

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Joseane Rabelo

Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas  
Cd (II), Cu (II), Cr (III) e Zn (II) em meio aquoso

**Araraquara**

**2018**

Joseane Rabelo

Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas Cd (II), Cu (II), Cr (III) e Zn (II) em meio aquoso

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientador:  
Dr. Gustavo Rocha de Castro

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

R114e Rabelo, Joseane  
Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas Cd(II), Cu(II), Cr(III) e Zn(II) em meio aquoso / Joseane Rabelo. – Araraquara : [s.n.], 2018  
105 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Gustavo Rocha de Castro

1. Adsorção. 2. Água - Amostragem. 3. Lignocelulose. 4. Metais - Absorção e adsorção. 5. Macrófitas aquáticas.  
I. Título.

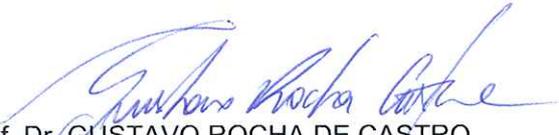
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente para a remoção das espécies metálicas Cu(II), Zn(II), Cr(III) e Cd(II) em meio aquoso"

**AUTORA: JOSEANE RABELO**

**ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO  
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARGARIDA JURI SAEKI  
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

*Videoconferência*  
Prof. Dr. NELSON CONSOLIN FILHO  
Departamento de Química / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Campo Mourão

Araraquara, 31 de julho de 2018

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente para a remoção das espécies metálicas Cu(II), Zn(II), Cr(III) e Cd(II) em meio aquoso"

**AUTORA: JOSEANE RABELO**

**ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO  
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. MARGARIDA JURI SAEKI  
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

  
Prof. Dr. NELSON CONSOLIN FILHO  
Departamento de Química / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Campo Mourão

Araraquara, 31 de julho de 2018

## AGRADECIMENTOS

*Eu gostaria de agradecer a todas as pessoas que de algum modo me ajudaram na minha trajetória pelo mestrado, e minhas desculpas por aqueles por acaso eu não me lembrar.*

- ✓ *A minha família pelo apoio e carinho, em especial a minha irmã Luciana que sempre acreditou em mim e me apoiou nas minhas decisões.*
- ✓ *Aos meus amigos do IQ, Juliano, Maycon, Claudia, Sayde, Hernane, João, Everton, Doni, Luizinho e Adriana, que tornaram a minha estadia em Araraquara mais fácil.*
- ✓ *Aos amigos da portaria do IQ, pelo café e pelas risadas.*
- ✓ *Aos meus amigos do Lab, Paula, Janaina, Daia, Adrielli, Alexandre, Tiago, Tom e Raul pelas risadas, companheirismo e pelo café.*
- ✓ *Aos amigos do Departamento de Química de Botucatu, Fabinho, Gaby, Dani e Elaine, pelos bons momentos proporcionados.*
- ✓ *Aos meus amigos Gabriel, Suedson e Marco Antônio que sempre me apoiaram nas minhas escolhas, pela amizade, ensinamentos e pelos conselhos.*
- ✓ *Ao prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro pelo espaço concedido para realização deste trabalho.*
- ✓ *As professoras Dra. Patrícia Valderrama e Dra. Margarida Saeki pelos conselhos, amizade e ensinamentos.*
- ✓ *A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Apoio à Ciência, Tecnologia e Educação (FACTE) pelo apoio financeiro.*
- ✓ *A seção da pós-graduação do IQ pelo suporte na realização deste trabalho e pelo ótimo atendimento.*
- ✓ *Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho, pela amizade e os ensinamentos.*

*Meus agradecimentos!*

*A dúvida é o princípio da sabedoria.*  
*Aristóteles*

## RESUMO

Os biossorventes provenientes de materiais lignocelulósicos são alternativas de baixo custo e mais sustentável para o meio ambiente na remoção das espécies metálicas. Neste caminho, o presente trabalho descreve o uso da macrófita, *Typha* sp, também conhecida como taboa, para remover as espécies metálicas Cu (II), Cr (III), Cd (II) e Zn (II) em amostras aquosas. Caracterizou-se inicialmente a macrófita *Typha* sp utilizando as técnicas analíticas como: espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise elementar de N e Ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) e análise de área superficial utilizando adsorção de  $\text{N}_2$ . As características adsorptivas da *Typha* sp foram estabelecidas através de experimentos em batelada em função do pH, o tempo de contato e a concentração. As micrografias da *Typha* sp apresentou-se partículas com morfologia heterogênea, irregular em formato de bastão. O FT-IR e o RMN  $^{13}\text{C}$  confirmaram a presença de grupos funcionais como COOH,  $\text{NH}_2$  e  $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ , que possuem pares de elétrons não ligantes e que coordenam com as espécies metálicas. A área superficial específica da *Typha* sp foi menor que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , característico de materiais não porosos. Os experimentos de adsorção mostraram que o pH 5,5 favorece a adsorção das espécies metálicas em estudo. A cinética de adsorção é rápida, sendo menor que 15 min, ajustando aos dados experimentais do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção determinada experimentalmente foi de 9,48, 6,55, 3,01 e 9,52 mg/g para Cr (III), Cu (II), Zn (II) e Cd (II). Respectivamente, os dados obtidos nas isotermas foram aplicados ao modelo Langmuir, cujos valores do coeficiente linear foi maior que 0,95, comprovando o bom ajuste dos dados a este modelo. A adsorção na presença de um segundo íon teve maior interferência para as espécies metálicas de Cu (II) e Zn (II) diminuindo a adsorção em 30 %. Após a determinação das características adsorptivas da *Typha* sp, essa foi utilizada como suporte sólida na extração em fase sólida. Os parâmetros otimizados no sistema em fluxo para utilizar a *Typha* sp na extração em fase sólida (SPE) foram: vazão, massa, volume da amostra, concentração do ácido e o volume do eluato, obtendo uma recuperação acima de 78 %. A aplicação nas amostra do Rio Tietê e Paranapanema foram satisfatórias para as espécies Cu (II), Cd (II) e Zn (II), porém a recuperação do Cr (III) foi nula, devido a interferência da matriz. A *Typha* sp possui grande potencial para ser utilizada como biossorvente na adsorção das espécies metálicas em estudo, devido ao baixo custo do material e a elevada capacidade de adsorção das espécies metálicas.

**Palavras-chave:** Adsorção, *Typha* sp, Macrófitas aquáticas, Extração em fase sólida, Metais,

## ABSTRACT

Biosorbents from lignocellulosic materials are low cost alternatives and more environmentally sustainable in the removal of metal species. In this way, the present work describes the use of the macrophyte, *Typha* sp, also known as Taboa, to remove the Cu (II), Cr (III), Cd (II) and Zn (II) metal species in aqueous samples. *Typha* sp macrophyte was initially characterized using analytical techniques such as infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis of N and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), energy spectroscopy dispersive X-ray diffraction (EDS) and surface area analysis using  $\text{N}_2$  adsorption. The adsorptive characteristics of *Typha* sp were established through batch experiments as a function of pH, contact time and concentration. The micrographs of the *Typha* sp presented particles with heterogeneous morphology, irregular in stick format. FT-IR and  $^{13}\text{C}$  NMR confirmed the presence of functional groups such as COOH,  $\text{NH}_2$  and  $\text{S} = \text{C} = \text{N}$ , which have non-binding electron pairs and coordinate with the metallic species. The specific surface area of *Typha* sp was less than  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , characteristic of non-porous materials. The adsorption experiments showed that pH 5.5 favors adsorption of the metal species under study. The kinetics of adsorption is fast, being less than 15 min, adjusting to the experimental data of the kinetic model of pseudo-second order. The maximum adsorption capacity determined experimentally was 9.48, 6.55, 3.01 and 9.52 mg/g for Cr (III), Cu (II), Zn (II) and Cd (II). The data obtained in the isotherms were applied to the Langmuir model, whose linear coefficient values were greater than 0.95, confirming the good fit of the data to this model. The adsorption in the presence of a second ion had greater interference for the Cu (II) and Zn (II) metal species, reducing the adsorption by 30%. After the determination of the adsorptive characteristics of *Typha* sp, this was used as solid support in the solid phase separation. The optimized parameters in the flow system to use *Typha* sp in the solid phase extraction (SPE) were: flow, mass, sample volume, acid concentration and eluate volume, obtaining a recovery above 78%. The Cu (II), Cd (II) and Zn (II) species were satisfactory for the Tietê and Paranapanema samples, but the Cr (III) recovery was null due to matrix interference. *Typha* sp has great potential to be used as a biosorbent in the adsorption of the metal species under study, due to the low cost of the material and the high adsorption capacity of the metallic species.

**Keywords:** Adsorption, *Typha* sp, Aquatic Macrophytes, Extraction Phase Solid, Metal

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas utilizadas na extração em fase sólida (SPE) na pré-concentração do analito e eliminação dos interferentes .....	19
Figura 2 : Polímero de celulose .....	21
Figura 3: Estrutura da hemicelulose .....	22
Figura 4: Principais precursores da lignina. (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico.....	23
Figura 5: <i>Typha</i> sp .....	24
Figura 6: Especificação do Cu (II) em função do pH .....	27
Figura 7: Diagrama da especificação do cádmio em função do pH .....	28
Figura 8: Diagrama das espécies de Cr (III) em função do pH .....	29
Figura 9: Especificação do zinco em função do pH.....	30
Figura 10: Classificação das isotermas .....	32
Figura 11: Classificação das isotermas por Giles .....	33
Figura 12: Modelo de adsorção de nitrogênio em multicamadas.....	41
Figura 13: Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (esquerda) e os tipos de histereses (direita) .....	42
Figura 14: Inflorescência da <i>Typha</i> sp (esquerda) e a direita o Biosorvente de Folha de <i>Typha</i> sp (BFT).....	47
Figura 15: Experimento de adsorção em batelada utilizando um agitador axial seguido de filtração .....	53
Figura 16: Sistema utilizado na pré-concentração em fluxo utilizando o BFT como suporte sólido na SPE .....	57
Figura 17: Sistema de digestão de amostra utilizando UV. (1) lâmpada UV, (2) tubo de quartzo, (3) tampa do frasco, (4) carrossel dos tubos, (5) sistema de ventilação, (6) e (7) entrada e saída da água de resfriamento. ....	59
Figura 18: Espectro de FT-IR do rizoma, raiz e da folha da <i>Typha</i> sp preparadas em pastilha de KBr.....	61
Figura 19: Principais substâncias presentes nos materiais lignocelósicos: celulose, hemicelulose e lignina (63) .....	63
Figura 20: Espectro de RMN do BFT com polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (traço inferior) e polarização direta (traço superior). ....	64
Figura 21: Determinação do PZC do BFT em temperatura ambiente.....	66

Figura 22: Micrografias obtidas pelo MEV do BFT com granulometria de 63 a 106 $\mu\text{m}$ (Ampliação de 200 (A), 1000 (B), 2000 (C) e 4000 (D) vezes). .....	67
Figura 23: Determinação dos elementos presentes na superfície da amostra de BFT por EDS .....	68
Figura 24 : Determinação dos elementos químicos presentes na superfície da amostra BFT-Cr por EDS.....	69
Figura 25: Mapeamento do elemento cromo na amostra de BFT-Cr utilizando a técnica de EDS .....	70
Figura 26: Isoterma de adsorção de nitrogênio .....	71
Figura 27: Distribuição do diâmetro dos poros da amostra de BFT .....	72
Figura 28: Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função do pH .....	74
Figura 29: Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função do tempo de contato. ....	75
Figura 30 : Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função da concentração .....	77
Figura 31: Classificação das isotermas por Giles .....	78
Figura 32: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da vazão de percolação da amostra .....	85
Figura 33: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da massa de BFT .....	86
Figura 34: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da concentração do ácido .....	87
Figura 35: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função do volume de eluato .	89
Figura 36: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função do volume da amostra .....	90
Figura 37: Reutilização da coluna em ciclos contínuos de adsorção/dessorção .....	91
Figura 38 : Curva analítica da espécie metálica Cd (II), a esquerda e Cr (III), a direita.....	104
Figura 39: Curva analítica da espécie metálica Zn (II), a esquerda e Cu (II), a direita. ....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química parcial materiais lignocelulósicos.....	21
Tabela 2: Parâmetros utilizados para quantificar as espécies metálicas por FAAS.....	51
Tabela 3: Reagentes utilizados no experimento de adsorção .....	52
Tabela 4: Principais bandas observadas no espectro de FT-IR na amostra de Typha sp .....	62
Tabela 5: Elementos determinados pela técnica EDS .....	69
Tabela 6: Área superficial específica de alguns materiais lignocelulósicos .....	73
Tabela 7: Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem	76
Tabela 8: Propriedades periódicas das espécies metálicas .....	79
Tabela 9: Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir para as espécies metálicas em estudo. ....	80
Tabela 10: Parâmetros obtidos através da equação de Freundlich para as espécies metálicas em estudo. ....	81
Tabela 11 : Capacidade máxima de adsorção de alguns biossorbentes .....	82
Tabela 12: Avaliação da porcentagem de remoção das espécies metálicas Cu (II) e do Zn (II) em presença de diferentes concentrações de interferentes .....	83
Tabela 13: Avaliação da porcentagem de remoção das espécies metálicas Cd (II) e do Cr (III) em presença de diferentes concentrações de interferentes .....	84
Tabela 14: Parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração em fluxo.....	92
Tabela 15: Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para as espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II). ....	93
Tabela 16: Determinação das espécies metálicas em estudo em amostras de água do Rio Tietê (RT) e Paranapanema (RP) .....	94
Tabela 17: Parâmetros determinados pela técnica de FAAS .....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\sigma$  moleza absoluta

$\theta$  cobertura da monocamada

$\gamma$  tensão superficial do líquido

$1/n$  intensidade de adsorção

$\Delta H^0_{\text{vap}}$  entalpia de vaporização do adsorbato

$\Delta H^0_1$  entalpia de adsorção de monocamada

$A_{\text{BET}}$  área superficial total

AE afinidade eletrônica

$a_m$  área de secção transversal ocupada por  $N_2$

BET Brunauer, Emmett, Teller.

BFT Biossorvente de Folhas de *Typha* sp

BJH Barrett, Joyner e Halenda.

C constante empírica

$C_{\text{eluato}}$  Concentração do eluente.

$C_e$  concentração no equilíbrio do analito na fase líquida

$C_0$  concentração inicial

$C_1$  concentração detrmnada na amostra adicionada

$C_2$  concentração detrmnada na amostra não adicionada

$C_3$  concentração adicionada

EDS do Inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*, Espectroscopia de Energia Dispersiva.

EDTA Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

FAAS do Inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama.

FE Fator de enriquecimento

FTIR do Inglês, *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier.

IUPAC do Inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada.

$k_1$  constante de pseudo-primeira ordem

$k_2$  constante de pseudo-segunda ordem

$K_{ads}$  constante de adsorção

$K_{des}$  constante de dessorção

$k_L$  constante de Langmuir

$k_F$  constante de Freundlich

MAS do Inglês, *Magic Angle Spinning*, Rotação em Ângulo Mágico.

MEV Microscopia eletrônica de varredura

$n$  dureza absoluta

$N_A$  número de Avogadro

$P_0$  pressão de saturação

PI potencial de ionização

PZC do Inglês, *Point Zero Charge*, Ponto de Carga Zero.

$q_e$  quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio

$q_t$  quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente no tempo  $t$

$q_{max}$  capacidade máxima de adsorção

$R_L$  fator de separação

$r_m$  raio do menisco

RMN do Inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*, Ressonância Magnética Nuclear

$r_p$  raio do poro

sp espécie

SPE do Inglês, *Solid-Phase Extraction*, Extração em Fase Sólida.

$t$  espessura da camada adsorvida

TMS Tetrametilsilano

$V_m$  volume de  $N_2$  adsorvido para formar a monocamada nas CNTP

$V_M$  volume molar nas CNTP

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA .....	19
2.1	Extração em fase sólida.....	19
2.1.1	Sorventes utilizados na extração em fase sólida .....	20
2.2	Macrófitas aquáticas.....	23
2.2.1	Biossorvente utilizado para adsorver as espécies metálicas.....	24
2.3	Metais .....	25
2.3.1	Cobre.....	26
2.3.2	Cádmio .....	27
2.3.3	Cromo.....	28
2.3.4	Zinco.....	29
2.4	Adsorção.....	30
2.5	Isotermas de adsorção .....	31
2.5.1	Isoterma de Langmuir .....	34
2.5.2	Isoterma de Freundlich .....	36
2.6	Cinética de Adsorção.....	36
2.6.1	Pseudo-primeira ordem .....	37
2.6.2	Pseudo-segunda ordem.....	39
2.7	Caracterização dos adsorventes utilizando a adsorção de gases.....	40
2.7.1	Isoterma de BET .....	43
2.7.2	Método BJH.....	45
3.	OBJETIVOS .....	46
3.1	Objetivo geral .....	46
3.1.1	Objetivos específicos.....	46
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	47
4.1	Coleta e preparo do Biossorvente .....	47

4.2	Caracterização do biossorvente.....	48
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho .....	48
4.2.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	48
4.2.3	Análise elementar de nitrogênio.....	48
4.2.4	Análise elementar de enxofre .....	49
4.2.5	Determinação do ponto de carga zero ( <i>Point of Zero Charge</i> - PZC).....	49
4.2.6	Determinação da área superficial pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	50
4.2.7	Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva.....	50
4.2.8	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama .....	51
4.3	Reagentes e soluções .....	51
4.3.1	Preparo das soluções de cobre, cádmio, zinco e cromo.....	52
4.4	Estudo da adsorção em batelada.....	53
4.4.1	Estudo do equilíbrio – Influência do pH na adsorção .....	53
4.4.2	Cinética de adsorção .....	54
4.4.3	Estudo do equilíbrio – Capacidade máxima de adsorção .....	55
4.4.4	Avaliação da interferência na presença de um segundo íon .....	56
4.5	Otimização do sistema de pré-concentração em sistema fluxo .....	56
4.6	Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo utilizando água do Rio Tietê e do Rio Parapanema .....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
5.1	Caracterização do biossorvente.....	61
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho (FT-IR).....	61
5.1.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	63
5.1.3	Análise elementar de nitrogênio e enxofre .....	65
5.1.4	Determinação do ponto de carga zero ( <i>Point of Zero Charge</i> - PZC).....	66
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	67
5.2	Caracterização das propriedades adsorptivas do BFT .....	73

5.2.1	Experimento de adsorção das espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II) em batelada.....	73
5.2.2	Estudo do equilíbrio – Influência do pH na adsorção .....	74
5.2.3	Cinética de adsorção.....	75
5.2.4	Estudo do equilíbrio – Capacidade máxima de adsorção .....	76
5.2.5	Avaliação da interferência na presença de um segundo íon .....	82
5.3	Otimização do sistema de pré-concentração em fluxo .....	85
5.3.1	Avaliação da influência da vazão da percolação da amostra na recuperação.....	85
5.3.2	Avaliação da influência da massa de BFT na recuperação.....	86
5.3.3	Avaliação da influência da concentração do HNO <sub>3</sub> na recuperação da espécie metálica Cr (III).....	87
5.3.4	Avaliação da influência do volume de HNO <sub>3</sub> na eluição da espécie metálica Cr (III) .....	88
5.3.5	Avaliação da influência do volume da amostra na recuperação .....	89
5.3.6	Avaliação da reutilização da coluna em ciclos contínuos de adsorção/dessorção.....	90
5.3.7	Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração em fluxo para as espécies metálicas Cu (II), Cd (II) e Zn (II).....	93
5.4	Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo em amostras reais.....	93
6.	CONCLUSÃO.....	96
	REFERÊNCIAS .....	98
	ANEXO.....	1044

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos é um problema recorrente da nossa sociedade, resultado de um crescimento urbano, rural e industrial, de modo desordenado e não sustentável. Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA), no ano de 2013, cerca de 300 a 400 milhões de toneladas de efluente são descartados sem nenhum tratamento nos corpos d'água. Dentre os contaminantes presentes nos efluentes destacam-se as espécies metálicas como: cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco e níquel, oriundo de atividades industriais (1). As espécies metálicas presentes nos recursos hídricos podem ser de origem natural (ciclo biogeoquímico) ou de atividades antrópicas como: o uso intenso de fertilizantes e pesticidas, resíduos urbanos, lixiviados de aterro sanitário, áreas de mineração, entre outros. As espécies metálicas são classificadas como essenciais e não essenciais dependendo da função biológica. As espécies metálicas não essenciais são persistentes no meio ambiente, possuem tendência em bioacumular nos tecidos do organismo e biomagnificar na cadeia alimentar (2).

Os métodos para tratamento do efluente industrial envolvem processos físicos e/ou químicos como, precipitação, ultrafiltração, osmose reversa, eletrodialise, troca iônica, processos eletroquímicos e sorção (3). O processo de sorção possui vantagens como, baixo custo, gera pouco resíduos, não é tóxico e adsorve diferentes analitos como: corantes, fármacos, espécies metálicas, agrotóxicos, entre outras espécies.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual certos sólidos tendem a concentrar determinadas substâncias presentes na fase líquida ou gasosa na sua superfície, possibilitando a separação dos analitos desses fluidos. De acordo com a força de ligação entre o adsorvato/adsorvente, a adsorção pode ser considerada físico ou químico (4).

O processo de adsorção possui as vantagens como, gerar pouco resíduo, na adsorção física a espécie metálica pode ser recuperada e o adsorvente pode ser reutilizado. Um dos adsorventes mais utilizado é o carvão ativado que, possui elevado volume de microporos e mesoporos que confere uma alta área superficial específica. Possui maior afinidade por moléculas pequenas, como gases e solventes(5). A recuperação do carvão ativado pode ser feita pela extração com solvente ou pelo método térmico, sendo que, a extração usando solvente não é capaz de recuperar a capacidade de adsorção total do carvão e o método térmico possui a desvantagem do elevado gasto energético e a perda do adsorvente no processo de recuperação (6).

A busca por novas alternativas de baixo custo e mais sustentáveis ao meio ambiente tem ganhado espaço com pesquisas envolvendo biossorventes, sendo que, esses podem ser

biomassa viva ou morta, onde biomassa pode ser considerada qualquer matéria orgânica de origem animal, microbiana ou vegetal. A biomassa vegetal (material lignocelulósico) é constituída em sua maioria por lignina, celulose e hemicelulose, sendo que, a proporção destes depende da espécie vegetal (7).

Os adsorventes naturais possuem grupos funcionais que atuam como bases de Lewis na complexação com as espécies metálicas, possibilitando a ocorrência do fenômeno de adsorção (8). Podem ser utilizados *in natura* ou modificados para aumentar a sua seletividade. Um exemplo é a casca de arroz *in natura* que possui capacidade de adsorção para o Cd (II) de 8,58 mg/g quando modificada com hidróxido de sódio a capacidade de remoção para o Cd (II) aumenta para 20,24 mg/g (2).

Levando em consideração as vantagens da utilização de biomassa como adsorvente para remoção de espécies metálicas de amostras aquosas, neste trabalho estudou-se as propriedades adsorventes da *Typha* sp, uma espécie de macrófita (pouco explorada para esta finalidade), planta herbácea perene pertencente à família *Typhaceae*, encontrada em locais úmidos como em beira de lagoa e rio, conhecida no Brasil como Taboa, Capim-de-esteira, Paina, Paina-de-flecha, Pau-de-lagoa ou outros. Esta espécie é utilizada na fitorremediação de áreas contaminadas, devido ao crescimento rápido, elevada biomassa e tolerância aos metais (8).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

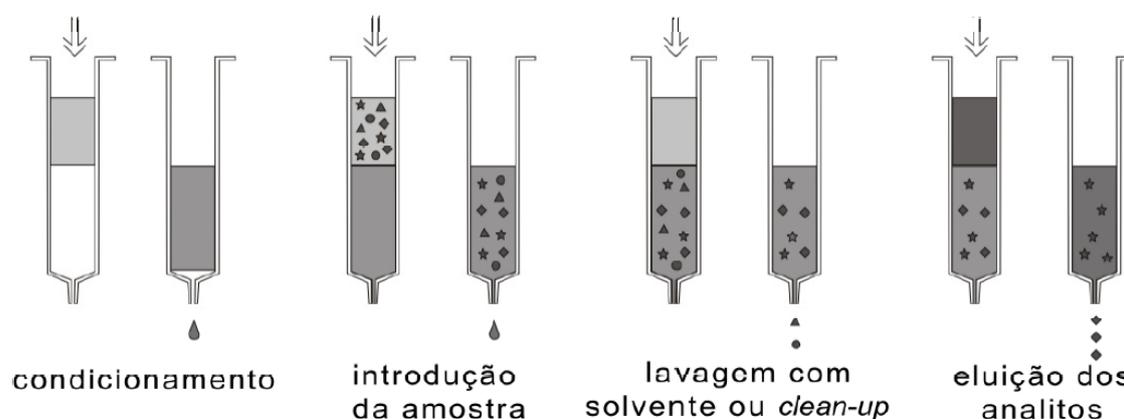
### 2.1 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) é uma das técnicas mais utilizadas no preparo de amostra para análise de elementos que se encontram em níveis traços ( $\mu\text{g/Kg}$  a  $\text{ng/Kg}$ ). Nesta técnica, a etapa de pré-concentração do analito é fundamental para atingir os valores de detecção e quantificação de um equipamento. É baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão como: adsorção, partição (fase normal e reversa), troca iônica e exclusão (9).

