters with pulsed Nessler reagent*”. Analytica Chimica Acta, 81-89, **1980**.

Bergamini, M. F.; Vital, S. L.; Santos, A. L.; Stadiotto, N. R. “*Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120*”. Eclética Química, **2006**.

Berkkan, A.; Ertas, N. “*Determination of lead in dialysis concentrates using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry*”. Talanta, 423-427, **2004**.

Bhatia, S.; Othman, Z.; Ahmad, A. L. “*Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant*”. Journal of Hazardous Materials, 120–126, **2007**.

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, 547-553, **2007**.

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, 333-336, **2009**.

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, 25-32, **2008**.

Bilba, K.; Ouensanga, A. "*Fourier transform infrared spectroscopic study degradation of sugar cane bagasse*". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 61-73, **1996**.

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**.

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

Britto, N.M.; Júnior, O. P. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. "*Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão*". Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 13, 129-143, **2003**.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. "*Adsorption of Gases Multimolecular Layers*". Volume 60, **1938**.

Brüning, I. M. R. A.; Malm, L. B. "*Identificação e quantificação das impurezas presentes no Etanol*". Boletim Técnico da Petrobrás, 217-228, **1982**.

Bruno, M. "*Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*". Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear, **2008**.

Burguera, J. L.; Burguera, M.; Townshend, A. "*Determination of zinc and cadmium by flow injection analysis and chemiluminescence*". Analytica Chimica Acta, 199-201, **1981**.

Camean, A.M.; Moreno, I.; Lopez-Artiguez, M.; Repetto, M., Gonzalez, A.G. "*Differentiation of Spanish brandies according to their metal content*". Talanta. 53-59, **2001**.

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

Carletto, J. S.; Roux, K. C. P.; Maltez, H. F.; Martendal, E.; Carasek, E. "Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration system for determination of zinc(II) by F AAS". Journal of Hazardous Materials, 88-93, **2008**.

Castilla, M. C. "Eliminación de contaminates Orgánicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón". Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, Espanha, **2004**.

Chaves, T. F.; Queiroz, Z. F.; Sousa, D. N. R.; Girão, J. H.S.; Rodrigues, E. A. "Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da Geração de Energia Térmica como Adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas." Química Nova, 32, 1378-1383, **2009**.

Cid, B. P.; Boia, C.; Pombo, L.; Rebelo, E. "Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry". Food Chemistry, 93-100, **2001**.

Clark, G.L.; Terford, H.C. "Fluorescent Spectral Analysis for Iron". Anal. Chem, 1416-1418, **1965**.

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

Cullity, B. D. Elements of X-ray crystallography. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA, **1956**.

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. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, **2002**.

Dalway, J. S. "Why trace metals are important". Fuel Precess. Technol, 21-33, **2000**.

Devon, J. R.; Butler, O.; Fisher, A.; Garden, L. M.; Cresser, M. C.; Walkins, P.; Cave, M. "Atomic spectrometry update-environmental analysis". J. Anal. Atom. Spectrom, **1996**.

Dogru, M.; Gul-Guven, R.; Erdogan, S. “*The use of Bacillus subtilis immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination*”. Journal of Hazardous Materials, 166-173, **2007**.

Dos Santos, W. T. P.; Azevedo, E. F.; Richter, E. M.; Albuquerque, Y. D. T. “*Construção e caracterização de um detector eletroquímico para análises em fluxo*”. Química Nova, 2412-2416, **2009**.

Dugo, G., Pera, L.L., Turco, V.L., Bella, G.D., Salvo, F. “*Determination of Ni(II) in beverages without any simple pretreatment by adsorptive stripping chronopotentiometry (AdSCP)*”. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1829–1834, **2004**.

Dutra, R. L.; Maltez, H. F.; Carasek, E. “*Development of an on-line preconcentration system for zinc determination in biological samples*”. Talanta, 488-493, **2006**.

Elçi, L.; Sahin, U.; Oztas, S. “*Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation*”. Talanta, 1017-1023, **1997**.

Falone, S. Z.; Sanches, S. M.; Campos, S. X.; Vieira, E. M. “*Estudo da adsorção/dessorção do explosivo Tetril com turfa na presença e na ausência de matéria orgânica*”. In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador- Ba. Sociedade Brasileira de Química, **2004**.

Faria, L. C.; Pasquini, C. “*Um módulo automático de introdução de amostra para sistemas de análise por injeção em fluxo*”. Quím. Nova, 216-218, **1991**.