Os objetivos desta técnica são a extração do analito de interesse, eliminação de possíveis interferentes da amostra e a pré-concentração do analito (10).

O dispositivo de SPE é constituído de um cartucho, dois *frits* (filtros) e o sorvente (suporte sólido). As vantagens da utilização da SPE são: a recuperação do analito, remoção dos interferentes, menor consumo de solventes orgânicos, aumento do fator de pré-concentração e uma grande variedade de sorventes para SPE. Esse método é constituído de quatro etapas: 1) condicionamento do adsorvente com um solvente adequado, 2) percolação da amostra, 3) limpeza da coluna para remover os interferentes e os analitos que por ventura não adsorveram na coluna e 4) eluição do analito (9,11), como ilustrada na Figura 1.

Figura 1: Etapas utilizadas na extração em fase sólida (SPE) na pré-concentração do analito e eliminação dos interferentes



FONTE: JARDIM, 2010 (10)

Nos procedimentos de SPE podem ser realizados em dois modos: *off-line* ou *on-line*. Nos dois modos utilizam-se uma mini-coluna recheada com o sorvente para a extração dos elementos em níveis traços (12). No modo *off-line*, a etapa de extração/pré-concentração e eluição do analito ocorre separadamente do equipamento e no modo *on-line*, através do sistema de comutação de colunas a etapa de extração/pré-concentração e eluição são conectados ao equipamento (11). Geralmente, a etapa de pré-concentração demora horas, dependendo do volume da amostra, logo o modo *off-line* apresenta algumas vantagens comparado ao modo *on-line*, como: menor gasto energético e dos componentes do equipamento, menor consumo de reagente e, pode ser armazenado para posterior quantificação do analito (13).

No mercado existe uma grande variedade de dispositivo de SPE com diferentes de sorventes como: octadecilsilano (C<sub>18</sub>), Carbono Grafite Poroso, octilsilano (C<sub>8</sub>), entre outros (14). O dispositivo de SPE pode ser reutilizado, mas depende da complexidade da matriz, sendo que, este parâmetro deve ser avaliado pelo analista.

### **2.1.1 Sorventes utilizados na extração em fase sólida**

Os principais sorventes utilizados na SPE são os grupos orgânicos ligados quimicamente a sílica, materiais carbonáceo e materiais poliméricos porosos. As interações envolvidas entre o analito e o sorvente depende dos grupos funcionais presentes na superfície. Os sorventes a base de sílica são instáveis na faixa de pH entre,  $2 > \text{pH} > 8$ , e pode reter compostos básicos nos grupos silanóis. O polímero de poliestireno divinilbenzeno se destaca pela elevada área superficial específica (700 a 1200 m<sup>2</sup>/g), elevada estabilidade em diferentes pH e possui maior capacidade de adsorver espécies polares do que o C<sub>18</sub> (10).

A busca por novas alternativas de sorventes tem sido investigada pela comunidade científica, uma das alternativas são os materiais lignocelulósicos que são materiais de fácil aquisição pode ser proveniente de resíduos agrícolas, industriais e urbano, sendo que, estes apresentam como constituinte principal a celulose, a hemicelulose e a lignina. Para fins de comparação a Tabela 1 apresenta a porcentagem em massa de alguns materiais lignocelulósicos.

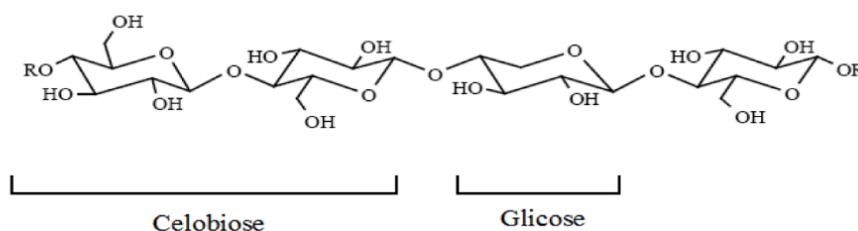
Tabela 1: Composição química parcial materiais lignocelulósicos

Biossorvente	Composição química (% massa)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Farelo de cevada	23	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
<i>Eucalyptus grandis</i>	40,2	15,7	26,9
Palha de arroz	43,5	22	17,2
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1
<i>Typha domingensis</i> (folha)	50,2	11,5	21,2

FONTE: RODRIGUES, 2014 (7)

A celulose é um dos constituintes dos materiais lignocelulósicos. É uma molécula formada por anéis de D-glicopiranosose unidas por ligações do tipo  $\beta$ -D-(1,4) glicosídicas, que forma as microfibras (15). Este polímero natural possui alto peso molecular, estrutura rígida e linear. A celulose possui regiões cristalinas e amorfas, sendo que, as regiões cristalinas possuem fibras resistente a tração, a solvatação e ao alongamento. Nas regiões amorfas da celulose, as fibras apresentam maior flexibilidade. Na Figura 2, ilustra-se a molécula de celulose, composta por duas unidades de glicose (celobiose) que se repete ao longo da cadeia (16).

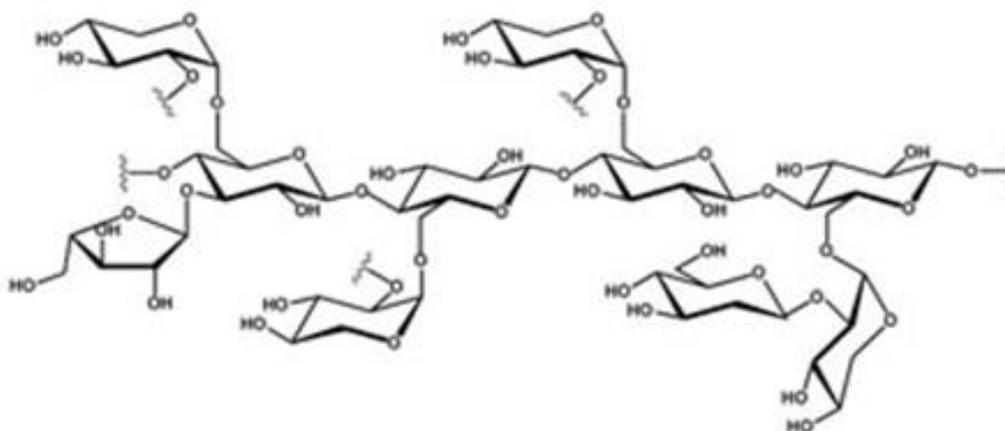
Figura 2 : Polímero de celulose



FONTE: SANTOS, 2008 (16)

A hemicelulose é constituída por várias unidades de açúcares como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose. Possui baixo peso molecular e está associada a celulose. Pode ser encontrada intercalada às microfibrilas de celulose impedindo que essas se toquem. Sendo mais solúvel que a celulose podem ser isoladas utilizando o método de extração alcalina e ácida (16).

Figura 3: Estrutura da hemicelulose

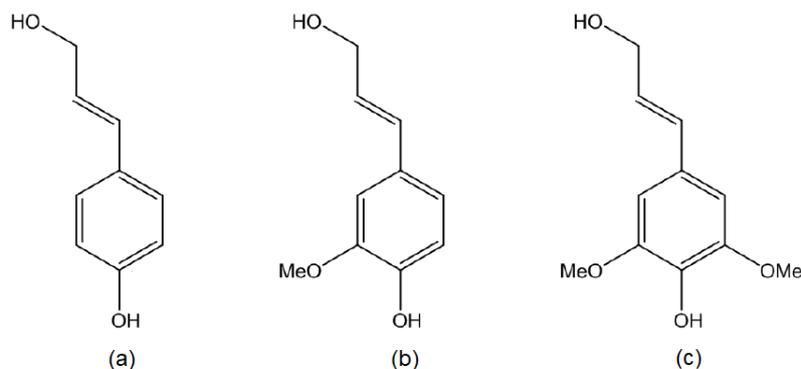


FONTE: DONATE, 2014 (17)

A lignina é uma macromolécula constituída de unidades de fenilpropanóides repetidas de forma irregular, sendo responsável pela resistência mecânica, pelo transporte de água, metabólitos e nutrientes (16,18).

Após a extração da lignina, essa é classificada em lignina não *core* e *core*. A lignina não *core* possui compostos fenólicos solúveis de baixo peso molecular que são liberados após a hidrólise. Esses são representados por derivados do ácido hidrocínâmico que estão ligados covalentemente a parede celular, sendo liberados no processo de hidrólise. A lignina *core* é constituída por polímeros fenilpropanóides da parede celular, resistentes à degradação por hidrólise, sendo seus principais precursores os derivados do álcool *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, ilustrada na Figura 4. Esses são distribuídos em diferentes proporções, de acordo com a origem da planta (18).

Figura 4: Principais precursores da lignina. (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico



FONTE: SOUZA, 2015 (18)

## 2.2 Macrófitas aquáticas

As macrófitas aquáticas são plantas submersas em água ou plantas flutuantes, sendo encontradas em rios, lagos e represas. Segundo o biotipo das macrófitas, essa são classificadas em grandes grupos ecológicos, como macrófitas aquáticas emersas, com folhas flutuantes, submersas enraizadas, submersas livres e flutuantes (7).

As macrófitas aquáticas emersas são plantas enraizadas no sedimento com folhas fora da água como as espécies *Typha* e a *Eleocharis*. A macrófitas aquáticas com folhas flutuantes são plantas enraizadas no sedimento com folhas flutuantes livremente no espelho d' água, como as espécies *Nymphoides* e *Nymphaea Victoria*. A macrófitas aquáticas submersas enraizadas são plantas que estão enraizadas no sedimento crescendo totalmente submersa na água como as espécies *Egeria* e a *Elodea*. As macrófitas aquáticas submersas livres são plantas que apresentam poucas raízes, desenvolvendo em águas com pouca turbulência como as espécies *Utricularia* e *Ceratophyllum*. E por fim, as macrófitas aquáticas flutuantes são plantas que se desenvolvem em águas calmas flutuando na superfície d' água como as espécies *Lemna* e *Azolla* (7,19,20).

As macrófitas aquáticas são utilizadas na fitorremediação de áreas contaminadas com efluente industrial e doméstico, devido a eficiência na remoção de sólidos suspensos, nutrientes e substâncias orgânicas e inorgânicas (8).

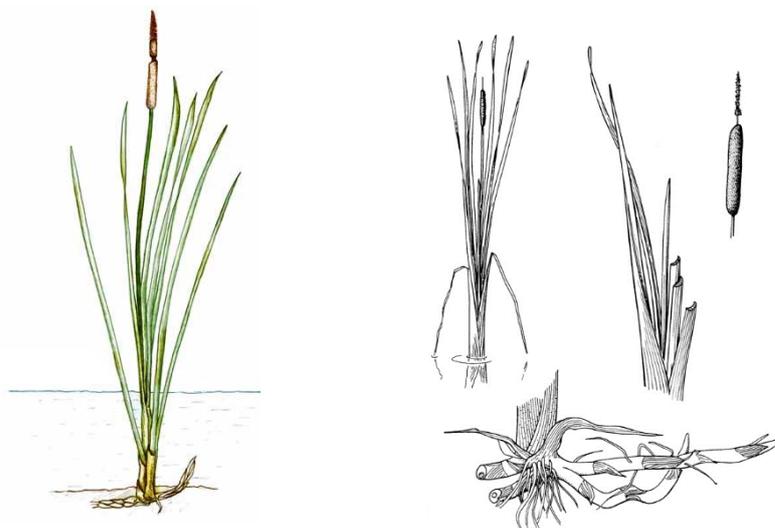
### 2.2.1 Biossorvente utilizado para adsorver as espécies metálicas

Neste trabalho utilizou-se a macrófita aquática *Typha* sp para adsorver as espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II). A *Typha* sp pertence ao grupo das macrófitas aquáticas emersas que possuem as folhas fora da água, porém enraizadas no sedimento. Essa planta pertencente à família *Typhaceae*, encontrada em locais úmidos como em beira de lagoa e rio, é conhecida no Brasil como Taboa, Capim-de-esteira, Paina, Paina-de-flecha, Pau-de-lagoa e outros. A inflorescência da *Typha* sp acontece nos meses de julho a fevereiro, sendo que, na mesma região podem ser encontradas diferentes espécies de *Typha*, favorecendo a sua hibridação (7).

As folhas da *Typha* sp possuem uma fibra durável e resistente, que podem ser utilizadas como matéria-prima para artesanato, o rizoma e o pólen são utilizados na medicina popular como adstringente e anti-inflamatório. É encontrada em todo o planeta, possui crescimento vegetativo rápido, alta produção de biomassa e pode se desenvolver em lugares impactados, devido a sua grande capacidade de adaptação (8).

A *Typha* sp vem sendo utilizada na adsorção de diferentes analitos como na remoção de chumbo utilizando a *Typha* sp modificada com cloreto de tionilo e EDTA para ativar os grupos carboxílicos, tendo uma capacidade máxima de remoção de 263,9 mg/g de chumbo (21). Na remoção de agrotóxicos utilizando a *Typha* sp *in natura* a capacidade máxima de remoção é de 0,28 mg/g para o Trifluoralina, 2,14 mg/g para o Clorpirifós e 0,16 mg/g para o endossulfam (20).

Figura 5: *Typha* sp



## 2.3 Metais

De acordo com a função biológica, as espécies metálicas podem ser classificadas como essenciais e não essenciais. As espécies metálicas essenciais possuem uma função biológica conhecida, um exemplo é o Fe (II) que possui um papel importante no transporte de oxigênio e na respiração celular (23). O consumo de Fe (II) abaixo da concentração recomendado a longo prazo pode resultar em doenças como anemia, sendo que, o excesso pode ser prejudicial, acarretando lesão hepática (23). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a ingestão recomendada de ferro na dieta para adultos é de 14 mg/dia e 6 mg/dia para as crianças (4-6 anos) (24).

As espécies metálicas como cobalto (Co) e Níquel (Ni) participam do processo de crescimento das plantas. As espécies metálicas como Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Tálcio (Tl) e Urânio (U) não apresentam função biológica e em baixas concentrações causam toxicidade em animais e plantas (8). A contaminação das águas por espécies metálicas acarreta a bioacumulação nas plantas e, animais como a biomagnificação nos níveis tróficos, podendo apresentar concentrações de contaminantes superiores as identificadas no meio e conseqüentemente a diminuição da biodiversidade no ecossistema (25).

As espécies metálicas encontradas nos solos e nas águas podem ser de origem litogênica e antropogênica, sendo que, as espécies metálicas provenientes de processos naturais como o intemperismo são classificadas como litogênica. Quando são provenientes de atividades humana como a mineração são classificadas como antropogênica (26).

A contaminação dos corpos d'água por espécies metálicas alteram a qualidade da água, prejudicando o ecossistema aquático tornando a água imprópria para o consumo. Os peixes que vivem em águas contaminadas por mercúrio (Hg) possuem uma alta concentração de Hg, devido ao processo de bioacumulação nos tecidos do organismo (8). O consumo de peixe contaminado por Hg por crianças pode causar danos no desenvolvimento neurológico. Outra espécie metálica que causa toxicidade em baixa concentração é o Cd, sendo que, a ingestão de baixas concentrações de Cd podem causar danos renais como também a fragilização dos ossos (27).

Neste contexto a determinação das espécies metálicas em níveis traços e o monitoramento desses analitos em matrizes ambientais como, o recurso hídrico, exerce um papel importante na preservação do ecossistema aquático e terrestre e das futuras gerações (28).

### 2.3.1 Cobre

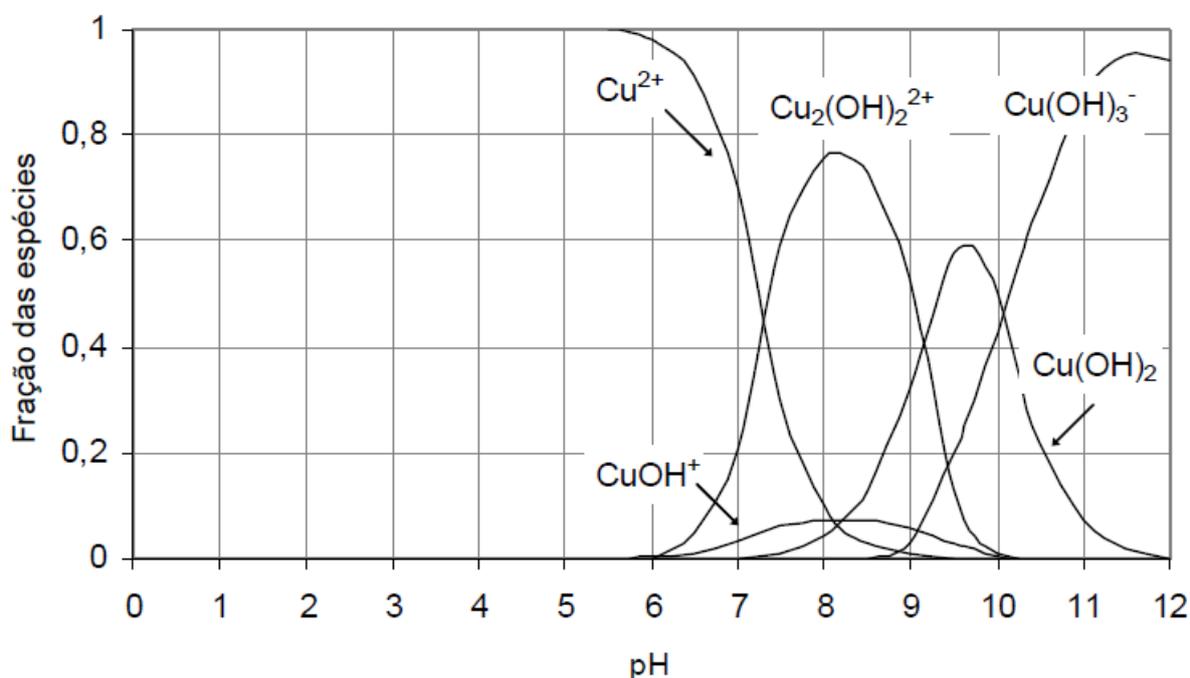
O cobre é um elemento essencial para as plantas e animais, sendo encontrado em proteínas, metaloenzimas e alguns pigmentos de ocorrência natural. O cobre participa da síntese da hemoglobina, formação dos ossos e manutenção da mielina no sistema nervoso. Também é encontrado na hemocianina (complexo de proteína e cobre) que controla o transporte de oxigênio em alguns invertebrados (23). Segundo a ANVISA, a ingestão recomendada de cobre na dieta para os adultos é de 900 µg/dia e de 440 µg/dia para as crianças (4-6 anos) (24).

A suplementação excessiva de cobre pode levar ao acúmulo no fígado, levando ao quadro de cirrose. Quando o acúmulo ocorre no rim pode ocasionar lesão tubular renal que, aumenta a excreção de aminoácidos e peptídeos, como a glicose (29).

Na indústria, o cobre é amplamente utilizado na fabricação de ligas de cobre com zinco, estanho, alumínio e níquel, na produção de fios, chapas metálicas, tubos e conexões, entre outros produtos industriais (30). Na agricultura, o cobre é muito utilizado como fungicida de contato no controle de doenças como: ferrugem (goiaba), antracnose (abacate e uva), vassoura-de-bruxa (cacau), entre outras doenças (31).

No meio aquático, o cobre pode inibir o crescimento e o desenvolvimento das plantas e alguns organismos vivos, danos às brânquias e necrose do fígado e no rins (1,25). Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de número 357 de 2005, recomenda-se que o valor máximo permitido de cobre na água para consumo humano é de 1 mg/L, para irrigação é de 0,2 mg/L e para a recreação é de 1 mg/L (28). O cobre pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação em função do pH. Em meio aquoso o cobre pode ser encontrado na forma livre até o pH 6. A especiação do metal interfere na mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade de um metal, sendo que, os efeitos tóxicos causados pela espécie metálica está relacionada a espécie livre em solução.

Figura 6: Especificação do Cu (II) em função do pH



FONTE: BUENO, 2007 (32)

### 2.3.2 Cádmi

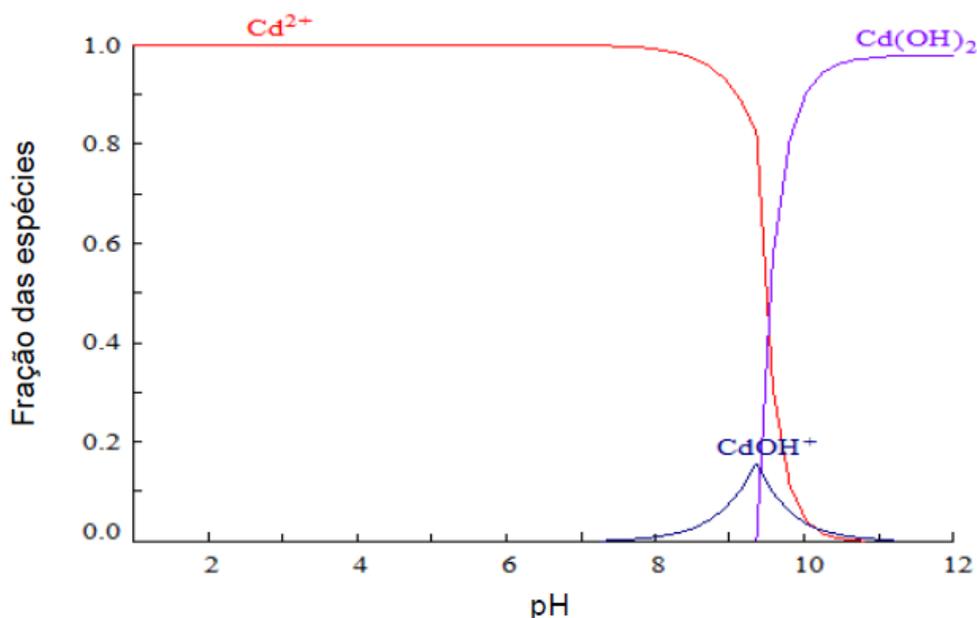
O cádmio não apresenta função biológica conhecida, sendo tóxico para os animais e plantas. A exposição a longo prazo ao cádmio pode causar toxicidade aos rins, ao sistema gastrointestinal, neurológica, renal, reprodutivo e respiratório (23). O cádmio tem afinidade pelos grupos sulfidrilas (-SH) presente no aminoácido cisteína, contribuindo para acúmulo desta espécie metálica nos rins e no fígado (29).

Na indústria, o cádmio é muito utilizado no processo de obtenção de ligas metálicas de cádmio com cobre e zinco, na produção de pilhas, baterias (níquel-cádmio), eletrodeposição em peças para aumentar a resistência a corrosão, em células fotovoltaica, entre outras aplicações industriais (30).

No meio aquático, o cádmio bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos, apresentando toxicidade já em baixas concentrações (25). Segundo a resolução CONAMA, de número 357 de 2005, recomenda-se um valor máximo permitido de cádmio na água para consumo humano de 0,005 mg/L; para irrigação, de 0,01 mg/L e para a recreação, de 0,005 mg/L (28).

O cádmio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação em função do pH. Em meio aquoso o cádmio pode ser encontrado como espécie iônica até o pH 9.

Figura 7: Diagrama da especiação do cádmio em função do pH



FONTE: SANTOS, et al., 2014 (33)

### 2.3.3 Cromo

O cromo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação como, Cr, Cr (II), Cr (III) e o Cr (VI), sendo que, o Cr (III) é o mais estável. O cromo trivalente é um elemento traço essencial para os animais, porém não é essencial para as plantas (34). Participa do metabolismo de carboidratos e lipídeos, possuindo um papel importante no metabolismo da glicose (23). A ingestão recomendada de cromo na dieta para os adultos é de 35  $\mu\text{g}/\text{dia}$  e de 15  $\mu\text{g}/\text{dia}$  para as crianças (4-6 anos) (24).

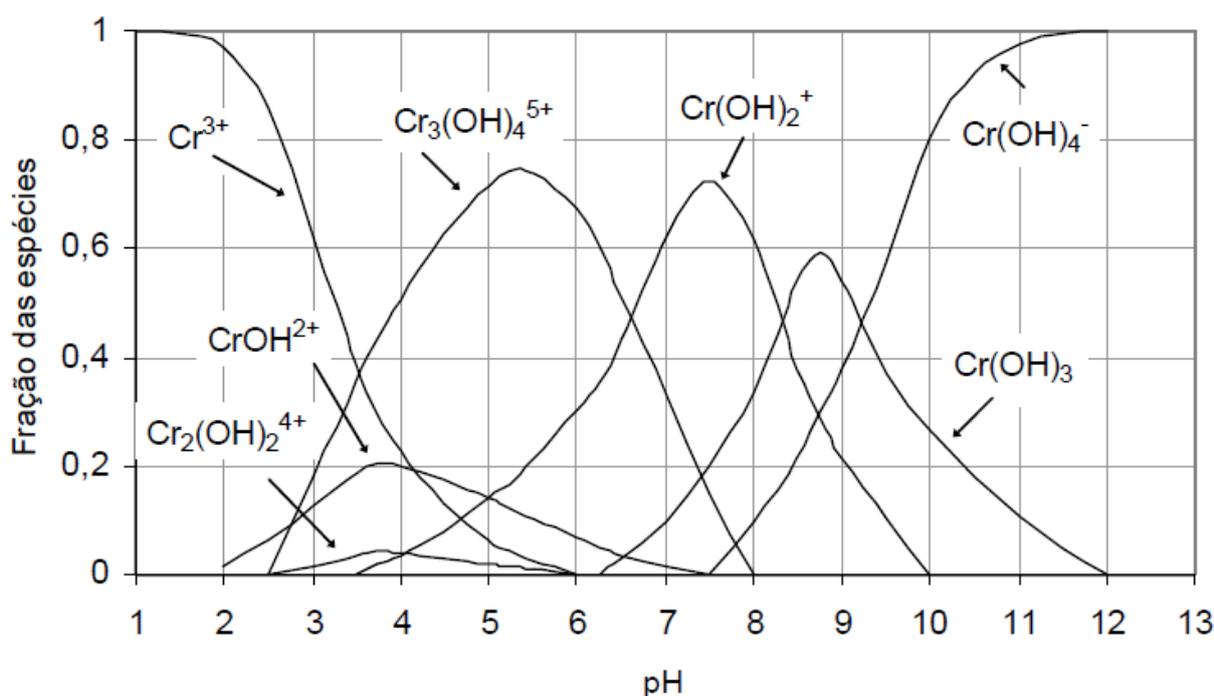
O cromo hexavalente é o mais perigoso para a saúde humana, podendo causar alergias, úlceras estomacais, problemas respiratórios, enfraquecimento do sistema imunológico, danos aos rins e ao fígado, alterações genéticas e até a morte (35).

Na indústria, o cromo é utilizado na produção de ligas de ferro-cromo, na galvanoplastia, soldagens, curtumes, pigmentos, vernizes, entre outras aplicações. As espécies de cromo entram no meio ambiente devido ao descarte incorreto do efluente industrial, lixiviação de aterros sanitários e de áreas de mineração (30).

No meio aquático, o cromo (VI) acumula-se em organismos aquáticos, tornando perigosa a ingestão de peixes que vivem em águas contaminadas por esse elemento (12). Segundo a resolução CONAMA, de número 430 de 2011, recomenda-se que o valor máximo permitido de cromo total na água para consumo humano seja de 0,05 mg/L, para irrigação, de 0,1 mg/L e para a recreação, de 0,05 mg/L(28).

O cromo também pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação em função do pH. Em meio aquoso o cromo pode ser encontrado como espécie iônica até o pH 5.

Figura 8: Diagrama das espécies de Cr (III) em função do pH



FONTE: Bueno, 2007 (32)

#### 2.3.4 Zinco

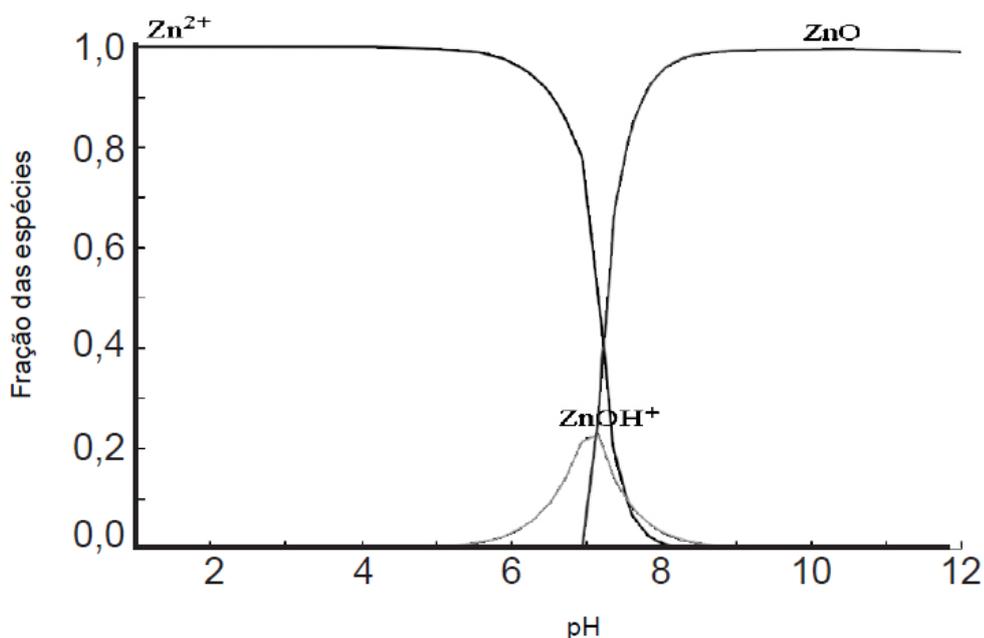
O zinco é um metal essencial para o crescimento, reprodução e o prolongamento da vida dos animais, tendo um efeito benéfico nos processos de cicatrização (23). O baixo consumo de zinco a longo prazo pode causar retardo no crescimento e da puberdade, alterações imunológicas e anormalidades neurossensoriais (23,36). A ingestão recomendada de zinco na dieta para os adultos é de 7 mg/dia e de 5,1 mg/dia para as crianças (4-6 anos) (24). Já o consumo elevado de zinco pode causar distúrbios estomacais, irritações na pele, náusea, anemias, distúrbios no metabolismo de proteínas e arteriosclerose. A exposição ocupacional

dos vapores de óxido de zinco pode apresentar os sintomas de febre, transpiração excessiva e desmaios. Esses sintomas são conhecidos como a “febre do metal” (12).

A absorção de zinco é similar a absorção do cálcio pelos peixes, ou seja, as guelras. A exposição a uma concentração alta de zinco prejudica a absorção de cálcio e causa hipocalcemia que, pode causar a morte do peixe (29). O consumo excessivo de zinco interfere na apoptose das células, causando o aumento das células cancerígenas e conseqüentemente aumenta o risco de desenvolver câncer (36).

Segundo a resolução CONAMA, de número 357 de 2005, recomenda que o valor máximo permitido para o zinco na água para consumo humano seja de 5 mg/L, para irrigação, de 2 mg/L e para a recreação, de 5 mg/L (28). O zinco pode ser encontrado em diferentes formas (óxidos e hidróxidos) em função do pH. Em meio aquoso o zinco pode ser encontrado a espécie iônica até o pH próximo de 7.

Figura 9: Especificação do zinco em função do pH



FONTE: ARAUJO, et al., 2013 (37)

## 2.4 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes na fase líquida ou gasosa (38). O material onde ocorre a adsorção é denominado adsorvente ou adsorbente e a substância adsorvida é denominada adsorbato ou adsorvato. Os fenômenos

de adsorção podem ser classificados de acordo com a natureza da interação entre adsorvente e adsorbato, sendo que, esse fenômeno pode ser de natureza química ou física (39,40).

Adsorção física ou fisiossorção é caracterizada por ligações fracas entre o adsorvente e o adsorbato como as ligações de Van der Waals e as forças eletrostática. O processo de adsorção é reversível, a energia de adsorção é menor que 20 kcal/mol, sendo comparado com as das transformações físicas como a condensação. Neste processo a adsorção ocorre em multicamadas. Já a adsorção química ou quimiossorção é caracterizada por ligações covalentes ou de coordenação, que envolvem a troca ou partilha de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. A energia envolvida no processo de adsorção química é maior que 20 kcal/mol, comparado com as reações químicas. O processo de adsorção é irreversível e a adsorção ocorre em monocamada (4,38,40,41).

O processo de adsorção pode ser afetado por fatores como: a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do adsorbato, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura.

## 2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações da partição da massa entre duas fases, a temperatura constante. A equação matemática (2.1) relaciona o equilíbrio entre o analito adsorvido no material adsorvente e a sua quantidade remanescente na solução. Quanto maior for a capacidade de adsorção por grama de adsorvente maior será a remoção dos analitos na solução (38).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.1)$$

onde:

q é a capacidade de adsorção;

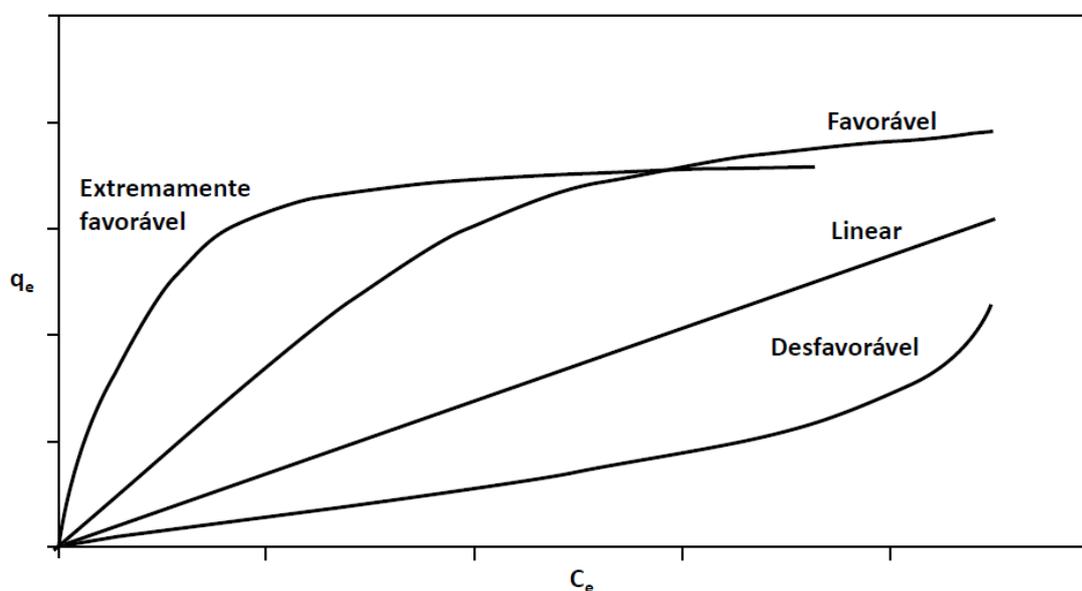
C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> são a concentração inicial da espécie metálica e no equilíbrio;

V é o volume de solução;

m é a massa do adsorvente.

Os dados experimentais transcritos no gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ , apresentam informações a respeito das propriedades adsorptivas do material, sendo que, a isoterma linear indica uma relação direta entre a quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida e a sua concentração em solução. Quanto maior é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente maior será a adsorção. As isotermas com concavidade voltadas para baixo são consideradas ideais para a adsorção, pois uma grande quantidade de adsorbato adsorve em uma pequena quantidade de adsorvente e as isotermas não ideais possuem concavidade voltada para cima, possuindo uma baixa capacidade de adsorção (38).

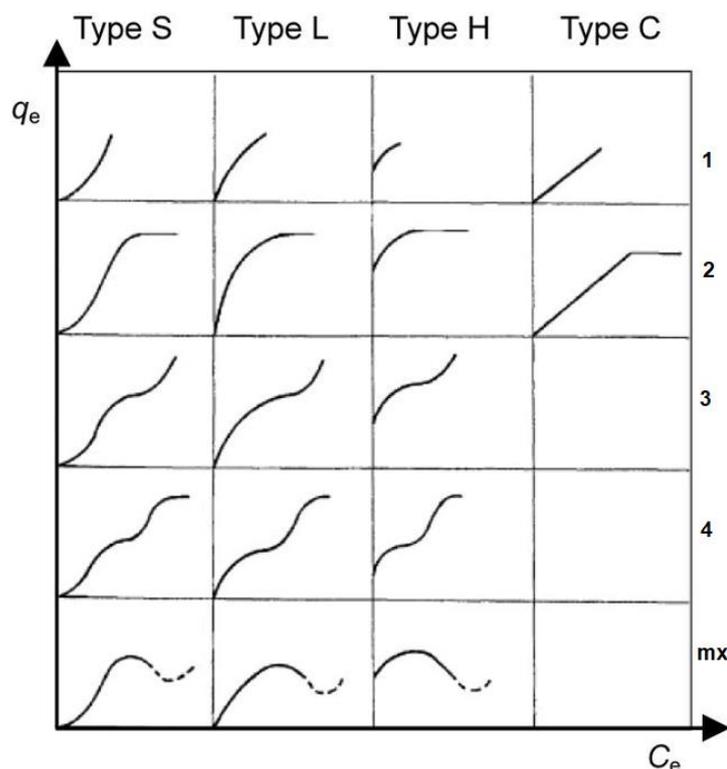
Figura 10: Classificação das isotermas



FONTE: NASCIMENTO, et al., 2014 (38)

Giles e colaboradores (43) propuseram uma classificação para as diferentes formas das isotermas de adsorção sólido-líquido, sendo que, estas isotermas são classificadas em classes e subgrupos como ilustrada na Figura 11.

Figura 11: Classificação das isotermas por Giles



FONTE: GILES, et al. 1960

A isoterma do tipo S (*Spherical*), possui uma curvatura linear e convexa, sendo que, a adsorção inicial é baixa, aumentando a medida que, o número de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente aumenta. A isoterma do tipo L (*Langmuir*), possui curvatura não linear e côncava. O analito possui alta afinidade pelo adsorvente, sendo que, o aumento da concentração do analito, diminui a disponibilidade dos sítios de adsorção. A isoterma do tipo H (*High affinity*) apresenta grande afinidade do adsorvente pelo analito e o tipo C (*constant partition*) possui uma partição constante do analito entre a solução e o adsorvente (43).

Nos subgrupos, a isoterma do subgrupo 1, indica que a quantidade adsorvida do analito é proporcional à concentração do analito na solução. O subgrupo 2, a isoterma apresenta a saturação da superfície, sendo que, a velocidade de adsorção se iguala a velocidade de dessorção. No subgrupo 3 e 4, a isoterma apresenta um aumento após o ponto de inflexão, indicando a formação de multicamadas do analito na superfície do adsorvente. E por fim, a isoterma do subgrupo mx possui um máximo de adsorção numa concentração alta do analito, sendo que, ao longo do tempo a adsorção diminui (43–45).

Os modelos de adsorção são aplicados para facilitar a interpretação dos dados experimentais e para entender o mecanismo de adsorção, sendo que, os modelos mais

utilizados de adsorção são o modelo de Langmuir e o Freundlich (2,4,19,34,38,41,46), que serão apresentados a seguir.

### 2.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir assume que, a adsorção na superfície do adsorvente é homogênea, sendo que, a energia de adsorção é considerada constante em toda a superfície do adsorvente, independente do grau de cobertura da superfície. Neste modelo a adsorção é uniforme em toda a superfície do adsorvente e cada sítio ativo pode acomodar apenas um analito, formando-se uma monocamada (47).

A capacidade máxima de adsorção corresponde a saturação da superfície do adsorvente, formando uma monocamada ( $\theta$ ) e o equilíbrio de adsorção é atingido quando a velocidade de adsorção iguala-se a velocidade de dessorção (48), sendo que, a velocidade de adsorção é diretamente proporcional a concentração do analito no equilíbrio na fase líquida ( $C_e$ ) e a área da superfície do adsorvente ( $1 - \theta$ ).

$$\text{taxa de adsorção} = K_{ads} C_e (1 - \theta) \quad (2.2)$$

A velocidade de dessorção pode ser expressa pela equação (2.3). Quando a superfície se encontra totalmente coberta por uma monocamada,  $\theta$  assume o valor igual a um.

$$\text{taxa de dessorção} = K_{des} \theta \quad (2.3)$$

No equilíbrio a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção, logo a equação (2.2) e (2.3) pode ser igualada.

$$K_{ads} C_e (1 - \theta) = K_{des} \theta \quad (2.4)$$

Substituindo  $K_L = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$  na equação (2.4), temos :

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Substituindo  $\theta = \frac{q_e}{q_{max}}$  na equação (2.5), obtemos:

$$K_L C_e - K_L C_e \theta = \theta$$

$$K_L C_e = (1 + K_L C_e) \theta \quad (2.6)$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Linearizando, temos :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.7)$$

onde:

$q_e$  é a quantidade do analito adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio;

$q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção;

$K_{ads}$  é a constante de adsorção;

$K_{des}$  é a constante de dessorção;

$K_L$  é a constante de Langmuir;

$C_e$  é a concentração no equilíbrio do analito na fase líquida.

A constante de equilíbrio de Langmuir,  $K_L$ , está relacionado com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente pelo analito. Para prever se a adsorção é favorável ou desfavorável, calcula-se o fator de separação ou parâmetros de equilíbrio ( $R_L$ ), que pode ser representado pela equação (2.8) (38).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (2.8)$$

Para uma adsorção desfavorável o  $R_L$  assume valores maiores que 1 ( $R_L > 1$ ), quando  $R_L = 1$  a adsorção é linear, favorável quando  $0 < R_L < 1$  e irreversível quando  $R_L = 0$ . Para valores negativos de  $R_L$  a equação de Langmuir não se aplica (45).

### 2.5.2 Isotherma de Freundlich

No modelo de Freundlich considera-se que a superfície do adsorvente é heterogênea, possuindo sítios adsorptivos com diferentes energias de adsorção. O processo de adsorção se dá em multicamadas, sendo que, a adsorção da monocamada é mais energética que as camadas posteriores (40). O modelo de Freundlich pode ser expresso pela equação (2.9):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

e pode ser expresso na forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.10)$$

onde :

$q_e$  é a quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente (mg/g);

$C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

$1/n$  é a intensidade de adsorção;

$K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O parâmetro  $n$  está relacionado a heterogeneidade na energia dos sítios ativos. Se  $n$  for igual a 1, todos os sítios ativos possuem a mesma energia de adsorção e quanto maior o valor de  $n$ , maior será a heterogeneidade dos sítios ativos (38).

### 2.6 Cinética de Adsorção

A cinética ou velocidade de adsorção envolve o mecanismo de transferência de massa entre a fase líquida para a fase sólida, em função do tempo. A concentração do analito presente na fase líquida diminui ao longo do tempo até atingir o equilíbrio dinâmico onde, a velocidade de adsorção do analito é igual a velocidade de dessorção (38).

O processo de adsorção ocorre em temperatura constante e os fenômenos envolvidos são de difusão dos analitos da fase líquida para a superfície do sólido, adsorção nos sítios superficiais e a difusão dos analitos para o interior dos poros do adsorvente (4).

Os dados experimentais obtidos nos estudos cinéticos são aplicados nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação de Lagergren) e pseudo-segunda ordem (Equação de Ho) (49). O termo pseudo (falso) é utilizado para indicar que diversas reações estão ocorrendo ao mesmo tempo, porém apenas a cinética de adsorção é levado em consideração (4).

### 2.6.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren, descreve a taxa de adsorção do analito em função da quantidade de analito adsorvido no equilíbrio e a quantidade de analito adsorvido em um determinado tempo. O modelo de pseudo-primeira ordem é aplicado a uma faixa de tempo entre 20 até 30 min do processo de adsorção. Para determinar a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), uma das técnicas utilizadas é a extrapolação dos dados em um tempo infinito, ou considerar que o parâmetro  $q_e$  é ajustável e pode ser determinado por tentativa e erro (49,50).

A equação de pseudo-primeira ordem pode ser expressa pela equação (2.11).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2.11)$$

onde:

$K_1$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

$q_e$  e  $q_t$  são as capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ .

Aplicando a integral para os limites de  $t=0$  a  $t=t$  e  $0$  e  $q_t=q_t$ , temos:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t K_1 dt \quad (2.12)$$

Para resolver a integral é necessário utilizar o método das substituições, onde:

$$u = q_e - q_t \quad (2.13)$$

Aplicando o método da derivada, temos:

$$\frac{du}{dqt} = (qe - qt) \quad (2.14)$$

$$du = -dqt$$

Integrando a equação (2.15) após a substituição, temos:

$$\int -\frac{du}{u} = -\ln u \quad (2.15)$$

Após a substituição da equação (2.13) em (2.15), temos:

$$-\ln(q_e - q_t) = K_1 t + c \quad (2.16)$$

Resolvendo a equação no limite de  $t = 0$  e  $qt = 0$ , obtemos o valor da constante:

$$c = -\ln qe \quad (2.17)$$

No limite de  $t = t$  e  $qt = qt$  e substituindo a equação (2.17) na equação (2.16), obtemos :

$$-\ln(q_e - q_t) = K_1 t - \ln qe \quad (2.18)$$

Rearranjando a equação (2.18), temos:

$$\ln \frac{qe}{(qe - qt)} = K_1 t \quad (2.19)$$

Linearizando a equação (2.19).

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (2.20)$$

## 2.6.2 Pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem descreve a variação da adsorção do analito no adsorvente em função do tempo, sendo proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade de analito adsorvido no equilíbrio e a quantidade de analito adsorvido em um determinado tempo. A etapa limitante do processo de adsorção envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o bioadsorvente e as espécies metálicas. A adsorção segue o modelo de Langmuir e é aplicado a sistema com baixas concentrações de adsorbato (49–51).

A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação (2.21).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.21)$$

onde:

$K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem  
 $q_e$  e  $q_t$  são as capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ .

Aplicando a integral para os limites de  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  e  $q_t=q_t$ .

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t K_2 dt \quad (2.22)$$

Para resolver a integral é necessário utilizar o método das substituições, onde:

$$u = q_e - q_t \quad (2.23)$$

Aplicando o método da derivada por partes, temos:

$$\frac{du}{dq_t} = (q_e - q_t) \quad (2.24)$$

$$du = -dq_t$$

Integrando a equação (2.24) após a substituição, temos:

$$\int -\frac{du}{u^2} = \frac{1}{u} \quad (2.25)$$

Após a substituição da equação (2.23) na equação (2.25), temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = K_2 t + c \quad (2.26)$$

Resolvendo a equação no limite de  $t = 0$  e  $q_t = 0$ , obtemos o valor da constante:

$$c = \frac{1}{q_e} \quad (2.27)$$

No limite de  $t = t$  e  $q_t = q_t$  e substituindo a equação (2.27) na equação (2.26), obtemos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (2.28)$$

Expressando a equação (2.28) em função da capacidade de adsorção no tempo  $t$ .

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.29)$$

Linearizando a equação (2.30).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.30)$$

Construindo o gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , obtém-se os dados da velocidade inicial ( $h$ ).

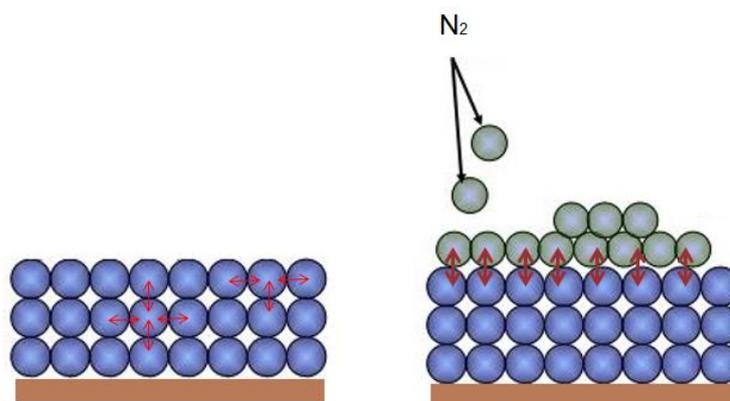
$$h = K_2 q_e^2 \quad (2.31)$$

## 2.7 Caracterização dos adsorventes utilizando a adsorção de gases

A adsorção de gases é a técnica muito utilizada para obter informações sobre a textura do adsorvente, como: área superficial específica (área superficial por unidade de massa),

tamanho dos poros e a sua distribuição. Neste processo, utiliza-se o nitrogênio ( $N_2$ ), a 77 K (temperatura de evaporação) e adsorve sobre o adsorvente sob diferentes pressões. A primeira etapa de adsorção quando aumenta a pressão, consiste no preenchimento dos poros do adsorvente pelas moléculas de  $N_2$ . Após o preenchimento dos poros, as moléculas de  $N_2$  adsorvem na superfície do adsorvente para formar a monocamada e a medida que novas camadas adsorvem, formam-se multicamadas de  $N_2$  (52,53), como ilustrada na Figura 12.