Farias-Almeida, L.; Lacerda-Martins, V.; Cirino-Silva, E.; Teles-Moreira, P.N.; Ugulino-Araujo, M.C. “*Implementation of an automatic standard addition method in a flow-batch system: application to copper determination in an alcoholic beverage by atomic absorption spectrometry*”. Analytica Chimica Acta , 143–148, **2003**.

Ferreira, G. C. M.; Gois, L. M. N.; Lobo, W. “*The removal of dinitrochlorobenzene from industrial residues by liquid-liquid extraction with chemical reaction*”. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 453-459, **2007**.

Ferreira, S. L. C.; Lemos, V. A.; Moreira, B. C.; Costa, A. C. S.; Santelli, R. E. “*An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry*”. Anal. Chim. Acta, 259-264, **2000**.

Ferreira, S. L. C.; Lemos, V. A.; Moreira, B. C.; Costa, A. C. S.; Santelli, R. E. “*An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry*”. Anal. Chim. Acta, 259-264, **2003**.

Ferreira, S. L. C.; Lemos, V. A.; Santelli, R. E.; Ganzarolli, E.; Curtius, A. J. “*An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry*”. Microchem. J. , 41-46, **2001**.

Fifield, F.W.; Kealey, D. “*Principles and Practice of Analytical Chemistry*”. 5ed. Blackwell Science, Oxford, **2000**.

Folkhard, G. K.; Sutherland, J. P.; Grant, W. D. “*Natural Coagulants for small scale water treatment*”. Water Resources in Rural Areas, 115-123, **1995**.

Fonseca, M. G.; Oliveira, M. M.; Arakaki, L. N. H. “*Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral*”. Journal Hazardous Materials, 288-292, **2006**.

Frighetto, R. S.; Frighetto, N.; Schneider, R. P.; Fernandes Lima, P. C. “*O potencial da espécie Moringa oleifera (Moringaceae) I.A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar*”. Revista Fitos, **2007**.

Ganzarolli, E. M. “*Sistema automático de titulação baseado em bomba peristáltica e detecção potenciométrica*”. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2001**.

Garg, B. S.; Sharma, R. K.; Bist, J. S.; Bhojak, N.; Mittal, S. “*Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel*”. Talanta, 49-55, **1999**.

Godlewska-Zylkiewicz, B. “*Analytical applications of living organisms for preconcentration of trace metals and their speciation*”. Critical reviews in Analytical chemistry, 175-189, **2001**.

Gomes, L. A. M.; Padilha, P. M.; Moreira, J. C.; Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y. “*Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-*

thiadiazole-2-thiol modified silica gel". Journal of the Brazilian Chemical Society, 494-498, **1998**.

Green, A.M., Clark, A.C., Scollary, G.R.. "*Determination of free and total copper and lead in wine by stripping potentiometry*". Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 711-717, **1998**.

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

Guedes, C. D. "*Coagulação/floculação de águas superficiais de minerações de ferro de turbidez elevada*". Tese de Doutorado em Geoquímica Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, **2004**.

Guerasimov, Y. A.; Dreving, V.; Eriomin, E.; Kiseliyov, A.; Lebedev, V.; Panchenkov, G.; Shliguin, A. "*Curso de Química Física*". 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, Vol. 1, Capítulo XVI, pág. 441-466, **1977**.

Harris, Daniel C. "*Análise Química Quantitativa*". Sétima edição. Editora LTC, Estados Unidos – USA, **2008**.

Jahn, S. A. A. "*Proper use of African Natural Coagulants for Rural Water Supplies: Research in the Sudan and a Guide for New Projects*". Eschborn, GTZ, Germany, **1986**.

Jesus, D. S.; Cassella, R. J.; Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Carvalho, M. S.; Santelli, R. E. "*Polyurethane foam as a sorbent for continuous flow analysis: Preconcentration and spectrophotometric determination of zinc in biological materials*". Analytica Chimica Acta, 263-269, **1998**.

Kalogo, Y.; M'Bassinguie Seka, A.; Verstraete, W. "*Enhancing the start-up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of Moringa oleifera seeds*". Applied Microbiology Biotechnology, 644-651, **2001**.

Kamath, S. R.; Proctor, A. "*Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization*". Cereal Chemistry, 484, **1998**.

Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C. "*Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels: a review*". Talanta, 1-11, **2007**.