Figura 12: Modelo de adsorção de nitrogênio em multicamadas



FONTE: Adaptado de LOWELL & SHIELDS, 1991 (54)

Os dados obtidos do volume de  $N_2$  adsorvido a uma temperatura constante, medidas em diferentes pressões de equilíbrio, pode ser descrito pela equação (2.32).

$$V = f \left( \frac{P}{P_0} \right)_T \quad (2.32)$$

onde:

$V$  é a volume adsorvido;

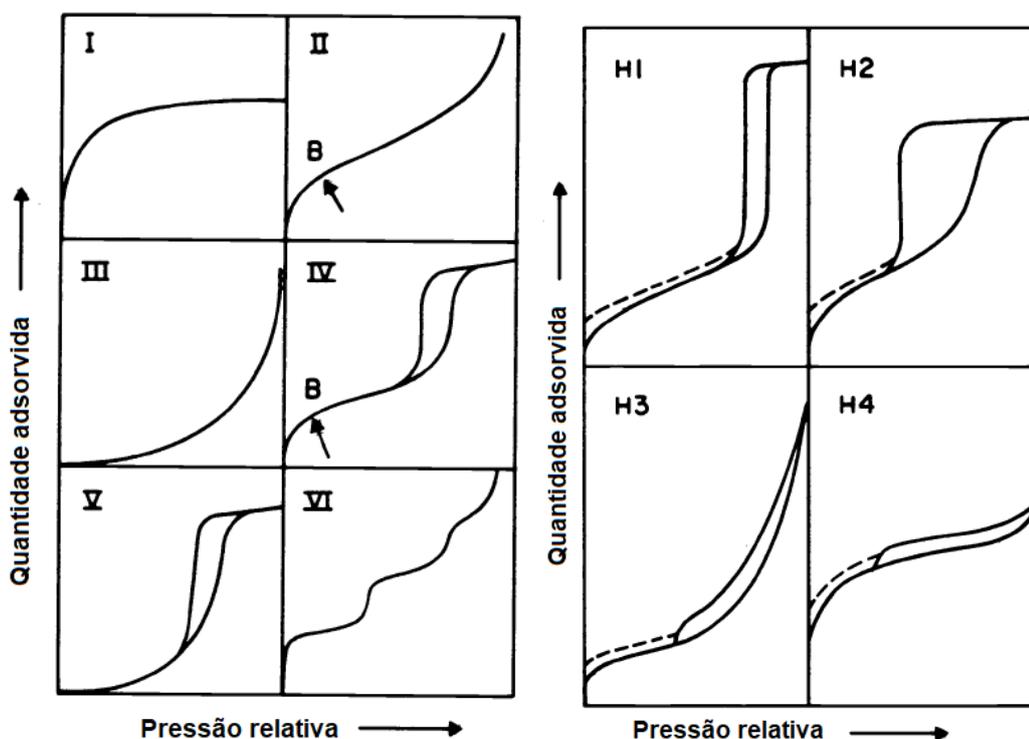
$P$  é a pressão do adsorbato;

$P_0$  é a pressão de saturação.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (53), as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio podem ser classificadas em seis tipos como ilustrada na Figura 13. A isoterma do tipo I é encontrada em sólidos microporosos cujo o tamanho dos poros são menores que 2 nm (20 Å); o tipo II é caracterizado por materiais sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos, sendo que, mesoporos possui tamanho de poros no intervalo de 2 a 50 nm (20 a 500 Å) e macroporos possui poros

maiores que 50 nm (500 Å). O ponto B apontado na isoterma do Tipo II e IV, representa o início da formação das multicamadas do adsorbato. A isoterma do tipo III e V estão relacionadas as interações muito fracas entre o adsorbato, possui macro e mesoporos. O tipo IV é característico de material com mesoporos e está associado a existência de condensação capilar (histerese) que, resulta no preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 e o tipo VI, caracteriza-se de sólidos não porosos com uma superfície quase uniforme. (53)

Figura 13: Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (esquerda) e os tipos de histereses (direita)



FONTE: SING, et al., 1985 (53)

Após atingir a pressão relativa ( $P/P_0$ ) de aproximadamente 1, a isoterma pode ser levantada sob pressão relativa decrescente. A histerese entre as isotermas levantadas sob pressões crescentes e decrescentes fornece informações a respeito da geometria dos poros. A histerese do Tipo H1 é característico de poros regulares em formato cilíndrico (poliédrico) com as extremidades abertas. O Tipo H2 são característicos de poros cilíndricos abertos no formato de garrafa e também característico de poros cilíndricos com extremidades irregulares

e fechadas. O tipo H3 são característicos de poros com formato de cunhas, cones ou placas paralelas (fendas) e o tipo H4, o poro não é definido e o raio do poro é menor que 1,3 nm (4,53).

### 2.7.1 Isoterma de BET

Para determinar a área superficial específica utiliza-se o modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo que, este é uma adaptação do modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir descreve a adsorção em monocamada, considerando a superfície do adsorvente homogênea e sem interação entre os adsorbatos adsorvido. No modelo do BET acrescenta a teoria de Langmuir o conceito de adsorção em multicamadas, considerando que a formação da monocamada produz sítios ativos para adsorção de novas camadas (48,55).

Neste modelo não considera a força atrativa das moléculas vizinhas, apenas as interações verticais entre o adsorvente e as moléculas de adsorbato. A equação de BET é descrita pela equação (2.33).

$$V = \frac{V_m C P}{(P-P_0)[1+(C-1)P/P_0]} \quad (2.33)$$

Que pode ser escrita pela equação linear (2.34).

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (2.34)$$

onde:

P é a pressão do adsorbato;

P<sub>0</sub> é a pressão de saturação do gás;

V é o volume adsorvido de N<sub>2</sub> na pressão P nas condições CNTP;

V<sub>m</sub> é o volume de N<sub>2</sub> adsorvido para formar a monocamada nas condições CNTP;

C é a constante empírica que pode ser calculada pela equação (2.35);

$$C = e^{-(\Delta H_1^\circ + \Delta H_{vap}^\circ)/RT} \quad (2.35)$$

Aplicando o logaritmo e rearranjando tem-se que:

$$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_{vap}^\circ - RT \ln C \quad (2.36)$$

Conhecendo a entalpia de vaporização do adsorbato ( $\Delta H_{vap}^\circ$ ) é possível calcular a entalpia de adsorção da primeira camada ( $\Delta H_1^\circ$ ) a partir do valor determinado pela equação (2.13). Para  $C > 1$ , a adsorção da primeira camada é mais exotérmica do que a liquefação (48).

Construindo o gráfico de  $P/V(P-P_0)$  versus  $P/P_0$ , obtém-se os dados do coeficiente angular e linear da reta.

$$a = \frac{1}{cV_m} \quad (2.37)$$

$$b = \frac{(C-1)}{cV_m} \quad (2.38)$$

$$C = \frac{1}{aV_m} \quad (2.39)$$

Substituindo a equação (2.39) na equação (2.38) obtém-se o volume da monocamada do  $N_2$  fisissorvido sobre a superfície do adsorvente.

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (2.40)$$

O número de moléculas,  $n$ , necessário para a formação da monocamada e dada pela equação (2.41).

$$n = V_m \frac{N_A}{V_M} \quad (2.41)$$

onde:

$N_A$  é o número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  moléculas/mol);

$V_M$  é o volume molar nas CNTP;

Então:

$$n = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22400} V_m \quad (2.42)$$

Se a área ocupada por uma molécula de gás é  $a$ , então a área ocupada por  $n$  moléculas será a área específica do adsorvente.

$$A_{BET} = 2,68 \times 10^{19} V_m a \quad (2.43)$$

onde:

$a_m$  é a área de secção transversal ocupada por  $N_2$  a 77 K (0,162 nm<sup>2</sup>/molécula).

A partir da equação (2.44) determina-se a área específica do adsorvente por unidade de massa.

$$a_s = \frac{A_{BET}}{m} \quad (2.44)$$

### 2.7.2 Método BJH

O método de Barret, Joyner e Hallenda (BJH) utiliza a equação de Kelvin para determinar a porosidade do material, volume e distribuição dos poros. No método BJH relaciona o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com a diminuição da pressão. Os dados frequentemente utilizados são da isoterma de dessorção, por apresentar uma energia mais baixa e, pode ser aplicado na faixa de pressão relativa entre 0,42 a 0,99 (53).

A equação de Kelvin assume que os poros são cilíndricos e não há interação entre a parede e o fluido.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \gamma V_M}{RT} * \frac{1}{r_m} \quad (2.45)$$

O raio do poro é calculado pela equação (2.46).

$$r_p = r_m + t \quad (2.46)$$

onde:

$\gamma$  é a tensão superficial do líquido condensado;

$V_M$  é o volume molar;

$r_m$  é o raio do menisco;

$r_p$  é o raio do poro;

$t$  é a espessura da camada adsorvida.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da utilização da macrófita aquática *Typha* sp na adsorção das espécies metálicas Cu (II), Cr (III), Cd (II) e Zn (II) em meio aquoso e aplicar a *Typha* sp como suporte sólido na extração em fase sólida.

##### 3.1.1 Objetivos específicos

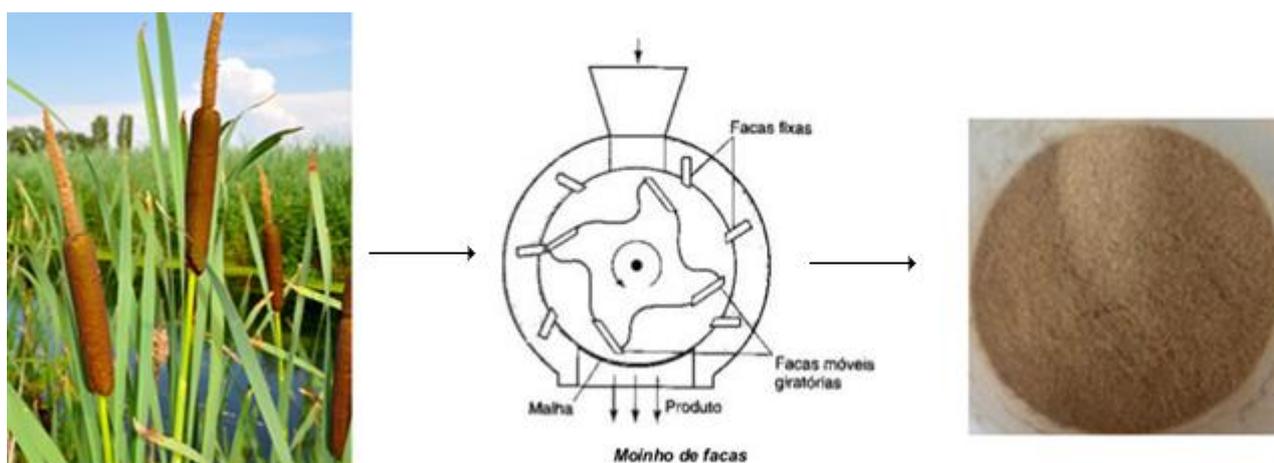
- ✓ Caracterizar os grupos funcionais de superfície presentes na *Typha* sp. usando espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN);
- ✓ Determinar a área superficial específica e a distribuição do volume dos poros pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET);
- ✓ Analisar morfologia do material usando Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinar a composição química usando a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao MEV;
- ✓ Determinar o nitrogênio total da amostra usando o método semi-micro Kjeldhal e o enxofre usando a turbidimetria;
- ✓ Determinar o ponto de carga zero (PZC);
- ✓ Determinar o pH ideal para a adsorção dos metais Cu (II), Cr (III), Cd (II) e Zn (II) usando ensaios em batelada;
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção utilizando os modelos de isothermas de pseudo-primeira e segunda ordem;
- ✓ Determinar a capacidade máxima de remoção dos metais em estudo;
- ✓ Avaliar a interferência na adsorção das espécies metálicas em estudo utilizando um segundo íon.
- ✓ Otimizar os parâmetros do método de pré-concentração em fluxo utilizando a *Typha* sp como suporte sólido na SPE;
- ✓ Aplicar os parâmetros otimizados da pré-concentração em fluxo na determinação das espécies metálicas em estudo em amostra real.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Coleta e preparo do Biossorvente

As amostras das folhas de *Typha* sp foram coletadas no mês de junho de 2017 as 11h:30 min, na região de Itaporanga (-23.630297, -49.491056) no estado de São Paulo. Essas foram lavadas com água ultrapura, secas em estufa a 100 °C, triturada no moinho de facas e peneirada até obter granulometria de 63 a 106 µm, como apresentada na Figura 14. Para remover as impurezas presentes no biossorvente, utilizou-se o extrator soxhlet com água ultrapura como solvente extrator durante 24 horas.

Figura 14: Inflorescência da *Typha* sp (esquerda) e a direita o Biossorvente de Folha de *Typha* sp (BFT)



FONTE: Próprio autor

As folhas da *Typha* sp após o tratamento de secagem, fracionamento da amostra e a remoção das impurezas no extrator de soxhlet resultou no biossorvente para adsorção das espécies metálicas Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II). A partir deste ponto para facilitar a escrita será utilizado a sigla BFT para referenciar o Biossorvente das Folhas de *Typha* sp.

## 4.2 Caracterização do biossorvente

### 4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise no FT-IR visa identificar os grupos funcionais doadores de elétrons que se coordenaram com a espécie metálica. A amostra para análise foi preparada da forma de pastilha, na qual utilizou-se 1 mg de adsorvente para 100 mg de brometo de potássio (KBr) que foram maceradas e prensadas a  $2 \text{ ton cm}^{-2}$  com auxílio de uma prensa hidráulica, em um molde de diâmetro de 1,4 cm. Essa análise foi realizada no equipamento Nicolet NEXUS 670, sendo que, o espectro foi adquirido na faixa de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  com 200 varreduras, resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e no modo de transmitância.

### 4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

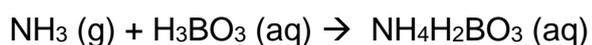
A caracterização por ressonância magnética nuclear - RMN foi realizada na USP – campus de São Carlos, Departamento de Física. Os espectros de RMN de alta resolução em estado sólido foram obtidos num equipamento da marca Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Os experimentos de  $^{13}\text{C}$  foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (*Magic Angle Spinning* - MAS) com frequência de 5 KHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (*Cross Polarization* - CP)  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ . O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi 1 ms e o pulso  $\pi/2$  de  $^1\text{H}$  teve duração de 6  $\mu\text{s}$ .

Durante a aquisição do sinal de  $^{13}\text{C}$  foi aplicado deslocamento heteronuclear de  $^1\text{H}$  a 100 KHz. Para cada espectro foram coletados da ordem de 20000 sinais com tempo de espera de 5 s. O desvio químico de  $^{13}\text{C}$  foi referenciado com relação ao tetrametilsilano (TMS), usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de  $\text{CH}_2$  é observada em 38.6 ppm/TMS.

### 4.2.3 Análise elementar de nitrogênio

A análise elementar de nitrogênio foi realizada na Faculdade de Ciências Agrônomicas UNESP – campus de Botucatu, Departamento de Solos e Recursos Ambientais. Para determinar o nitrogênio total da amostra de BFT foi utilizado o método semi-micro Kjeldahl (56). Este método consiste em três etapas: digestão (solubilização) da amostra, destilação a

vapor e titulação. Na etapa de digestão, a amostra é aquecida a 335 °C no bloco digestor com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de cobre até obter um líquido incolor ou levemente esverdeado. A amostra digerida é transferida para o equipamento de destilação de nitrogênio com hidróxido de sódio. O amônio presente na amostra se dissocia em hidróxido de amônio e quando aquecido produz amônia que será complexado com ácido bórico. Na última etapa, a quantificação do nitrogênio presente na amostra é realizada pelo método de titulação com ácido sulfúrico e corante misto (verde de bromocresol e vermelho de metila). As reações químicas envolvidas na determinação de nitrogênio total da amostra estão apresentadas abaixo:



#### 4.2.4 Análise elementar de enxofre

A análise elementar de enxofre foi realizada na Faculdade de Ciências Agrônomicas UNESP – campus de Botucatu, Departamento de Solos e Recursos Ambientais. Para quantificar o enxofre total da amostra de BFT realizou-se a solubilização da amostra com ácido nítrico (PA) e ácido perclórico (PA) no bloco digestor até obter um líquido incolor. O íon sulfato presente na amostra é precipitado pela adição de cloreto de bário em meio ácido (HCl) formando-se sulfato de bário. O precipitado formado é mantido em suspensão com gelatina e a turbidez é quantificado por espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) no comprimento de onda de 420 nm (56).

#### 4.2.5 Determinação do ponto de carga zero (*Point of Zero Charge* - PZC)

O PZC corresponde ao valor do pH no qual o balanço de cargas positivas e negativas na superfície do biossorvente é nulo. Para determinar o PZC pesou-se 25 mg de BFT, transferiu-se para um tubo Falcon com 25 mL de amostra de água ultrapura com diferentes

faixas de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH foi ajustado com uma solução de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  (0,1 mol/L) utilizando o pHmetro da marca Metrohm 827. Os tubos contendo BFT em diferentes faixas de pH foram submetidos a agitação por 24 horas e o pH final foi determinado utilizando o pHmetro da marca Metrohm 827. A partir dos dados obtidos construiu-se o gráfico do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  versus o  $\text{pH}_{\text{final}}$ . O PZC foi determinado pela média dos pontos onde o pH final se mantém constante (57).

#### **4.2.6 Determinação da área superficial pelas isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio**

A determinação da área superficial foi realizada na UNESP- Instituto de Biociências – campus de Botucatu, Departamento de Química e Bioquímica. Inicialmente, foi realizada a degaseificação da amostra numa temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , sob vácuo até que não se observasse uma variação de pressão de  $1\ \mu\text{mHg}$  em 2 min da atmosfera sob a amostra. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e a distribuição do volume de poro foi determinada a partir das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), utilizando o equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2010.

#### **4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva**

As análises no MEV e no EDS foram realizadas na Faculdade de Ciências da UNESP – campus de Bauru, Departamento Física. Para obter as micrografias do BFT utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura – MEV, da marca Zeiss EVO LS 15 e para determinação da composição química foi utilizado a espectroscopia de energia dispersiva – EDS, da marca INCA OXFORD, acoplado ao MEV. Para a análise na MEV utilizou-se uma porta amostra (*stub*) em alumínio (Al), onde a fixação da amostra foi feita com uma fita de carbono. Para análise no EDS a amostra de BFT foi prensado a  $2\ \text{ton cm}^{-2}$  com auxílio de uma prensa

hidráulica e fixada na fita de carbono sob o *stub* de Al. As amostras para a MEV foram metalizadas com ouro utilizando o equipamento Quorum Q150R ES.

#### 4.2.8 Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama

As espécies metálicas em solução foram quantificadas utilizando a espectrometria de absorção com atomização por chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS*), utilizando o equipamento da marca Shimadzu (modelo AA7000). Os parâmetros utilizados para quantificar as espécies metálicas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para quantificar as espécies metálicas por FAAS

Espécie metálica	Vazão do gás (Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) (L/min)	Corrente da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (nm)	Curva analítica (mg/L)
Cu (II)	1,8	6	324,8	0,1 - 2
Cd (II)	1,8	8	228,8	0,1 - 2
Cr (III)	3,2	12	357,9	0,1 - 2
Zn (II)	2	8	213,9	0,1 - 2

FONTE: Próprio autor

#### 4.3 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico (P.A), pureza de 99 %, como apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados no experimento de adsorção

Reagente	Fórmula molecular	Procedência
Cloreto de cádmio	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica
Sulfato de cromo básico	$\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$	Riedel De Haen
Nitrato de cádmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	SpecSol
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	SpecSol
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	SpecSol
Nitrato de cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	SpecSol
Nitrato de sódio	$\text{NaNO}_3$	Synth
Nitrato de potássio	$\text{KNO}_3$	Synth
Sulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Impex
Cloreto de potássio	$\text{KCl}$	Vetec
Cloreto de sódio	$\text{NaCl}$	Synth
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Vetec
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Sigma-Aldrich

FONTE: Próprio autor

#### 4.3.1 Preparo das soluções de cobre, cádmio, zinco e cromo

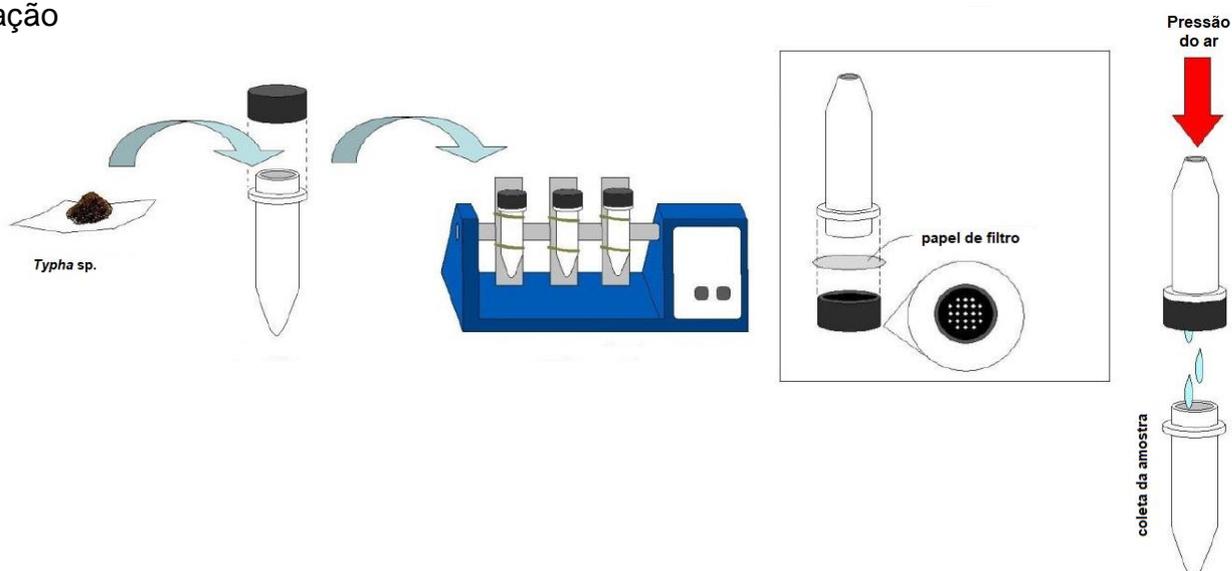
As soluções estoques utilizadas nos experimentos de adsorção em batelada foram preparadas a partir da dissolução dos sais de sulfato de cromo básico, sulfato de zinco, sulfato de cobre e cloreto de cádmio. Para preparar a solução estoque de 1000 mg/L da espécie metálica pesou-se 3,51 g de  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ , 1,81 g de  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4,01 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 4,44 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , com pureza de 99%, em 1 L de água ultrapura (resistividade  $18\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), proveniente de um sistema Milli-Q da marca Millipore.

As curvas analíticas para análise das espécies metálicas em estudo foram preparadas por diluição da solução padrão de 1000 mg/L para FAAS (SpecSol), em 6 % (v/v) de ácido nítrico.

#### 4.4 Estudo da adsorção em batelada

Foram realizados os experimentos de adsorção em função do pH, tempo de contato e concentração das espécies metálicas. Todos os ensaios foram realizados com aproximadamente 20 mg de BFT em contato com 1,8 mL das soluções aquosas das espécies metálicas em estudo, essas foram filtradas e diluídas para se ajustar a curva de calibração para posterior determinação por FAAS. A Figura 15, ilustra os experimentos de adsorção em batelada em função do pH, tempo de contato e da concentração.

Figura 15: Experimento de adsorção em batelada utilizando um agitador axial seguido de filtração



FONTE: CASTRO, et al., 2014 (58)

##### 4.4.1 Estudo do equilíbrio – Influência do pH na adsorção

Nos experimentos realizados para investigar a influência do pH da solução no processo de adsorção, adicionou-se em um tubo de eppendorf 1,8 mL de solução de 50 mg/L das espécies metálicas em estudo cujos valores de pH encontravam-se na faixa de 1 a 7 e temperatura ambiente. Essas foram submetidas a agitação por 60 min, seguida de filtração com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 15.

Para determinar a quantidade da espécie metálica adsorvida por grama de BFT, determinou-se a concentração inicial da solução das espécies metálicas (controle) e a concentração no equilíbrio (concentração remanescente após agitação com BFT). Essas

amostras foram diluídas 50 vezes para se ajustar a curva de calibração (0,1 a 2 mg/L) para posterior determinação por FAAS.

Os dados experimentais obtidos por FAAS foram aplicadas na equação (2.1), descrita na revisão bibliográfica, para obter a quantidade adsorvida da espécie metálica por grama de adsorvente em função do pH:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.1)$$

#### 4.4.2 Cinética de adsorção

Para determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio realizou-se o experimento no eppendorf com 20 mg de BFT, 1,8 mL da solução das espécies metálicas na concentração de 50 mg/L, temperatura ambiente e pH 5,5. Essas foram submetidas a agitação por um determinado tempo (1, 5, 10, 20, 30, 60, 80, 120, 180 e 240 min) e em seguida foram filtradas com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 15.

Para determinar a quantidade da espécie metálica adsorvida por grama de BFT determinou-se a concentração inicial da solução das espécies metálicas (controle) e a concentração nos diversos tempos (concentração remanescente após agitação com BFT). Essas amostras foram diluídas 50 vezes para se ajustar a curva de calibração (0,1 a 2 mg/L) para posterior determinação por FAAS.

Para avaliar a cinética de adsorção os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para descrever o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizou-se as equações linearizadas (2.29) e (2.39), descritas na revisão bibliográfica.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (2.20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.30)$$

Para determinar as constantes cinéticas de  $K_1$  e  $K_2$ , construiu-se o gráfico de  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$  para o modelo de pseudo-primeira ordem e  $t/q_t$  versus  $t$  para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

#### 4.4.3 Estudo do equilíbrio – Capacidade máxima de adsorção

O experimento de capacidade máxima de adsorção visa estabelecer a quantidade máxima adsorvida da espécie metálica por grama de adsorvente (BFT). Para determinar a capacidade máxima de adsorção utilizou-se um eppendorf com 20 mg de BFT, 1,8 mL da solução da espécie metálica com uma faixa de concentração de 1 a 400 mg/L (1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 400 mg/L), temperatura ambiente e pH 5,5. Essas foram submetidas a agitação por 30 min e filtrada com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 15.

Para determinar a quantidade da espécie metálica adsorvida por grama de BFT determinou-se a concentração inicial da solução das espécies metálicas (controle) e a concentração no equilíbrio (concentração remanescente após agitação com BFT). Essas amostras foram diluídas para 1 mg/L para posterior determinação por FAAS.

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção os dados experimentais obtidos por FAAS foram aplicadas aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich, expressas pela equação (2.7) e (2.10), descritas na revisão bibliográfica.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{KL q_{max}} \quad (2.7)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.10)$$

Para determinar os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, construiu-se o gráfico de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  para o modelo de Langmuir e  $\log q_e$  versus  $C_e$  para o modelo de Freundlich.

#### 4.4.4 Avaliação da interferência na presença de um segundo íon

Para avaliar a capacidade de adsorção das espécies metálicas em estudo na presença de um segundo íon, utilizou-se a solução 1 mg/L das espécies metálicas em estudo preparadas através da dissolução dos sais  $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e pela diluição da solução estoque de 1000 mg/L das espécies metálicas  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Os sais utilizados para avaliar a interferência na adsorção das espécies metálicas foram  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  nas concentrações entre 1 a 500 mg/L. Para avaliar a força de solvatação dos ânions cloreto, o contra íon da espécie metálica utilizado.

O experimento foi realizado em batelada, utilizando tubo Falcon de 15 mL com 20 mg de BFT, 3 mL de solução da solução binária de 1 mg/L da espécie metálica com o segundo íon, pH de 5,5 e a temperatura ambiente. Após 30 min de agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 15.

Para determinar a porcentagem de remoção da espécie metálica utilizou-se a equação (4.1). Determinou-se a concentração inicial da solução das espécies metálicas com o segundo íon (controle) e a concentração no equilíbrio (concentração remanescente após agitação com BFT), utilizando a técnica FAAS.

$$\% \text{ Remoção} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

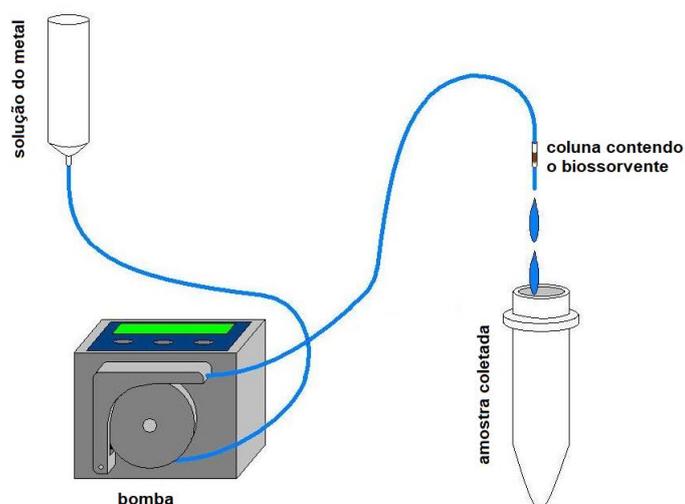
#### 4.5 Otimização do sistema de pré-concentração em sistema fluxo

Para utilizar o método de pré-concentração em fluxo foram otimizados cinco parâmetros de modo univariado, fixando quatro parâmetros e variando apenas um. Neste experimento utilizou-se uma massa fixa de 1,25  $\mu\text{g}$  de nitrato de cromo para otimizar os parâmetros do sistema em fluxo.

Os experimentos foram realizados em triplicata utilizando uma bomba peristáltica da marca Watson Marlow como apresentada na Figura 16. Para utilizar o BFT como sorvente na SPE, utilizou-se tubos de PVC de 2,06 mm (marca Agilent) de diversos tamanhos de acordo

com a massa do BFT e algodão para impedir a perda da amostra. Para empacotar a mini-coluna utilizou-se uma seringa de 60 mL da marca Embramac e o empacotamento foi realizado com água ultrapura para evitar a formação de bolhas e caminhos preferenciais dentro da coluna.

Figura 16: Sistema utilizado na pré-concentração em fluxo utilizando o BFT como suporte sólido na SPE



FONTE: Adaptado de CASTRO, et al., 2014 (58)

O primeiro experimento foi realizado correlacionando o número de rotações por minuto (rpm) da bomba peristáltica com a vazão da percolação da amostra pela coluna. Neste experimento utilizou-se uma proveta graduada para determinar o volume e um cronometro para determinar o tempo.

O experimento de pré-concentração em fluxo foi realizado em quatro etapas: condicionamento da coluna com água, percolação da amostra com uma vazão fixa, lavagem com água ultrapura e extração dos analitos da fase sólida com uma solução de  $\text{HNO}_3$ . O eluato foi coletado em tubos Falcon para posterior determinação da concentração das espécies metálicas por FAAS.

O experimento para avaliar a influência da vazão da percolação da solução de nitrato de cromo pela coluna consistiu em variar a vazão (1, 5, 7 e 10 mL/min) e manter fixo os outros parâmetros, sendo que estes são: 25 mg de BFT, 25 mL de solução de nitrato de cromo e 3 mL  $\text{HNO}_3$  na de concentração de 2 mol/L. Após a coleta do eluato, este foi analisado pela

técnica de FAAS para determinar a concentração da espécie metálica. Os dados obtidos foram usados para calcular a recuperação e o fator de enriquecimento. O Fator de Enriquecimento (FE) (38) foi determinado pela razão da concentração do analito no eluato ( $C_{\text{eluato}}$ ) e a concentração da solução inicial ( $C_0$ ), como apresentada na equação (4.2).

$$FE = \frac{C_{\text{eluato}}}{C_0} \quad (4.2)$$

O segundo parâmetro avaliado foi a influência da massa de BFT (10, 25, 50 e 100 mg). A vazão utilizada foi definida no experimento anterior e os outros parâmetros foram equivalentes ao experimento anterior. Após determinada a massa do BFT com a melhor recuperação, fixou-se este parâmetro e mudou-se a concentração de ácido nítrico (0,5, 1, 2 e 3 mol/L) e os outros parâmetros foram equivalentes ao experimento anterior. O quarto parâmetro avaliado foi o volume de ácido nítrico (1, 2, 3 e 4 mL) necessário para extrair a maior quantidade do analito e o último parâmetro avaliado foi o volume da solução de nitrato de cromo (25, 50, 100 e 250 mL).

Definido os parâmetros ótimos de pré-concentração em fluxo aplicou-se esses parâmetros para avaliar a recuperação e o fator de enriquecimento das espécies metálicas Cu (II), Cd (II) e Zn (II). Também foi avaliada a capacidade de reutilização da coluna, para isso utilizou-se os parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração em fluxo e a mesma coluna foi utilizada em 10 ciclos de adsorção e dessorção da espécie metálica cromo.

#### **4.6 Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo utilizando água do Rio Tietê e do Rio Paranapanema**

Após otimizados os parâmetros no sistema de pré-concentração em fluxo utilizando como sorvente o BFT, aplicou-se esses parâmetros em matriz real na pré-concentração das espécies metálicas em estudo.

Coletou-se amostras de água de dois rios, uma amostra foi coletada no Rio Tietê na distrito de Botucatu no mês de março de 2018 (-22,554984,-48,4265555), estado de São Paulo e a outra amostra foi coletada no Rio Paranapanema na cidade de Ourinho (-23,069042,-

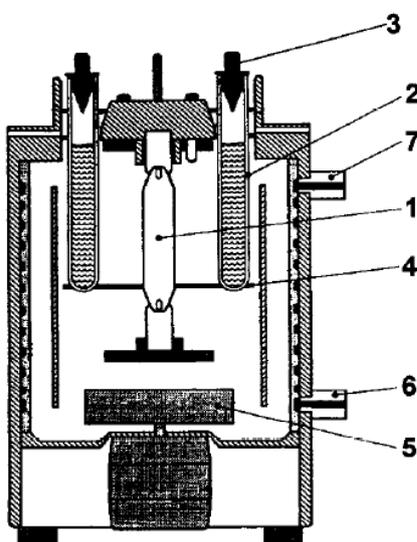
49,872823), estado de São Paulo. Essas foram filtradas com membrana millipore com porosidade média de  $0,45\ \mu\text{m}$  e armazenadas na geladeira.

As amostras dos Rios Tietê e Paranapanema foram submetidas a dois experimentos de pré-concentração em fluxo. O primeiro experimento consistiu na pré-concentração de 50 mL das amostras do Rio Tietê e do Paranapanema filtradas com membrana  $0,45\ \mu\text{m}$ , com adição de padrão e sem adição de padrão da espécie metálica.

O segundo experimento consistiu em submeter as amostras do Rios Tietê e Paranapanema a fotólise para mineralizar a matéria orgânica presente na amostra. Para isso utilizou-se um reator com lâmpada de mercúrio de 400 W para mineralizar a amostra.

As amostras foram colocadas em tubos de quartzo com capacidade para 30 mL com 500  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio (30 % v/v) por 30 min. O reator utilizado neste experimento foi construído com base no sistema da Metrohm, Digester UV-705 (59) como ilustrada na Figura 17.

Figura 17: Sistema de digestão de amostra utilizando UV. (1) lâmpada UV, (2) tubo de quartzo, (3) tampa do frasco, (4) carrrossel dos tubos, (5) sistema de ventilação, (6) e (7) entrada e saída da água de resfriamento.



FONTE: GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 2007 (60)

Após a fotólise as amostras de água foram degaseificadas utilizando um ultrassom por 10 min e submetidas a pré-concentração em fluxo com adição de padrão e sem adição de padrão.

O eluato coletado nos experimentos de pré-concentração em fluxo foram analisados pela técnica de FAAS para determinar a concentração das espécies metálicas cromo, cádmio, cobre e zinco. Os dados obtidos foram usados para calcular a recuperação do analito, utilizando a equação (4.3).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde:

$C_1$  = concentração determinada na amostra adicionada (fortificação da amostra);

$C_2$  = concentração determinada na amostra não adicionada (branco);

$C_3$  = concentração adicionada na amostra.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

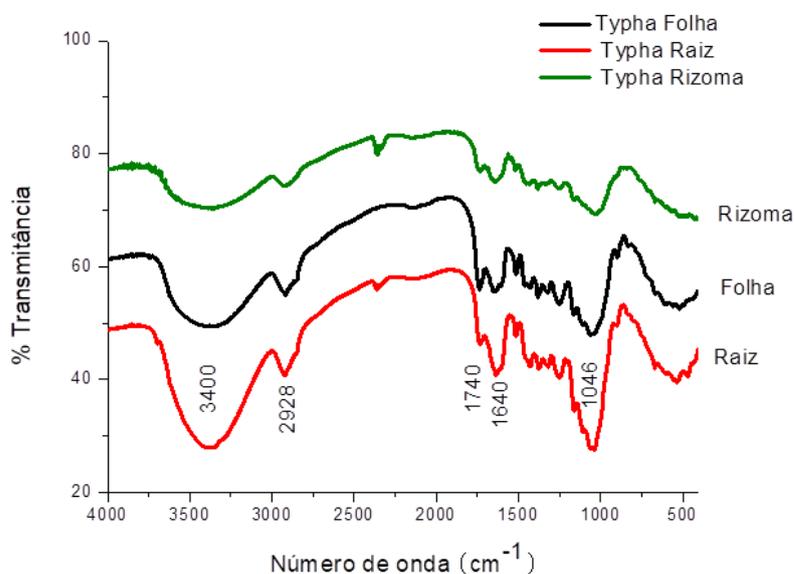
### 5.1 Caracterização do biossorvente

#### 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Segundo Volesky (61), os principais grupos funcionais presentes nos biossorventes responsáveis pela coordenação com a espécie metálica são os grupos hidroxila, carbonila, tiol, sulfonato, amina, amida e imina. Para identificar os grupos funcionais na amostra de BFT, utilizou-se a análise de espectroscopia no infravermelho médio, que compreende o intervalo de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro no infravermelho é baseado nas vibrações moleculares, medindo diferentes tipos de vibrações entre átomos, de acordo com suas ligações interatômicas.

A Figura 18 apresenta o espectro do infravermelho para as amostras da folha, da raiz e do rizoma da macrófita *Typha* sp. Para interpretar o espectro do infravermelho do BFT buscou-se dados tabelados de absorções no infravermelho característico dos grupos funcionais e dados na literatura utilizando biossorventes.

Figura 18: Espectro de FT-IR do rizoma, raiz e da folha da *Typha* sp preparadas em pastilha de KBr



A banda em formato de sino observada na região  $3400\text{ cm}^{-1}$  é característico do estiramento O-H de grupos funcionais como, álcool ou fenol, que pode ser comprovada pela banda intensa na região de  $1046\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-O. Pode ser observado também a banda na região de  $2928\text{ cm}^{-1}$  característico do alongamento axial do grupo C-H alifático. A banda na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$  é característico de grupos aldeídos e cetonas; a banda de  $1640\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=O conjugada presentes em carbonilas e ácidos carboxílicos. As bandas menos intensa entre  $1430\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$  são características da vibração da ligação C=C do anel aromático (38,62). Na Tabela 4 apresenta um resumo das principais bandas encontradas no espectro do infravermelho da amostra de *Typha* sp e seu respectivo grupo funcional correspondente.

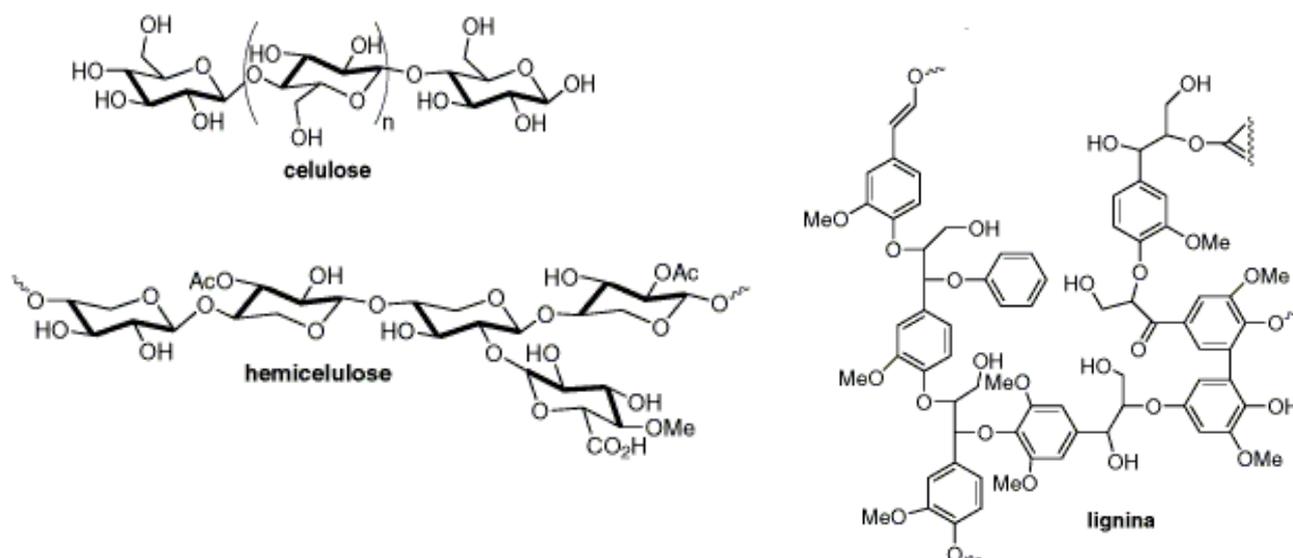
Tabela 4: Principais bandas observadas no espectro de FT-IR na amostra de *Typha* sp

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3400	Estiramento axial de OH de álcool ou fenol
2928	C-H alifático
1740	Grupos aldeídos e cetonas
1640	Carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres
1520	Aminas e amidas
1430-1415	Grupo C-C de anéis aromáticos
1040	Grupos C-N e C-O

FONTE: Próprio autor

A banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  indica uma grande quantidade de grupos hidroxilas, esperado para um bioissorvente que constitui-se principalmente de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina como representado na Figura 19.

Figura 19: Principais substâncias presentes nos materiais lignocelósicos: celulose, hemicelulose e lignina



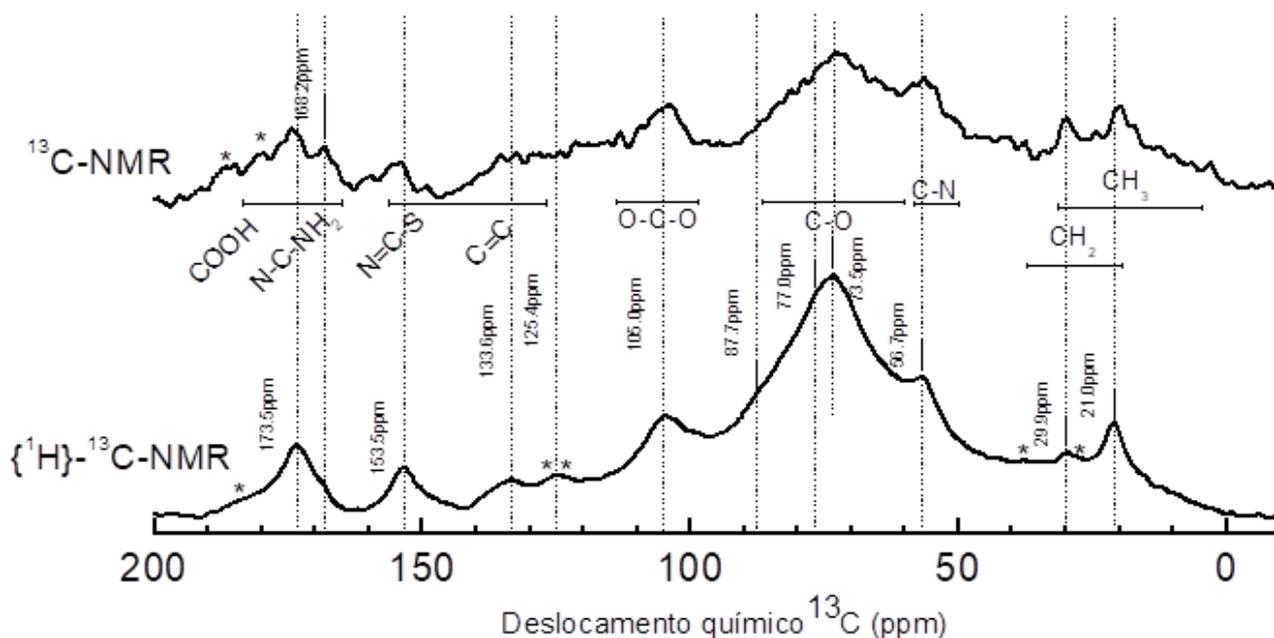
FONTE: Adaptado SILVA, et al., 2009 (63)

A caracterização por FT-IR teve como objetivo apenas identificar os grupos funcionais, potenciais doadores de elétrons que se coordenaram com as espécies metálicas. Os espectros da raiz, do rizoma e da folha da *Typha* sp diferenciou-se apenas nas intensidades das bandas de 3400, 1640 e 1046  $\text{cm}^{-1}$  característico dos grupos funcionais hidroxila, carbonila e álcool, logo, optou-se por trabalhar apenas com as folhas da *Typha* sp, devido a facilidade em obter o material.

### 5.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O BFT também foi caracterizado por RMN de  $^{13}\text{C}$  e polarização cruzada ( $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ) para complementar a análise de FT-IR. O espectro gerado por esta técnica está apresentado na Figura 20.

Figura 20: Espectro de RMN do BFT com polarização cruzada  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  (traço inferior) e polarização direta (traço superior).



FONTE: Próprio autor

No espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de polarização cruzada pode ser observado, os picos de ressonância em 29 ppm característico de ligações C-H, que são identificadas no espectro de IR em  $2928\text{ cm}^{-1}$  e são encontrados em sua maioria. O deslocamento entre 73 a 77 ppm são característicos da ligação C-O e é encontrado no espectro de IR em  $1040\text{ cm}^{-1}$ , esse deslocamento químico é típico da celulose, como também o deslocamento em 106 ppm da ligação O-C-O. O deslocamento químico em 173 ppm indica a presença de ácido carboxílico COOH que pode ser encontrado nas moléculas de hemicelulose.

O deslocamento químico identificados em 153 ppm característico de ligações N=C-S, 168 ppm para N-C-NH<sub>2</sub> e 56 ppm para -C-N, não foram identificados no espectro de IR sendo que, esses grupos funcionais costumam aparecer na mesma região que os grupos oxigenados.

No espectro de IR as amins primarias são identificadas em  $3500\text{ cm}^{-1}$  apresentando-se duas bandas estreitas. No espectro de IR do BFT (Figura 18) essas bandas podem ter sofrido a sobreposição pelo grupo hidroxila. O mesmo ocorre para o grupo C-N que absorve na mesma região que o grupo funcional C-O em  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Já o grupo isotiocianato (S=C=N) absorve na região entre  $2140\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$  não sendo identificadas no espectro de IR do BFT.

As análises das amostras de BFT por FT-IR e RMN possibilitaram a identificação dos grupos doadores de elétrons, como O, S e N (bases de Lewis) que poderão coordenar com a espécie metálica.

Os grupos funcionais caracterizados pelas técnicas FT-IR e RMN são: grupos hidróxila, carbonila, isotiocianato, amina, hidrocarbonetos aromáticos e ácido carboxílico. Esses grupos podem ser classificados como base dura e mole de acordo com a teoria de Pearson.

Segundo a teoria de Pearson a moleza de um átomo ou molécula é definida pela polarizabilidade da nuvem eletrônica, ou seja, a sua nuvem eletrônica pode ser mais distorcida em presença de um campo elétrico (64). Pearson propôs o cálculo do índice de dureza absoluta ( $n$ ) e moleza absoluta ( $\sigma$ ) pela equação (5.1).

$$n = \frac{PI-AE}{2} \quad (5.1)$$

$$\sigma = \frac{1}{n}$$

onde:

PI é o potencial de ionização, facilidade da espécie em doar elétrons;

AE é a afinidade eletrônica, tendência de uma espécie em receber elétrons.

Os grupos funcionais como a hidroxila e a amina são consideradas base dura de Pearson, sendo que uma base dura possui átomos ou íons pequenos, eletronegativo e apresenta a nuvem eletrônica pouco polarizável, interagem com ácido duros como Cr (III), que possui alta carga positiva ou com elétrons no orbital d não disponíveis para formar ligações (64). As bases moles de Pearson são átomos em geral volumosos, apresenta a nuvem eletrônica bastante polarizável e pouco eletronegativo como enxofre e ligações duplas, interagem com ácido mole como o Cd (II), pouco eletronegativo e volumoso (64).