Kulichenko, S. A.; Doroshchuk, V. A.; Lelyushok, S. A.; Ishchenko, V. B. *“Micelar extraction preconcentration of silver with thiazolylazo reagents into a nonionic surfactant phase at cloud point”*. Journal of Analytical Chemistry, 940-945, **2007**.

Kumari, P.; Sharma, P.; Srivastava, S.; Srivastava, M. M. *“Biosorption studies on shelled Moringa oleifera Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system”*. Int. J. Miner. Process, 131-139, **2006**.

Labaki, L. C. *“Estudo de cristalinidade e mecanismos de sorção de água em biopolímeros”*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. UNICAMP, **1990**.

Lajunen, L. H. J. *“Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission”*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, **1992**.

Lanças, F. M. *“Extração em fase sólida”*. Editora Rima, São Carlos, Brasil, **2004**.

Lemos, A. F.; Ferreira, S. L. C.; Ferreira, J. R.; Dantas, V. A.; Araújo, N. M. L.; Costa, A. C. S. *“Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite”*. Talanta, 1253-1259, **2000**.

Lemos, V. A.; Bezerra, M. A.; Amorim, F. A. C. *“On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry”*. Journal of Hazardous Materials, 613-619, **2008**.

Lemos, 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, 281-289, **2001**.

Lemos, 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”*. Analytica Chimica Acta, 283-290, **2003**.

Li, Q. M.; Zhao, X. H.; Lv, Q. Z.; Liu, G. G. *“The determination of zinc in water by flame atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration by*

malachite green loaded microcrystalline triphenylmethane". Separation and Purification Technology, 76-81, **2007**.

Liu, Y., "Some consideration on the Langmuir isotherm equation". Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects, 274, 34-36, **2006**.

Macedo I. C. "Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996)". Biomass and Bioenergy, 77-81, **1998**.

Machado Júnior, R. S. A.; Fonseca, M. G.; Arakaki, L. N. H.; Espínola, J. G. P.; Oliveira, S. F. "Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions". Talanta, 317-322, **2004**.

Madrid, Y.; Barrio-Cordoba, M. E.; Cámara, C. "Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters". The Analyst, 1593-1598, **1998**.

Mallory-Greenough, L. M.; Greenough, J. D. "New data for old pots: trace- element characterization of ancient agyptian pottery using ICP-MS". J. Archeol. Sci, 85-97, **1998**.

Maltez, H. F. "Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais". Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, **2007**.

Matos, R. C.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; Fontenele, R. S.; Pedrotti, J. J. "Propulsor pneumático versátil e isento de pulsação para sistemas de análise em fluxo". Quim. Nova, 795-797, **2001**.

Mayer, H., Marconi, O., Floridi, S., Montanari, L., Fantozzi, P. "Determination of Cu(II) in beer by derivative potentiometric stripping analysis". Journal of the Institute of Brewing, 332-336, **2003**.

Mckenzie, H. A.; Smythe, L. E. "Quantitative trace analysis of biological materials". Elsevier, New York, **1988**.

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

Misiego, A. S.; Carra, R. M. G. M.; Carracedo, M. P. A.; Sanchez-Simon, M. T. G. “*Electroanalytical determination and fractionation of copper in wine*”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 5316-5321, **2004**.

Mo, J.; Shi, L.; Gu, Y.; Yan, G. “*Adsorption of platinum(IV) onto D301R resin*”. *Rare Metals*, 233-237, **2008**.

Moreira, J. C.; Gushikem, Y. “*Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(imidazolyl)propyl groups*”. *Anal. Chim. Acta*, 263-267, **1985**.

Moyano, S.; Polla, G.; Smichowski, P.; Gasquez, J. A.; Martinez, L. D. “*On-line preconcentration of vanadium in tap and river water sample by flow injection coupled plasma-optical emission spectrometry (FI-ICP-OES)*”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 422-426, **2006**.

Muyibi, S. A.; Evison, L. M. “*Moringa oleifera seeds for softening hardwater*”. *Water Research*, 1099-1105, **1995**.

Namasivayam, C.; Kumar, M. D.; Selvi, K.; Begum, 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**.

Ndabigengersere, A.; Narasiah, S. “*Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds*”. *Water Resourche*, 781-791, **1998**.

Ndabigengesere, A.; Narasiah, K. S.” *Influence of operating parameters on turbidity removal by coagulation with Moringa oleifera seeds*”. *Environmental Technology*, 1103-111, **1996**.