### 5.1.3 Análise elementar de nitrogênio e enxofre

Para determinar a quantidade de N e S presente na amostra de BFT realizou-se a análise de nitrogênio pelo método da Embrapa, semi-micro Kjeldahl, quantificando 13 g/Kg (0,92 mmol/g) de N e 0,8 g/kg (0,025 mmol/g) de S utilizando a técnica de UV-Vis na região de 420 nm. O nitrogênio determinado representa apenas 1,3 % em massa da amostra de BFT

e o S representa 0,08 %, que corresponde aos grupos funcionais amina e tiocianato identificados utilizando a técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

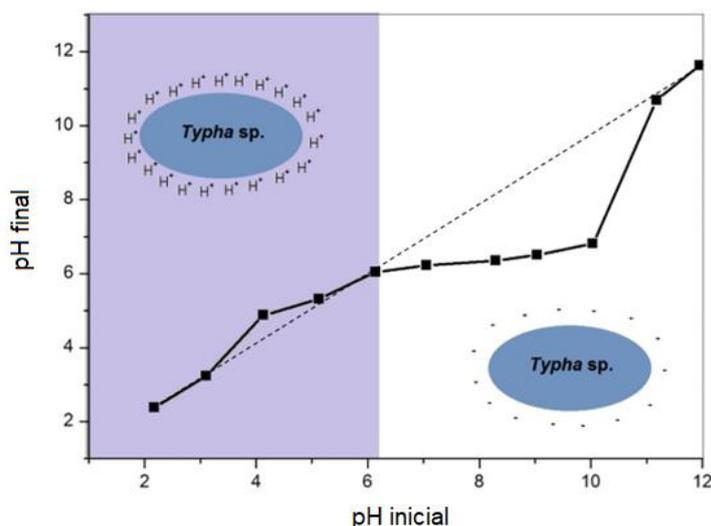
O grupo funcional amina é uma base dura de Pearson, que possui mais afinidade por ácidos duros como a espécie metálica Cr (III), já o grupo tiocianato tem o enxofre e uma dupla ligação que são mais polarizáveis, sendo considerados bases moles de Pearson, estes terão mais afinidade por ácidos moles de Pearson como a espécie metálica Cd (II).

#### 5.1.4 Determinação do ponto de carga zero (*Point of Zero Charge - PZC*)

A análise do PZC é essencial para determinar o pH no qual o balanço das cargas positivas e negativas na superfície do biossorvente se torna nula, ou seja, o pH inicial é igual ao pH final. Se o pH for menor do que o PZC, a superfície do BFT apresenta carga positiva na superfície do BFT, favorecendo a adsorção de ânions e em pH maior do que o PZC a superfície do BFT apresenta carga negativa e a adsorção de cátions é favorecida, porém em pH muito elevado favorece a precipitação das espécies metálicas e diminui a disponibilidade desse analito para adsorção (38).

Para determinar o pH no PZC calculou-se a média aritmética dos pontos onde o pH final se manteve constante, nessa faixa de pH o BFT se comporta como um tampão mantendo-se o pH constante. O pH no PZC foi de 6,14. Abaixo deste pH a superfície do BFT apresenta carga positiva e acima do PZC a superfície apresenta carga negativa. Os dados obtidos no experimento de PZC estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Determinação do PZC do BFT em temperatura ambiente

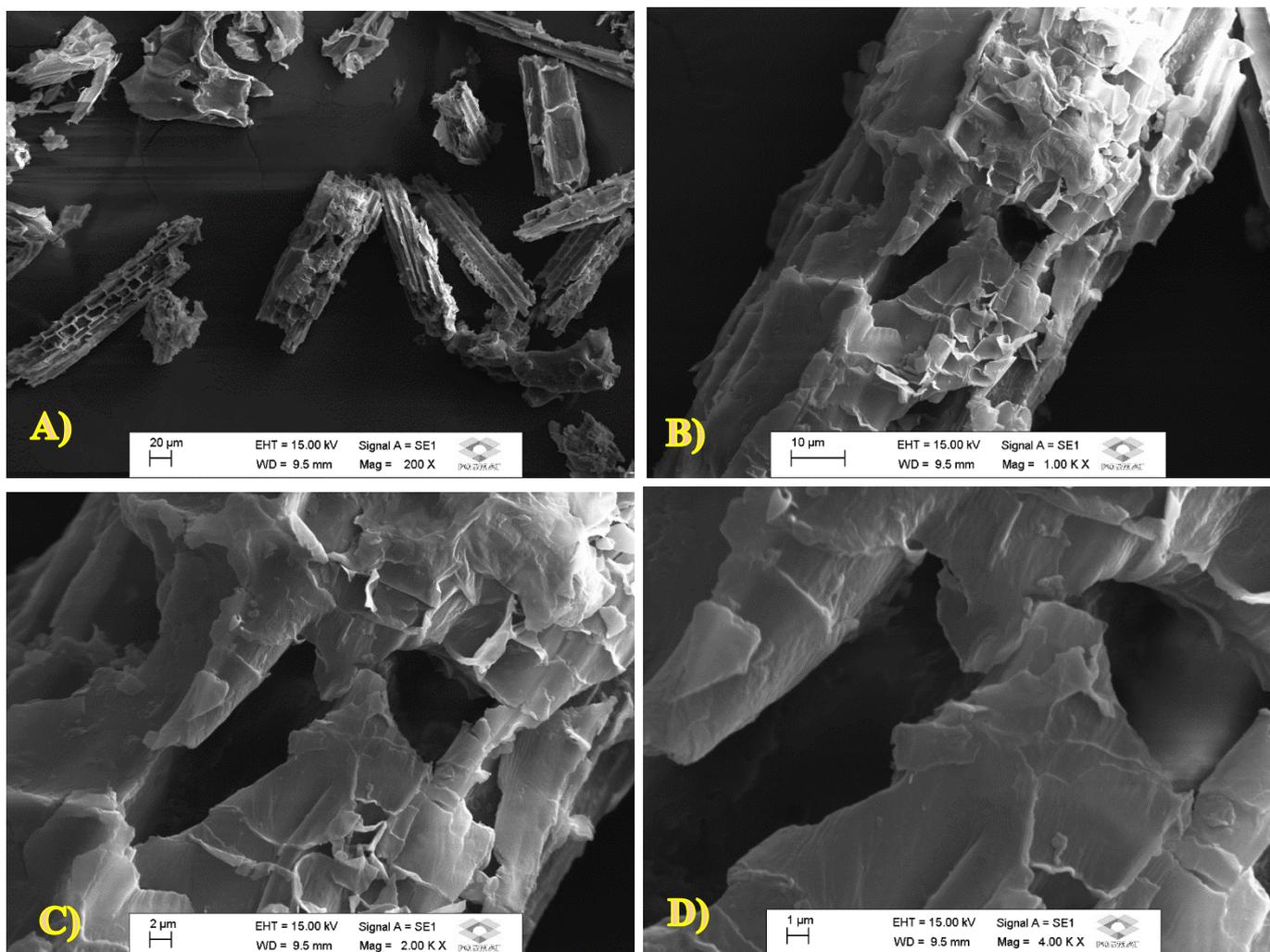


FONTE: Próprio autor

### 5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para avaliar a morfologia da amostra de BFT utilizou-se a MEV para obter micrografias com diferentes ampliações. Nas micrografias observa-se que o BFT possui textura irregular, rugosa e em forma de bastão. Materiais com superfície irregular e heterogênea favorece a adsorção de metais, pois confere maior área superficial.

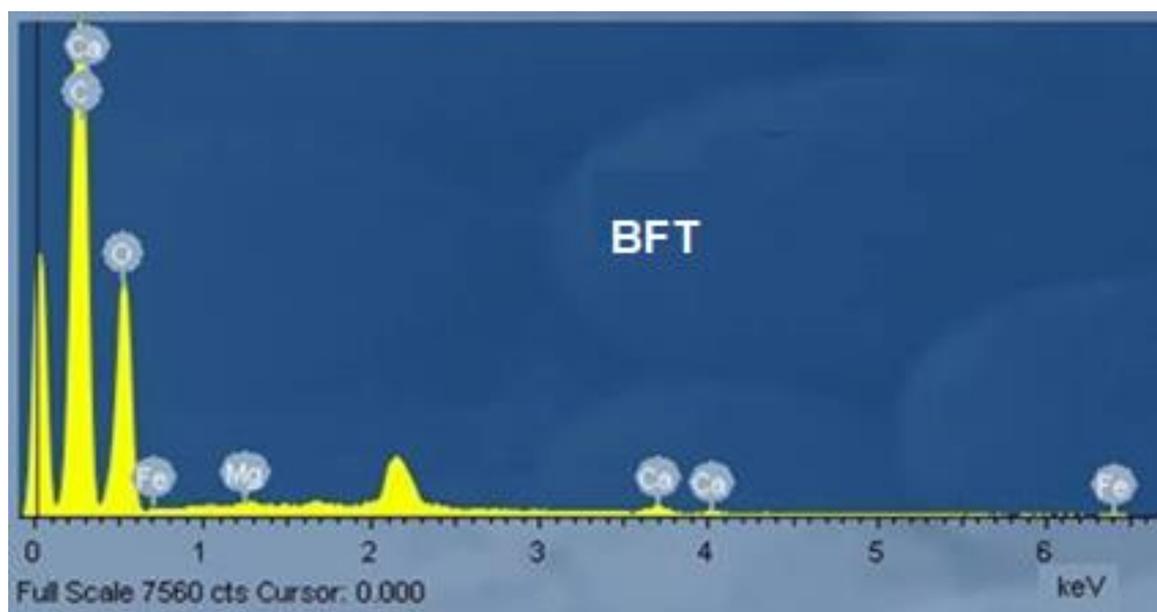
Figura 22: Micrografias obtidas pelo MEV do BFT com granulometria de 63 a 106  $\mu\text{m}$  (Ampliação de 200 (A), 1000 (B), 2000 (C) e 4000 (D) vezes)



FONTE: Próprio autor

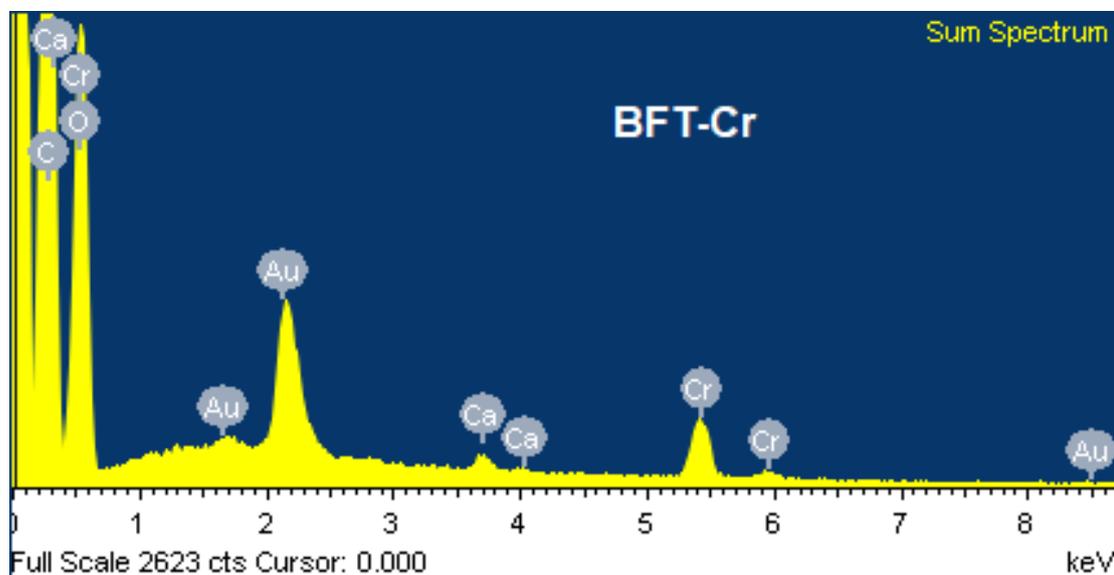
Na técnica de EDS um feixe de elétrons incide na amostra, os elétrons das camadas mais internas dos átomos são ionizados e os elétrons das camadas mais externas ocupam as lacunas dos elétrons das camadas internas emitindo raios X característico de cada elemento, sendo que, apenas os átomos com massa atômica maior que o sódio são melhor detectados (4). Para determinar os elementos presentes na superfície da amostra do BFT utilizou-se duas amostras, uma amostra com apenas o BFT e a outra amostra com cromo adsorvido na superfície do BFT. Essas foram pastilhadas a  $2 \text{ ton cm}^{-2}$  com auxílio de uma prensa hidráulica. Para preparar o BFT-Cr, utilizou-se 10 mg de BFT e deixou-se em contato com 2 mL da solução de 500 mg/L de sulfato de cromo. Após 60 min de agitação, esse material foi filtrado e seco na estufa por 24 h. O objetivo desta análise foi mapear a distribuição do cromo na superfície da amostra de BFT.

Figura 23: Determinação dos elementos presentes na superfície da amostra de BFT por EDS



FONTE: Próprio autor

Figura 24 : Determinação dos elementos químicos presentes na superfície da amostra BFT-Cr por EDS.



FONTE: Próprio autor

Na amostra contendo apenas o BFT não apresenta picos característico para o elemento cromo, logo os picos determinado na amostra de BFT-Cr são provenientes do processo de adsorção. O elemento ouro presente no espectro de BFT-Cr é proveniente de contaminação dentro da câmara de vácuo, pois as amostras analisadas por MEV são metalizadas com ouro. Na Tabela 5 estão representados as porcentagens em massa de cada elemento detectado por EDS. O elemento oxigênio e carbono presentes nas amostras de BFT e BFT-Cr podem ter o seu valor elevado, devido a contaminação na câmara de vácuo por oxigênio e pelo carbono presente na fita usada para aderir a amostra no *stub* de Al.

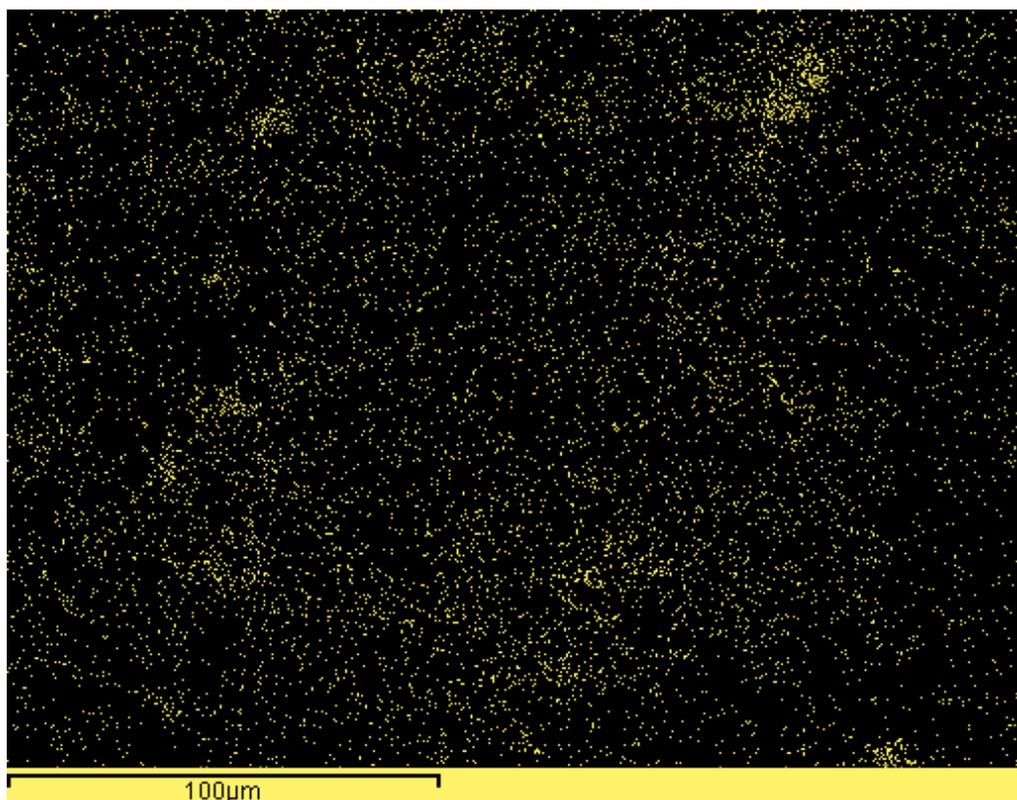
Tabela 5: Elementos determinados pela técnica EDS

Material	% em massa					
	Carbono	Oxigênio	Calcio	Magnésio	Ferro	Cromo
BFT	52,48	46,30	0,18	0,63	0,42	-----
BFT-Cr	50,77	41,54	0,29	-----	-----	2,17

FONTE: Próprio autor

Na Figura 25 apresenta-se a técnica de mapeamento utilizando o EDS, onde observa-se a distribuição do elemento cromo de forma homogênea na amostra de BFT-Cr, apresentando apenas alguns pontos isolados com uma maior concentração de cromo.

Figura 25: Mapeamento do elemento cromo na amostra de BFT-Cr utilizando a técnica de EDS

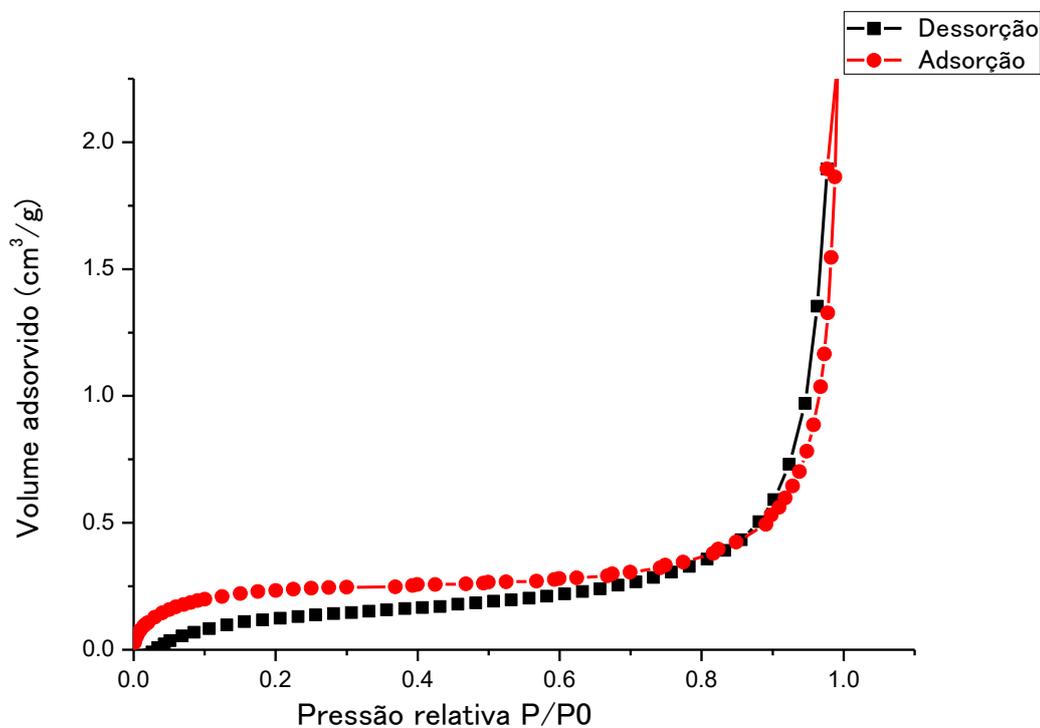


FONTE: Próprio autor

#### 5.1.6 Determinação da área superficial específica do BFT

A adsorção é um fenômeno de superfície, logo a área superficial e o formato dos poros são importantes para entender o processo de adsorção dos biossorventes. Para calcular a área superficial e a distribuição de poros levantando-se a isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K. Os dados dessa isoterma estão representados na Figura 26.

Figura 26: Isoterma de adsorção de nitrogênio

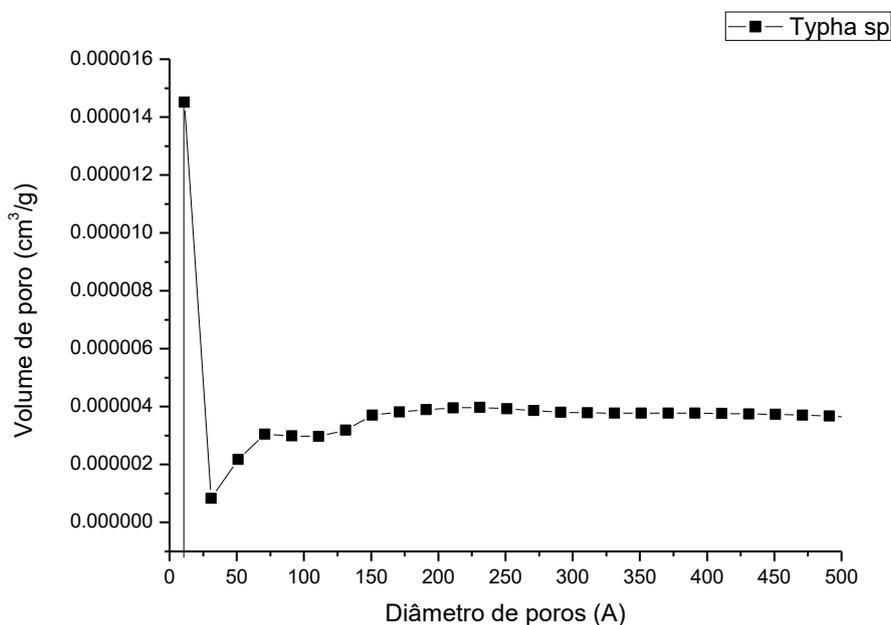


FONTE: Próprio autor

Segundo a classificação da IUPAC (descrita na revisão da literatura) (53), a isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra de BFT está de acordo com o modelo da isoterma do Tipo II, que são encontrados em sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. Nesta isoterma não há evidência de histerese, que caracteriza o material com mesoporos e está associado a existência de condensação capilar, que resulta no preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1. A histerese fornece informações a respeito da geometria dos poros.

No processo de pré-concentração em fluxo a espécie metálica adsorve na superfície e nos poros do adsorvente e no final do experimento utiliza-se um eluente para extrair a espécie metálica. Para adsorventes com poros em formato de garrafa, a espécie metálica poderá adsorver nas paredes dos poro e ficar aprisionada, diminuindo a recuperação do analito. Para materiais com elevada distribuição de poros, a geometria do poro ideal para adsorção e dessorção são os poros cilíndricos (Tipo H1) e os poros em formato de cone, cunha ou placas paralelas (Tipo H3), apresentados na revisão bibliográfica (Figura 13).

Figura 27: Distribuição do diâmetro dos poros da amostra de BFT



FONTE: Próprio autor

A distribuição do diâmetro de poros calculado pelo método BJH foi de 33 Å (3,3 nm), característico de materiais mesoporosos, porém a quantidade de volume de poros com diâmetro de mesoporos é relativamente baixo ( $1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ ). O método BJH determina a distribuição estatística dos tamanhos dos poros de acordo com o volume adsorvido de  $\text{N}_2$  a cada pressão.

O valor determinado para a área superficial pelo método BET foi menor do limite de detecção do equipamento que é  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , que são característicos de materiais não porosos, valor esperado para materiais lignocelulósicos que possui área superficial relativamente baixa comparado com carvão ativado.

Tabela 6: Área superficial específica de alguns materiais lignocelulósicos

Amostra	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Referência
BFT	< 1,00	Esse estudo
Pata de vaca	1,27	(65)
Casca de amendoim	2,00	(66)
Carvão de madeira de <i>pinus</i>	2,73	(67)
Carvão de madeira Carvalho	2,04	(67)
<i>Pistia stratiotes</i>	13,80	(68)
<i>Limnobiium laevigatum</i>	3,10	(68)
<i>Lemna</i> sp	6,60	(68)
<i>Azolla</i> sp	14,00	(68)
Carvão ativado PICA L27	1860	(4)

FONTE: Próprio autor

## 5.2 Caracterização das propriedades adsorptivas do BFT

### 5.2.1 Experimento de adsorção das espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II) em batelada

Afim de caracterizar quanto as propriedades adsorptivas do BFT foram investigados alguns parâmetros como pH, tempo de contato e a capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas em estudo. Todos os experimentos foram realizados com aproximadamente 20 mg de BFT, 1,8 mL de solução da espécie metálica, sob condições controladas. Após o tempo de agitação, o sobrenadante foi filtrado e a espécie metálica foi quantificada pela técnica FAAS.