Ndabigengesere, A.; Narasiah, K. S.; Talbot, B. G. “*Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using Moringa oleifera*”. *Water Research*, 703-710, **1995**.

Neves, E. A., Oliveira, A., Fernandes, A. P., Nóbrega, J. A. “*Simple and efficient elimination of copper(II) in sugar-cane spirits*”. *Food Chemistry*, 33–36, **2007**.

Oliveira, M. F.; Saczk, A. A.; Okumura, L. L.; Stradiotto, N. R. “*Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica*”. *Eclet. Quím.*, **2002**.

Olse, S.; Pessenda, 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*”. *Analyst*, 905-917, **1983**.

Olsen, A. “*Low technology water purification by bentonite clay and Moringa oleifera seeds flocculation as performed in sudanese villages: effects on Schistosoma Mansoni cercariae*”. *Water Research*, 517-522, **1987**.

Ortiz, N. “*Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução*”. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares. Universidade de São Paulo, **2000**.

Padilha, P. M.; Padilha, C. C. F.; Rocha, J. C. “*Flame AAS determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH)*”. *Química Analítica*, . 299-303, **1999**.

Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S. P.; Mishra, B.K. “*Adsorption of organic molecules on silica surface*”. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 77-110, **2006**.

Pereira, G. M.; Arruda, M. A.Z. “*Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques*”. *Microchimica Acta*, 115-131, **2003**.

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. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, **2003**.

Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D. “*Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline*”. *Energy & Fuels*, 426-432, **2005**.

Pérez-Quintanilla, D.; Sánchez, A. Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. “*Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material*”. *Journal of Hazardous Materials*, 1449-1458, **2009**.

- Pinto, F. G., Rocha, S. S., Canuto, M. H., Siebald, G. L., Silva, J. B. B. “*Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz*”. Revista Analytica, 48 -50, **2005**.
- Pollard, S. J.T.; Thompson, F. E.; McConnachie, G. “*Microporous carbons from Moringa oleifera husks for water purification in less developed countries*”. Water Research, 337-347, **1995**.
- Puig-Lleixa, C.; Bartrolli, J.; Valle, D.; Montillo, D.; Tomico, A. “*Determination of monochloroacetic acid using a flow injection system featuring a flow through ion-selective electrode and an ion-exchange column for the minimization of interference by chloride*”. Analytica Chimica Acta, 311-320, **1998**.
- Rao, M. M.; Rameshb, A.; Rao, G. P. C.; Sessaiah, K. “*Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls*”. Journal of Hazardous Materials, 123–129, **2006**.
- Regalbuto, J. R.; Robles, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illionis: Chicago, **2004**.
- Reis, B. F.; Bergamin-Filho, H. “*Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo*”. Quím. Nova, 570- 573, **1993**.
- Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M. “*A análise química por injeção em fluxo contínuo*”. Quím. Nova, 82-91, **1989**.
- Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Reis, B. F. “*Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo*”. Quím. Nova, 119-125, **2000**.
- Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Padilha, C. C. F., Padilha, P. M. “*Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups*”. Fuel, 305-309, **2005**.
- Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilla, C. C. F.; Padilha, P. M. “*Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel*”. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 574-577, **2003**.

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

Rosillo-Calle, F.; Cortez, L. A. B. “*Towards Proalcohol II: a review of brazilian bioethanol programme*”. Biomass and Bioenergy, 115-124, **1998**.

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

Rygwelski, K. R. “*Partitioning of toxic trace metals between solid and liquid phases in the great lakes*”. Series in Advances in Environmental Science and Technology, New York, **1984**.

Saint’Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. “*The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration*”. Talanta, 957-962, **2006**.

Saint’Pierre, T.D.; Tormen, L.; Frescura, V.L. A.; Curtius, A. J. “*The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction*”. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1340–1344, **2006**.

Salvo, F.; Pera, L.L.; Bella, G.D.; Nicotina, M.; Dugo, G. “*Influence of different mineral and organic pesticide treatments on Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) contents determined by derivative potentiometric stripping analysis in Italian white and red wines*”. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1090–1094, **2003**.

Santos-Filha, X. H.; LV, Q. Z.; Liu, G. G. “*Flow-injection determination of low levels of ammonium in natural Waters employing preconcentration with a cation-exchange resin*”. Analytica Chimica Acta, 339-343, **1992**.