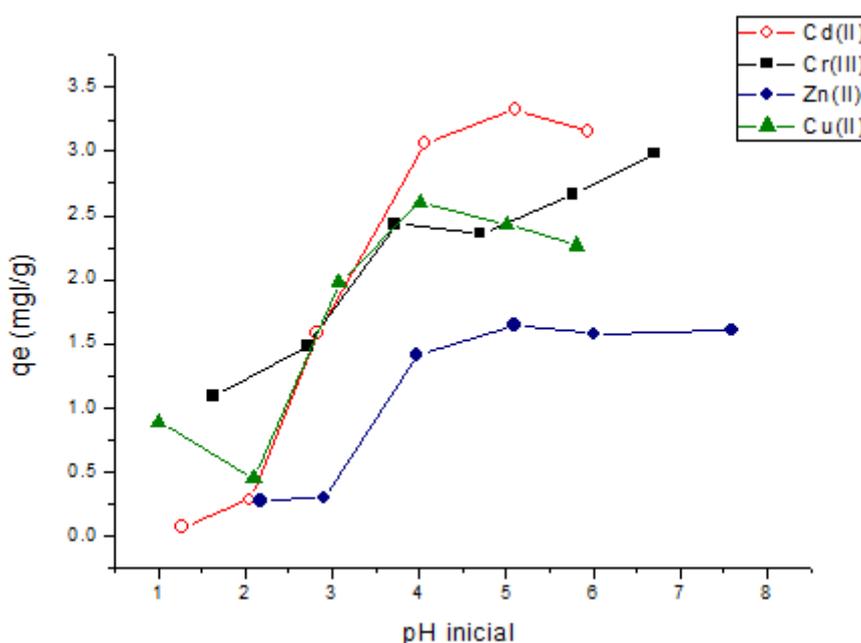
Para determinar a quantidade da espécie metálica adsorvida por grama de BFT determinou-se a concentração inicial da solução das espécies metálicas (controle) e a concentração no equilíbrio (concentração remanescente após agitação com BFT). Esses dados foram aplicados na equação (2.1).

### 5.2.2 Estudo do equilíbrio – Influência do pH na adsorção

O pH da solução influencia na carga apresentada pela superfície do biossorbente, o grau de hidrólise da espécie metálica e a sua especiação. Em pH muito abaixo os grupos funcionais presentes na superfície do BFT ficam protonados e a espécie metálica sofre repulsão eletrostática. A medida que o pH aumenta, a quantidade de sítios carregados negativamente aumenta e o processo de adsorção é favorecido (61).

A Adsorção das espécies metálicas em função do pH está apresentada na Figura 28.

Figura 28: Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função do pH



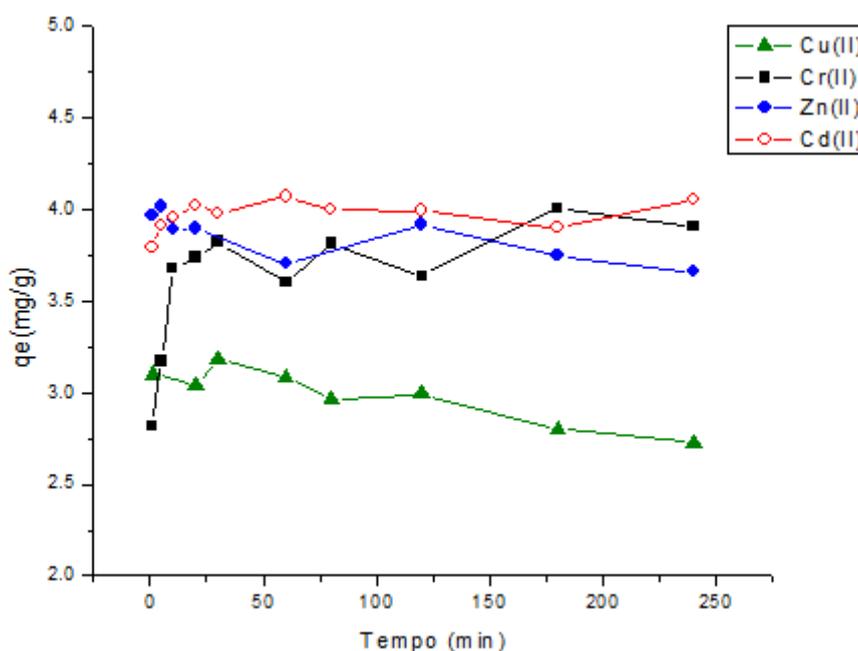
FONTE: Próprio autor

Para a espécie metálica Zn (II), após o pH 5, verifica-se que a adsorção atinge o ponto de equilíbrio, onde a velocidade de adsorção é igual a dessorção da espécie metálica. Para a espécie metálica Cr (III) teve um aumento na adsorção de 0,62 mg/g entre o pH 5 e 7. Já a espécie metálica Cd (II) houve uma dessorção de 0,17 mg/g entre o pH 5 e 6. Este comportamento é observado para a espécie metálica Cu (II), tendo uma dessorção de 0,33 mg/g entre o pH 4 e 6. Como o objetivo deste trabalho é a pré-concentração das espécies metálicas em estudo em amostra real, escolheu-se um pH fixo, sendo este o pH 5,5 que apresentou uma adsorção favorável a adsorção para todas as espécies metálicas em estudo, sendo próximo do PZC.

### 5.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção para as espécies metálicas em estudo foram determinadas utilizando o pH otimizado e uma concentração de 50 mg/L para as espécies metálicas em estudo. Para determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio, realizou-se o experimento de adsorção em batelada nos tempo de contato de 1 à 240 min. Os dados dos experimentos de adsorção em função do tempo contato está ilustrada na Figura 29.

Figura 29: Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função do tempo de contato.



FONTE: Próprio autor

A adsorção na superfície do adsorvente apresenta uma cinética rápida atingindo o equilíbrio em menos de 15 min. O modelo cinético mais adequado à adsorção dos metais estudados foi o de pseudo-segunda ordem, que caracteriza a adsorção química envolvendo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente/adsorvato, como na coordenação química e ligação covalente. A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena. O adsorvato é atraído por sítios específicos da superfície do adsorvente e tende a formar uma monocamada (35).

Os parâmetros obtidos pelas equações de pseudo-primeira e segunda ordem estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem

Metal	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	qe (exp) (mg/g)	qe (cal.) (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-3</sup> )	R <sup>2</sup>	qe (exp) (mg/g)	qe (cal.) (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg min) (10 <sup>-3</sup> )	R <sup>2</sup>
Cu (II)	3,15	1,12x10 <sup>-3</sup>	58,72	0,11	3,15	2,84	3,06	0,99
Cd (II)	4,05	0,68	57,11	0,50	4,05	3,92	- 3,66	0,99
Cr (III)	3,91	0,37	- 8,06	0,15	3,91	3,92	2,66	0,99
Zn (II)	4,02	0,14	6,44	0,09	4,02	3,78	- 1,17	0,99

\*exp = experimental; cal.= calculado

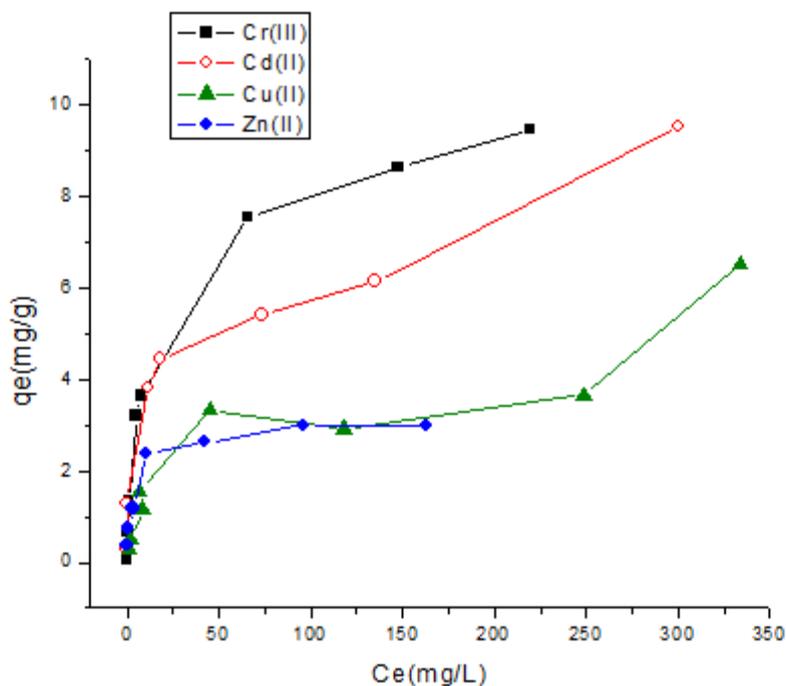
FONTE: Próprio autor

Como apresentada na Tabela 7, o modelo em que se ajusta melhor aos dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente linear de 0,99, que sugere que o processo de adsorção é determinado pelo mecanismos de quimissorção.

#### 5.2.4 Estudo do equilíbrio – Capacidade máxima de adsorção

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção do BFT realizou-se o experimento em batelada utilizando os parâmetros já otimizados como pH, tempo de contato e variando as concentrações das espécies metálicas (1 a 400 mg/L) na solução. A Figura 30 ilustra os dados experimentais da capacidade de adsorção (qe) versus a concentração das espécies metálicas em estudo, a qual o obtém-se um gráfico de uma isoterma de adsorção.

Figura 30 : Adsorção de Cu (II), Zn (II), Cr (III) e Cd (II) em função da concentração

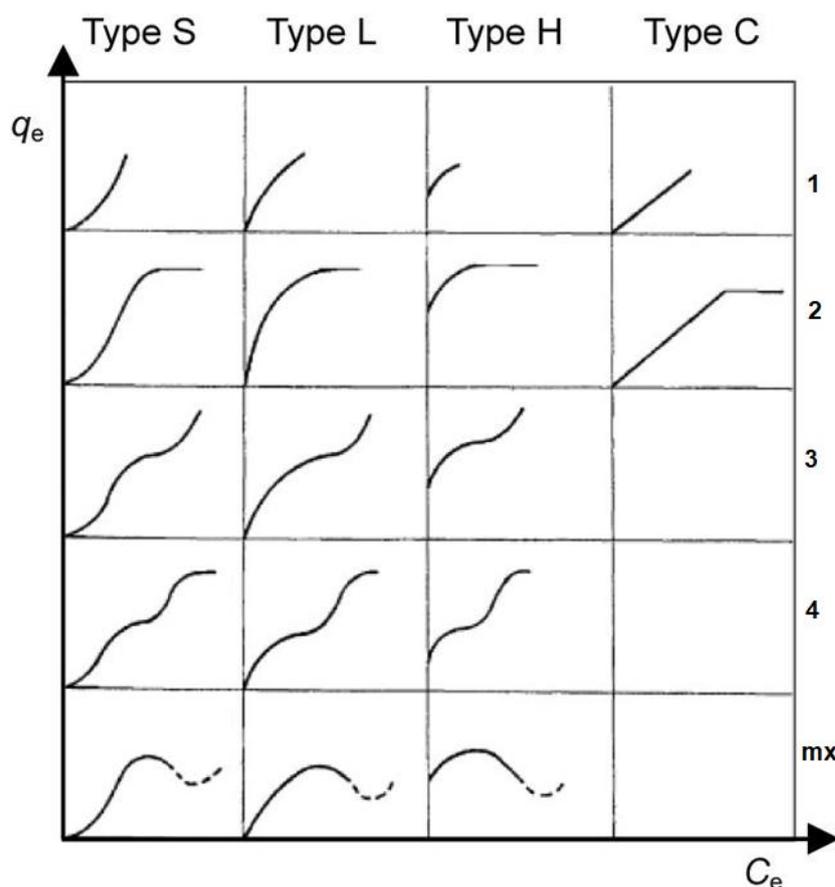


FONTE: Próprio autor

Analisando a Figura 30 verifica-se uma tendência a adsorção, o Cr (III)  $\cong$  Cd (II) > Cu (II) > Zn (II). Na isoterma de adsorção para a espécie metálica Zn (II), a partir de 150 mg/L o aumento da concentração da espécie metálica não é proporcional ao aumento da capacidade de adsorção, indicando a saturação da superfície do BFT. Para as espécies metálicas Cd (II), Cu (II) e Cr (III), o aumento das concentrações das espécies metálicas são proporcionais ao aumento da capacidade de adsorção na superfície do BFT, sendo que, a partir da concentração de 400 mg/L da espécie metálica verifica-se uma tendência ao equilíbrio.

Para classificar as isotermas de adsorção utilizou-se o método de Giles (43), que classifica as isotermas em quatro classes (S, L, H e C) e em cinco subgrupos (1, 2, 3, 4, e mx), como apresentado na Figura 31.

Figura 31: Classificação das isotermas por Giles



FONTE: Giles, et al., 1960 (43)

Analisando a classificação das isotermas proposto por Giles, o modelo que ilustra melhor aos dados experimentais das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir (Tipo L), neste modelo há um número definido de sítios para a adsorção, quando todos os sítios estão preenchidos tem a formação da monocamada. Na classificação dos subgrupos, as espécies metálicas Cr (III) e Zn (II) apresentam a isoterma semelhante ao modelo do subgrupo 2, indicando a saturação da superfície do BFT com o aumento da concentração das espécies metálicas na solução. A isoterma do subgrupo 3 apresenta maior semelhança aos dados experimentais para as espécies metálicas Cd (II) e o Cu (II) que possui um ponto de inflexão indicando a formação de multicamadas (43,47).

O tamanho do raio iônico do metal pode influenciar na adsorção, sendo que quanto menor é o raio iônico da espécie metálica maior será o seu raio iônico hidratado (38). A Tabela 8 apresentam os valores do raio atômico, iônico e hidratado das espécies metálicas em estudo.

Tabela 8: Propriedades periódicas das espécies metálicas

Íon	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)	Raio iônico hidratado (pm)
Cd	152	95	426
Cu	128	72	419
Cr	129	61	461
Zn	137	74	430

FONTE: Adaptado (RUSSEL, 2000 ; SHINZATO, 2007) (15,69)

O tamanho do raio iônico hidratado aumenta na sequência,  $\text{Cu} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cr}$ , enquanto a adsorção segue a seguinte sequência,  $\text{Cr (III)} \cong \text{Cd (II)} > \text{Cu (II)} \gg \text{Zn (II)}$ , logo o tamanho do raio iônico hidratado das espécies metálicas em estudo não influencia na adsorção na BFT, pois o BFT não apresenta uma elevada distribuição de microporos e mesoporos, comprovada pelo método BJH, logo o mecanismo de adsorção ocorre apenas na superfície do BFT e a seletividade das espécies metálicas está relacionado aos grupos funcionais presentes na superfície do BFT.

Para entender os mecanismos de adsorção utilizou-se dois modelos de isotermas para descrever os dados experimentais, o modelo de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir descreve a adsorção homogênea e em monocamada, a qual considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e os analitos adsorvem em sítios definidos (4,70).

O modelo de Freundlich descreve a adsorção em multicamadas considerando a superfície do adsorvente heterogênea. Esse modelo não prevê a saturação da superfície (41).

Os parâmetros obtidos pela equação de Langmuir (2.7) e Freundlich (2.10) linearizadas (descritas na revisão da literatura) estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir para as espécies metálicas em estudo.

Metal	Parâmetros				
	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	q <sub>max</sub> (cal) (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Cu (II)	6,55	5,54	0,03	0,79	0,99
Cd (II)	9,52	9,29	0,05	0,68	0,93
Cr (III)	9,48	9,49	0,13	0,44	0,99
Zn (II)	3,01	2,57	- 1,25	- 0,09	0,98

\*exp = experimental ; cal = calculado

FONTE: Próprio autor

Analisando a Tabela 9, observa-se que a capacidade máxima de adsorção experimental se aproxima do dados calculados pelo modelo de Langmuir, apresentando um bom ajuste do modelo para as espécies metálicas Cu (II), Cr (III) e Zn (II), com um coeficiente correlação superior a 0,95. O q<sub>max</sub> representa o número total de sítios presentes no material para cobertura da monocamada, ou seja, a saturação da superfície (47).

A constante de Langmuir, K<sub>L</sub>, está relacionado com a energia livre de adsorção, valores altos de K<sub>L</sub> indicam uma forte afinidade da espécie metálica pelos sítios do BFT, que podem ser verificados para as espécies metálicas em estudo (38). O parâmetro de equilíbrio, R<sub>L</sub> > 0 para as espécies metálicas Cu (II), Cr (III) e Cd (II) indica que a adsorção é favorável. Valores negativos para R<sub>L</sub> não se aplicam a equação de Langmuir como encontrado para o Zn (II) (45).

Aplicando-se os dados experimentais na equação de Freundlich linearizada (2.10), obtém-se as constantes experimentais K<sub>F</sub> e n, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros obtidos através da equação de Freundlich para as espécies metálicas em estudo.

Metal	Parâmetros			
	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	K <sub>F</sub> [(mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
Cu (II)	6,55	0,53	2,59	0,86
Cd (II)	9,53	1,49	3,13	0,95
Cr (III)	9,48	1,07	2,08	0,96
Zn (II)	3,01	1,05	5,38	0,72

\*exp = experimental ; cal = calculado

FONTE: Próprio autor

Em geral, uma adsorção desfavorável pelo modelo de Freundlich, apresenta a intensidade de adsorção (n) menor que 1. Nesse caso o BFT terá mais afinidade pelo solvente do que pela espécie metálica. Se o valor n for igual a 1, a adsorção será linear e as energias serão idênticas para todos os sítios de adsorção. Para as espécies metálicas em estudo, os valores de n foram superiores a 1, indicando uma adsorção favorável (4,70).

Outro parâmetro importante para avaliar a capacidade de adsorção é a constante de Freundlich (K<sub>F</sub>), sendo que, quanto maior o K<sub>F</sub> maior será a capacidade de adsorção. Comparando as espécies metálicas em estudo verifica-se que um K<sub>F</sub> maior para a espécie metálica Cd (II) indicando uma maior capacidade de remoção, sendo comprovada pela elevada capacidade de remoção .

Comparando os modelo de adsorção de Langmuir e Freundlich verifica-se que, o modelo mais adequado para descrever os dados experimentais da adsorção das espécies metálicas em estudo é o modelo de Langmuir. Este modelo descreve a adsorção em monocamada, a qual considera que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e os adsorvatos adsorvem em sítios definidos (4,70).

A fim de comparação, a Tabela 11 está apresentada a capacidade máxima de adsorção de diferentes biossorventes encontradas na literatura em função das espécies metálicas Cu (II), Zn (II), Cd (II) e Cr (III).

Tabela 11 : Capacidade máxima de adsorção de alguns biossorventes

Espécie metálica	q <sub>max</sub> (mg/g)	Biossorvente	Referência
Zn (II)	5,63	Resíduo de café	(71)
	9,03	Casca de amendoim	
	2,88	Casca de cacau	
	3,01	BFT	
Cd (II)	8,54	Casca de arroz	(2)
	12,70	Pata de vaca (folha)	(65)
	5,51	Sabugo de milho	(72)
	9,52	BFT	Este estudo
Cr (III)	7,70	Casca de amendoim / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(2)
	6,24	Carbono ativado	(46)
	19,91	Casca e bagaço de laranja	(34)
	9,48	BFT	Esse estudo
Cu (II)	15,12	Pata de vaca (folha)	(65)
	7,50	Resíduo de café	(71)
	4,83	Casca de banana	(71)
	6,55	BFT	Esse estudo

FONTE: Próprio autor

### 5.2.5 Avaliação da interferência na presença de um segundo íon

Para investigar a interferência da presença de um segundo íon na adsorção das espécies metálicas em estudo, utilizou-se as condições otimizadas no experimento em batelada com 20 mg de BFT, pH 5,5, temperatura ambiente, tempo de contato de 30 min e 3 mL da solução binária, volume suficiente para determinar as espécies metálicas po FAAS. A solução binária possui uma concentração de 1 mg/L da espécie metálica com diferentes concentrações dos íons interferentes. Os dados obtidos para as espécies metálicas Cu (II) e Zn (II) estão apresentados na Tabela 12 e para as espécies metálicas Cr (III) e Cd (II) estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 12: Avaliação da porcentagem de remoção das espécies metálicas Cu (II) e do Zn (II) em presença de diferentes concentrações de interferentes

Metal	sem	Interferentes	5 mg /L	10 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
Cu (II)	89,1	NaCl	71,6	71,6	69,4	69,4
	89,1	KCl	73,9	74,1	73,3	70,9
	89,1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73,8	74,7	72,0	66,4
	89,1	NaNO <sub>3</sub>	75,7	73,8	71,0	70,3
	89,1	KNO <sub>3</sub>	72,3	73,4	73,4	70,3
Zn (II)	100	NaCl	91,2	84,9	83,8	64,0
	100	KCl	85,1	81,7	81,1	79,4
	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93,2	79,0	77,7	73,6
	100	NaNO <sub>3</sub>	93,5	86,9	83,9	71,0
	100	KNO <sub>3</sub>	90,5	86,0	79,9	79,5

FONTE: Próprio autor

A adsorção da espécie metálica Cu (II) na presença dos íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> diminuiu 30 %, porém a adsorção se mantém constante com o aumento da concentração dos sais. Já a espécie metálica Zn (II) a adsorção diminuiu com o aumento da concentração dos sais, sendo que, a menor adsorção foi na concentração de 100 mg/L de NaCl. Neste experimento não teve como relacionar a interferência com o cátion ou com o ânion, pois a adsorção utilizando diferentes sais foram muito similares, não tendo uma diferença significativa nos valores de adsorção.

Os dados obtidos para as espécies metálicas Cr (III) e Cd (II) estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Avaliação da porcentagem de remoção das espécies metálicas Cd (II) e do Cr (III) em presença de diferentes concentrações de interferentes

Metal	Sem interferente	Interferentes	10 mg /L	50 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
Cd (II)	100	NaCl	100	100	100	73,4
	100	KCl	100	100	100	82,7
	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	100	80,0
	100	NaNO <sub>3</sub>	100	100	100	87,5
	100	KNO <sub>3</sub>	100	100	100	90,5
Cr (III)	100	NaCl	100	100	100	98,5
	100	KCl	100	100	100	97,3
	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	83,6	83,6	78,8
	100	NaNO <sub>3</sub>	100	100	99,3	78,5
	100	KNO <sub>3</sub>	100	100	97,6	85,0

FONTE: Próprio autor

É possível verificar na Tabela 13 que a adsorção da espécie metálica Cd (II) não teve interferência na adsorção até a concentração de 100 mg/L dos sais utilizados neste experimento. Para a concentração de 500 mg/L a adsorção do Cd (II) teve maior interferência na presença do NaCl, porém não é possível correlacionar neste caso, a interferência na adsorção com o cátion ou ânion, pois os sais Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaNO<sub>3</sub> que possui o mesmo cátion tiveram uma adsorção maior do que o NaCl. O mesmo ocorre para o sal KCl que possui o mesmo ânion que NaCl.

Já para a espécie metálica Cr (III) a adsorção teve maior interferência na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Observando a Tabela 13 verifica-se que a adsorção até a concentração de 100 mg/L dos sais NaCl e NaNO<sub>3</sub> teve pouco interferência na adsorção, indicando que a interferência está relacionada a presença do ânion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Adsorção das espécies metálicas Cu (II), Zn (II) e Cr (III) utilizando o BFT em amostras reais são passíveis de interferência, pois os bioissorventes lignocelulósicos não são seletivos para a adsorção. Sendo que Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> são ácidos duros de Pearson, estes são atraídos pelos

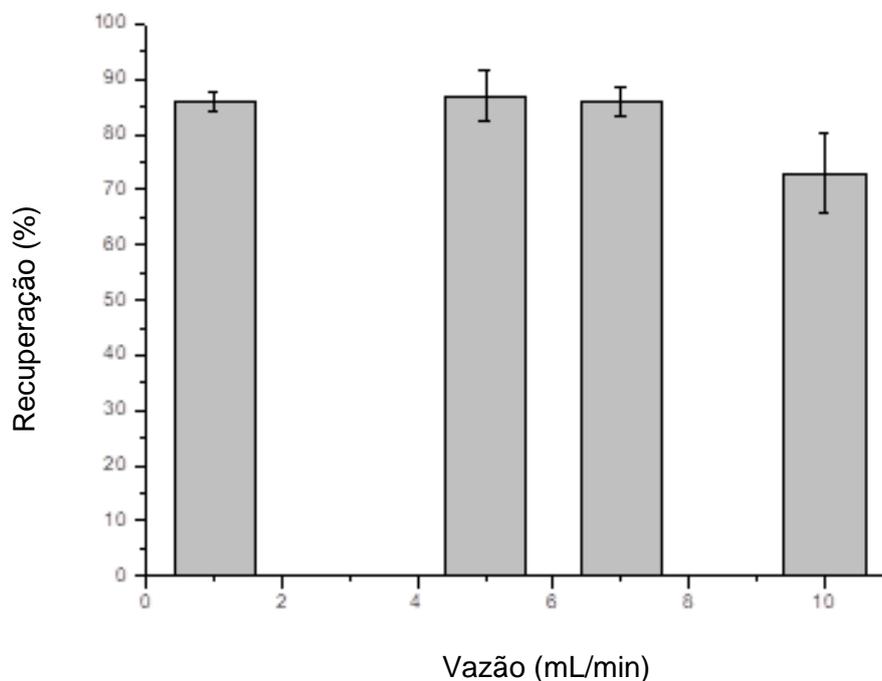
mesmos sítios ativos que a espécie metálica Cr (III), um ácido duro, como também pelas bases intermediárias que tem afinidade pelos ácidos intermediários como o Cu (II) e o Zn (II).