Sargetelli, V.; Mauro, A. E.; Massabni, A. C. “*Aspectos do metabolismo do cobre no homem*”. Química Nova, 290-293, **1996**.

Senesi, N. “*Composted materials as organic fertilizers*”. Science of the Total Environment, 521-542, **1989**.

Shaobin, W.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z. H. “*Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud*”. Water Res., 129–138, **2005**.

Shu, Z.; Du, R.; Wang, X.; Xiong, C, Li, T. “*Adsorption of XSD-296 for Cr(VI)*”. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 869-873, **2007**.

Shukla, S. R.; Pai, R. S. “*Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres*”. Bioresource Technology, 1430-1438, **2005**.

Silva, A.R.; Kerr, W. E. “*Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil*”. UFU/DIRIU, Uberlândia, **1999**.

Silva, C. A.; Miranda, F. M.; Paula, L. O.; Coelho, N. M. M. “*Uso da Moringa oleifera Para Remoção De Flúor Em Águas*”. Revista Analytica, **2006**.

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

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. “*Princípios de Análise Instrumental*”.5a ed. Artmed Editoras. S. A. Porto Alegre - RS, **2002**.

Souza, P. P., Oliveira, L. C. A., Catharino, R. R., Eberlin, M. N. , Augusti, D. V., Siebald, H. G.L., Augusti, R. Brazilian cachaça: “*Single shot*” typification of fresh alembic and industrial samples via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting”. Food Chemistry. 115 1064-1068, **2009**.

Sposito, G. “*The Chemistry of soils*”. Oxford University Press. New York. **1989**.

Tabrizi, A. B. “*Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions*”. Journal of Hazardous Materials, 260-264, **2007**.

Takeuchi, R. M. “*Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada com 2-Aminotiazol Sílica Gel para a Determinação de Metais em Etanol Combustível*”. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, **2008**.

Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Medeiros, M. J.; Stradiotto, N. R. “*Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode*”. Microchim Acta, 101-106, **2009**.

- Tanaka, D. K.; Wolyneć, S.; Fairbanks, S.; Pinto, F. B. P. “*Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante*”. In: Seminário Nacional De Corrosão, Rio de Janeiro, 59-69, **1981**.
- Tao, G.; Fang, Z.; Baasner, J.; Welz, B. “*Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps*”. Anal. Chim. Acta, 273-281, **2003**.
- Tavares, C.R.G., Veit, M.T., Cossich, E.S., Gomes-da-Costa, S.M., Gonzales, A. M. “*Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre Biomassa fúngica morta. Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA*”, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, **2003**.
- Teixeira, L. S. G.; Brasileiro, João F.; Borges Jr, M. M.; Cordeiro, P. W. L.; Rocha, S. A. N.; Costa, A. C. S. “*Determinação Espectrofotométrica Simultânea De Cobre E Ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína*”. Quim. Nova, 741-745, **2006**.
- Turkey, A. R.; Baytak, S. “*Use of Escherichia coli immobilized on Amberlite XAD-4 as a solid-phase extractor for metal preconcentration and determination by atomic absorption spectrometry*”. Analytical Sciences, 329-334, **2004**.
- Tyson, J. F. “*Atomic spectrometric detectors for flow-injection analysis*”. Analytica Chimica Acta, 3-12, **1990**.
- 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**.
- Veglio, F.; Beolchini, F. “*Removal of metals by biosorption: a review*”. Hydrometallurgy, 301-316, **1997**.
- Versiani, L. C. F. “*Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes Moringa oleifera*”. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, **2008**.
- Warhurst, A. M.; Fowler, G. F.; McConnachie, G. L.; Pollard, S. J. T. “*Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from Moringa oleifera*”. Carbon. 1039-1045, **1997**.

Welz, B.; Sperling, M. *"Atomic Absorption Spectrometry"*. 3rd ed., Wiley- VCH, Alemanha, **1999**.

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

Yebra-Biurrun, M. C.; Garcia-Garrido, A. *"Continuous flow systems for the determination of trace elements and metals in seafood"*. Food Chem, 270 – 287, **2001**.

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, 130-132, **1993**.

Zhang, S.; Pu, Q.; Liu, P.; Sun, Q.; Su, Z. *"Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometry determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation"*. Anal. Chim. Acta, . 223-230, **2002**.

Zhang, Y.; Li, S.; Wu, X.; Zhao, X. *"Macroporous Resin Adsorption for Purification of Flavonoids in Houttuynia cordata Thunb"*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 872-876, **2007**.