### 5.3 Otimização do sistema de pré-concentração em fluxo

#### 5.3.1 Avaliação da influência da vazão da percolação da amostra na recuperação

Para avaliar a influência da vazão da percolação da amostra na recuperação da espécie metálica. Utilizou-se os seguintes parâmetros: 25 mL da amostra da espécie metálica Cr (III) na concentração de 0,05 mg/L, 25 mg de BFT, vazão de eluição de 1 mL/min e 3 mL de HNO<sub>3</sub> (2 mol/L) para a eluição. As vazões avaliadas foram 1, 5, 7 e 10 mL/min, os dados obtidos da recuperação versus a vazão estão apresentados na Figura 32.

Figura 32: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da vazão de percolação da amostra



FONTE: Próprio autor

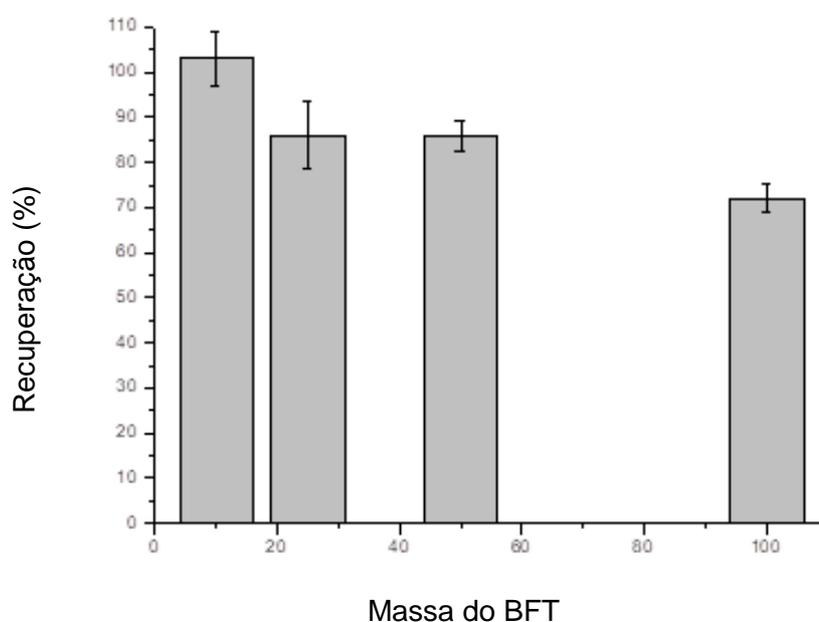
Na Figura 32, observa-se que as menores vazões obtiveram uma recuperação maior para a espécie metálica Cr (III). O aumento da vazão diminuiu o tempo de contato necessário

para que os grupos doadores de elétrons coordenem-se a espécie metálica, diminuindo a recuperação da espécie metálica. Para garantir o tempo necessário para a adsorção da espécie metálica, optou-se por trabalhar com a vazão da percolação da solução de Cr (III) igual a vazão de eluição que é 1 mL/min. A vazão otimizada foi aplicada nos outros experimentos.

### 5.3.2 Avaliação da influência da massa de BFT na recuperação

A extração em fase sólida está relacionada com a quantidade de material disponível para a adsorção da espécie metálica. Para determinar a melhor recuperação em função da massa, utilizou-se diferentes tamanhos de colunas para empacotar a coluna com massa de 10, 25, 50 e 100 mg de BFT. Os outros parâmetros foram mantidos constantes como: 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III), na concentração de 0,05 mg/L, 1 mL/min na vazão de eluição e percolação da amostra e 3 mL de HNO<sub>3</sub> na concentração de 2 mol/L. Os dados obtidos da recuperação versus a massa estão apresentados na Figura 33.

Figura 33: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da massa de BFT



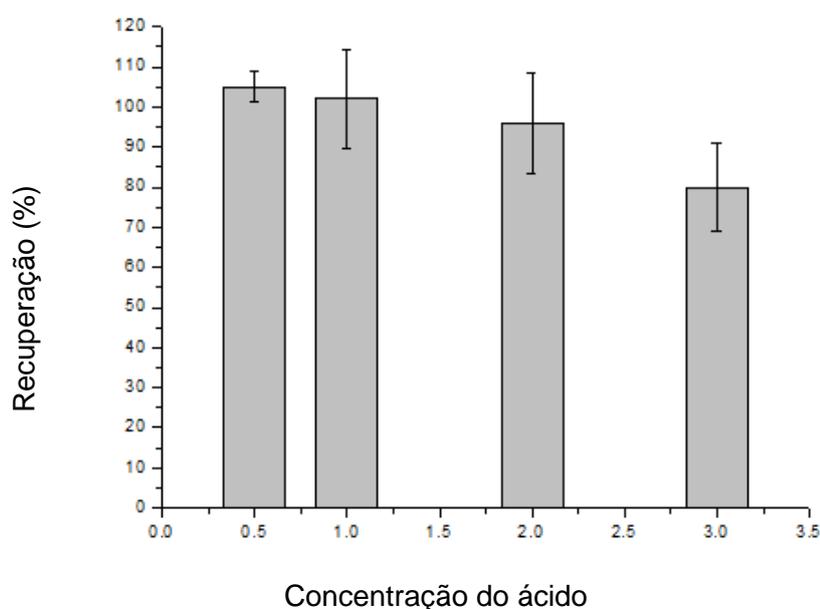
FONTE: Próprio autor

Na Figura 33, observa-se que a menor massa de BFT (10 mg) teve a melhor recuperação. O aumento da massa dificulta a percolação da solução de Cr (III) pela coluna, logo optou-se por trabalhar com 10 mg de BFT que é capaz de recuperar 105 % da espécie metálica Cr (III). A massa otimizada foi aplicada nos outros experimentos.

### 5.3.3 Avaliação da influência da concentração do HNO<sub>3</sub> na recuperação da espécie metálica Cr (III)

O ácido nítrico foi escolhido para eluir a espécie metálica por ser um ácido forte capaz de extrair a maior quantidade de íons adsorvidos no BFT e por não apresentar interferência na quantificação das espécies metálicas pela técnica de FAAS. Como a concentração de HNO<sub>3</sub> pode influenciar na recuperação do analito, estudou-se as concentrações de HNO<sub>3</sub> de 0,5, 1, 2 e 3 mol/L. Os outros parâmetros foram mantidos constantes como: 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III), na concentração de 0,05 mg/L, 1 mL/min na vazão de eluição e percolação da amostra e 3 mL de HNO<sub>3</sub>. Os dados obtidos da recuperação versus a concentração de HNO<sub>3</sub> estão apresentados na Figura 34.

Figura 34: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função da concentração do ácido



FONTE : Próprio autor

Uma concentração alta de eletrólito favorece o deslocamento do equilíbrio entre as espécies metálicas adsorvida no sítio ativo do BFT e os íons hidrônio presente no eluente, sendo que, aumentando a concentração do eluente aumenta a a velocidade da eluição (73).

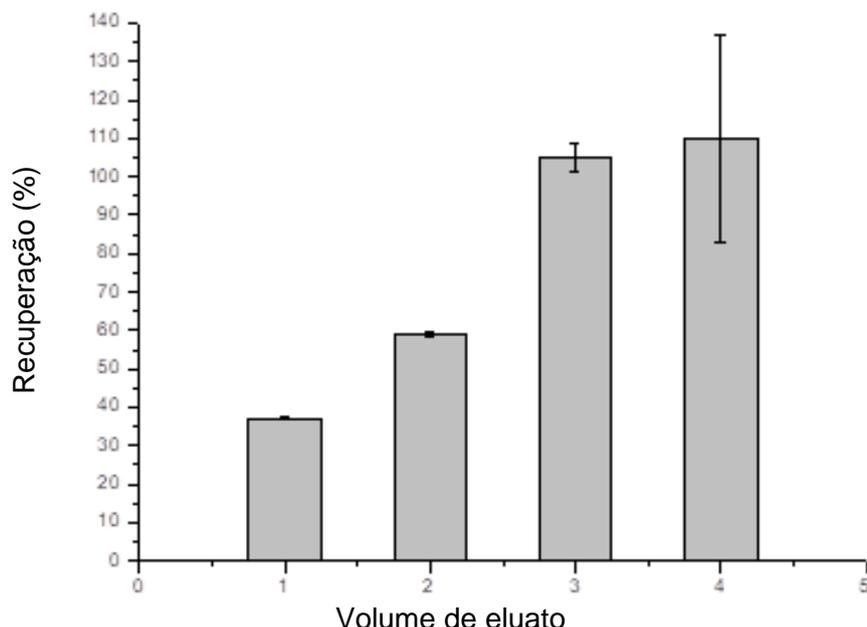
Com base nos dados apresentados na Figura 34, a menor concentração de  $\text{HNO}_3$ , ou seja, 0,5 mol/L produziu a maior recuperação. Uma das hipóteses para a diminuição da recuperação da espécie metálica Cr (III) com concentração de 3 mol/L de  $\text{HNO}_3$  se deve ao material utilizado como sorvente, ou seja, o BFT é material natural que possui composição variada e a utilização de alta concentração de ácido pode eluir tanto a espécie metálica como substâncias presentes no material que interferem na quantificação da espécie metálica.

Com base nos dados experimentais optou-se por trabalhar com a concentração de 0,5 mol/L de  $\text{HNO}_3$  que possui uma recuperação de 100 % da espécie metálica Cr (III).

#### **5.3.4 Avaliação da influência do volume do eluato na recuperação da espécie metálica Cr (III)**

Após determinar a concentração necessária para eluir a espécie metálica, determinou-se o volume necessário para obter a melhor recuperação. Os volumes testados foram 1, 2, 3 e 4 mL de  $\text{HNO}_3$  na concentração de 0,5 mol/L. Os outros parâmetros foram mantidos constantes como: 10 mg de BFT, 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III) na concentração de 0,05 mg/L, 1 mL/min na vazão de eluição e percolação da amostra. Os dados obtidos da recuperação versus o volume de  $\text{HNO}_3$  estão apresentados na Figura 35.

Figura 35: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função do volume de eluato



FONTE : Próprio autor

Na Figura 35, observa-se que o aumento do volume de  $\text{HNO}_3$  aumenta gradativamente a recuperação, sendo que, o volume necessário para recuperar 100 % da espécie metálica é 3 mL. A amostra pré-concentrada em 4 mL teve uma recuperação superior a 100 %, com erro de 23 %, logo optou-se por trabalhar com um volume menor (3 mL) que é suficiente para pré-concentrar 100 % da espécie metálica, e aumenta a vida útil da coluna quando reutilizada.

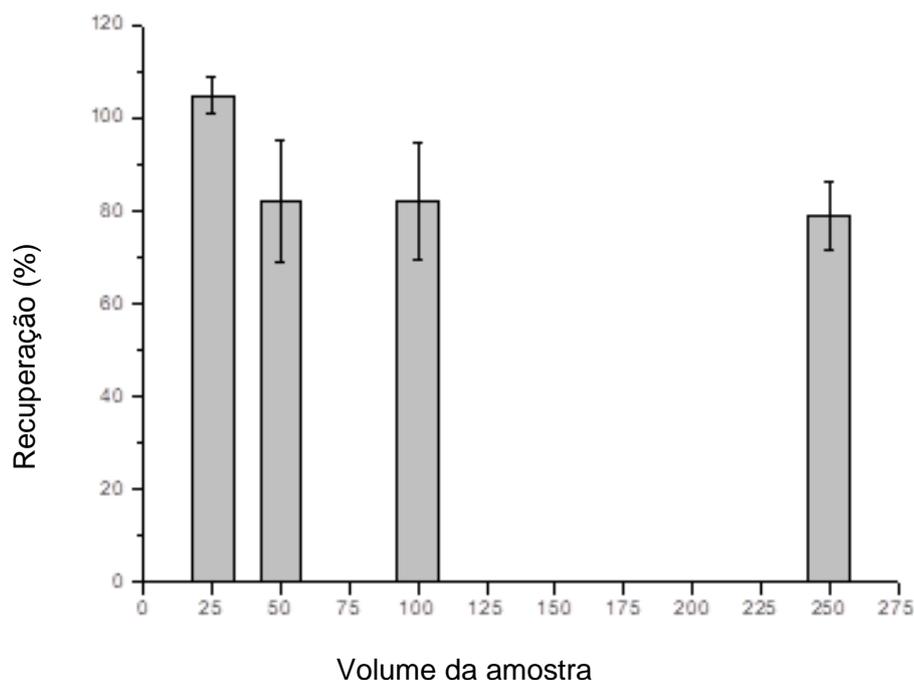
### 5.3.5 Avaliação da influência do volume da amostra na recuperação

As espécies metálicas são encontradas em matriz ambiental em níveis traços e para serem quantificadas pela técnica FAAS é necessário pré-concentrar um volume muito grande de amostra para atingir os limites de detecção e quantificação do equipamento. Geralmente, os elementos traço são encontrados em concentração menor que 100 mg/Kg (100 mg/L) no ambiente (74).

Para avaliar a influência do volume de amostra na pré-concentração em fluxo, manteve a massa da espécie metálica Cr (III) constante (1,25 µg), variando apenas o volume da amostra em: 25, 50, 100 e 250 mL. Os outros parâmetros foram mantidos constante como: 10 mg de

BFT, 1 mL/min na vazão de eluição e percolação da amostra vazão de eluição e percolação e 3 mL de HNO<sub>3</sub> na concentração de 0,5 mol/L. Os dados obtidos da recuperação versus o volume da solução da espécie metálica Cr (III) estão apresentados na Figura 36.

Figura 36: Avaliação da recuperação da espécie metálica em função do volume da amostra



FONTE : Próprio autor

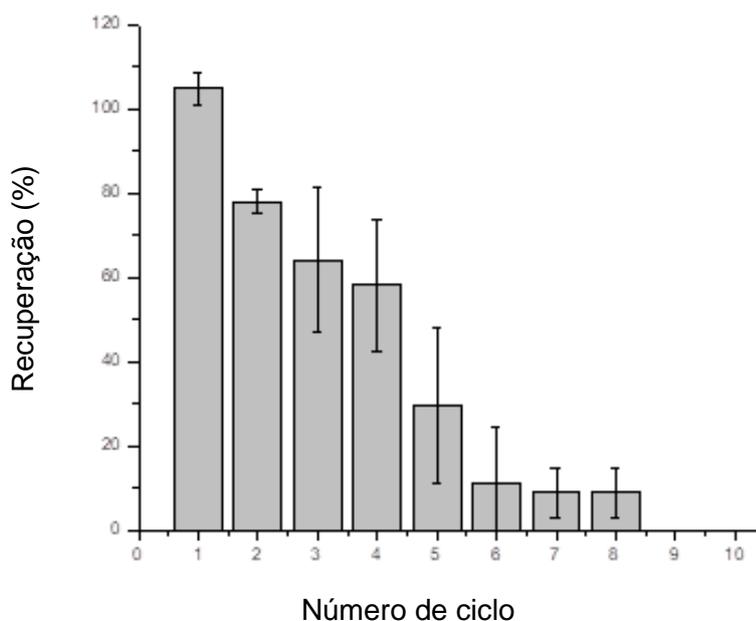
Como observado na Figura 36, a recuperação foi maior em 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III), sendo que, a partir de 50 mL a recuperação manteve constante, logo é possível percolar pela coluna um volume muito grande e ter uma recuperação de até 80 %.

### 5.3.6 Avaliação da reutilização da coluna em ciclos contínuos de adsorção/dessorção

Após a otimização dos parâmetros da pré-concentração em fluxo, avaliou-se a eficiência da reutilização da mesma coluna em 10 ciclos de adsorção/dessorção. Os parâmetros utilizados foram: 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III) na concentração de 0,05 mg/L, vazão de eluição e percolação em 1 mL/min, 10 mg de BFT e 3 mL de HNO<sub>3</sub> na concentração

de 0,5 mol/L. Os dados obtidos no experimento de reciclagem da coluna estão apresentados na Figura 37.

Figura 37: Reutilização da coluna em ciclos contínuos de adsorção/dessorção



FONTE : Próprio autor

De acordo com os resultados apresentados na Figura 37, a coluna empacotada com a amostra de BFT pode ser utilizada apenas uma vez, sendo que a reutilização da coluna diminui a recuperação do analito.

Os experimentos de pré-concentração em fluxo, descritos nos tópicos anteriores estão apresentados na Tabela 14, sendo que, os valores em **negrito** são os valores selecionados para ser utilizados na pré-concentração em fluxo em matriz real.

Tabela 14: Parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração em fluxo

Experimento		[Cr (III)] <sub>média</sub>	Desvio padrão	Recuperação (%)	Fator de enriquecimento
Vazão da amostra (mL/min)	<b>1</b>	<b>0,36</b>	<b>0,01</b>	<b>85,61</b>	<b>7,19</b>
	5	0,37	0,02	87,21	7,33
	7	0,36	0,01	86,04	7,23
	10	0,31	0,03	73,37	6,16
Massa do material (mg)	<b>10</b>	<b>0,37</b>	<b>0,03</b>	<b>105,00</b>	<b>7,45</b>
	25	0,36	0,01	85,61	7,19
	50	0,36	0,01	86,37	7,26
	100	0,30	0,01	72,18	6,06
Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol/L)	<b>0,5</b>	<b>0,44</b>	<b>0,02</b>	<b>105,00</b>	<b>8,82</b>
	1	0,43	0,05	101,81	8,55
	2	0,37	0,02	88,00	7,45
	3	0,33	0,04	80,00	6,71
Volume de HNO <sub>3</sub> (mL)	1	0,47	0,003	37,37	9,34
	2	0,37	0,002	59,34	7,42
	<b>3</b>	<b>0,44</b>	<b>0,02</b>	<b>105,00</b>	<b>8,82</b>
	4	0,34	0,07	110,00	6,87
Volume da amostra de Cr (III) (mL)	<b>25</b>	<b>0,44</b>	<b>0,02</b>	<b>104,99</b>	<b>8,82</b>
	50	0,37	0,06	81,84	7,36
	100	0,37	0,06	82,06	7,39
	250	0,35	0,03	78,77	7,09
Reciclagem da coluna	<b>1</b>	<b>0,44</b>	<b>0,02</b>	<b>104,00</b>	<b>8,82</b>
	2	0,33	0,01	78,00	6,53
	3	0,27	0,07	64,28	5,40
	4	0,24	0,06	58,17	4,89
	5	0,12	0,07	29,71	2,50
	6	0,05	0,05	11,35	0,95
	7 e 8	0,04	0,03	8,37	0,75
	9 e 10	0	0	0	0

FONTE : Próprio autor

### 5.3.7 Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração em fluxo para as espécies metálicas Cu (II), Cd (II) e Zn (II)

Para avaliar a viabilidade do método em pré-concentrar as espécies metálicas Cu (II), Cd (II) e Zn (II) utilizando BFT, utilizou-se os parâmetros otimizados no sistema em fluxo. Os parâmetros definidos nos experimentos anteriores foram: 25 mL da solução da espécie metálica Cr (III) na concentração de 0,05 mg/L, vazão de eluição e percolação em 1 mL/min, 10 mg de BFT e 3 mL de HNO<sub>3</sub> na concentração de 0,5 mol/L. Os dados obtidos nos experimentos para determinar a recuperação das espécies metálicas como o fator de pré-concentração estão apresentados na Tabela 15 .

Tabela 15: Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para as espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II).

Espécie metálica	Concentração média	Desvio padrão	Recuperação (%)	Fator de enriquecimento
Zn (II)	0,50	0,04	118,00	9,98
Cr (III)	0,44	0,02	105,00	8,82
Cu (II)	0,41	0,01	96,50	8,10
Cd (II)	0,33	0,01	78,20	6,56

FONTE : Próprio autor

Na Tabela 15, verifica-se que os parâmetros otimizados para espécie metálica Cr (III) pode ser aplicado na pré-concentração das espécies Cu (II), Zn (II) e Cd (II). Apesar da recuperação do Cd (II) ser apenas 78,2 %, esse pode ser quantificado pela técnica FAAS devido a sua elevada sensibilidade na chama.

### 5.4 Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo em amostras reais

Após a coleta as amostras dos Rios Tietê e Paranapanema, essas foram filtradas com membrana de 0,45 µm para a eliminação dos sólidos suspensos e os sólidos solúveis com partículas maiores que 0,45 µm.

Para quantificar as espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Cr (III) e Zn (II) foram realizados dois experimentos. O primeiro experimento utilizou-se a pré-concentração em fluxo das amostras de água dos Rios Tietê e Paranapanema apenas filtrada com a membrana 0,45 µm com adição e sem adição de padrão e o segundo experimento utilizou-se a fotólise (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para mineralizar a matéria orgânica presente na amostra. Após a mineralização da amostra, essa foi desgazeificada e submetida ao experimento de pré-concentração em fluxo com adição de padrão e sem adição de padrão.

Os parâmetros otimizados para a pré-concentração em fluxo foram: vazão de 1mL/min para a percolação na coluna e eluição, 10 mg de BFT, 0,5 mol/L de HNO<sub>3</sub>, volume do eluato de 3 mL e 50 mL de amostras dos Rios Tietê e Paranapanema. Os dados obtidos dos experimentos de pré-concentração em fluxo em amostras reais do Rio Tietê (RT) e do Rio Paranapanema (RP) com adição de padrão (C<sub>1</sub>), sem adição de padrão (C<sub>2</sub>) e a concentração adicionada (C<sub>3</sub>) do padrão estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Determinação das espécies metálicas em estudo em amostras de água do Rio Tietê (RT) e Paranapanema (RP)

		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	Recuperação
	Amostra	(mg/L)	(µg/L)	(mg/L)	(%)
Zn (II)	RT - Filtrada (0,45 µm)	0,59	100,9	0,42	116,45
	RT - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,49	115,7	0,42	89,12
	RP - Filtrada (0,45 µm)	0,32	13,03	0,42	73,10
	RP - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,55	109,9	0,42	104,79
Cu (II)	RT - Filtrada (0,45 µm)	0,19	4,23	0,42	44,23
	RT - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,34	36,77	0,42	72,20
	RP - Filtrada (0,45 µm)	0,22	5,27	0,42	51,13
	RP - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,26	24,77	0,42	56,00
Cd (II)	RT - Filtrada (0,45 µm)	0,54	0,12	0,42	128,57
	RT - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,26	-----	0,42	61,91
	RP - Filtrada (0,45 µm)	0,48	0,06	0,42	114,29
	RP - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,33	-----	0,42	78,57
Cr (III)	RT - Filtrada (0,45 µm)	-----	-----	0,42	-----
	RT - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-----	-----	0,42	-----
	RP - Filtrada (0,45 µm)	-----	-----	0,42	-----
	RP - (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-----	-----	0,42	-----

Na Tabela 16 observa-se que na coluna C<sub>2</sub> (amostra sem adição de padrão), as amostras da água do Rio Tietê e do Rio Paranapanema para as espécies metálicas Zn (II) e Cu (II) após a mineralização da matéria orgânica as concentrações dessas espécies aumentou significativamente comparado com as amostras apenas filtrada com membrana. As espécies metálicas encontradas na matriz ambiental podem apresentar complexada com a matéria orgânica presente na amostra, após a mineralização da matéria orgânica, esta é removida da matriz.

A determinação da espécie metálica Zn (II) na amostra do Rio Tietê após a mineralização da matéria orgânica apresentou-se um decréscimo de 27,97 % na recuperação e para a amostra do Rio Paranapanema apresentou um aumento de 4,87 % na recuperação.

A determinação da espécie metálica Cu (II) na amostra do Rio Tietê após a mineralização da matéria orgânica apresentou-se um decréscimo de 27,33 % na recuperação e para a amostra do Rio Paranapanema apresentou um aumento de 31,69 % na recuperação.

Apesar do decréscimo apresentado na recuperação da espécie metálica Zn (II) e Cu (II), as amostra sem adição de padrão teve um aumento considerável após a mineralização da amostra.

Nas amostras do Rio Paranapanema e Rio Tietê após a pré-concentração em fluxo não foram determinada a espécie metálica Cd (II) nas amostras sem adição de padrão após a mineralização da amostra, como pode ser observada na coluna C<sub>2</sub>. A recuperação da espécie metálica Cd (II) foi maior na amostra filtrada do que na amostra mineralizada, este evento ocorreu tanto na amostra do Rio Tietê como na amostra do Rio Paranapanema.

Para a espécie metálica Cr (III) não foi possível quantificar a amostra mesmo com a adição de padrão. Neste caso a recuperação foi nula. Para investigar a baixa recuperação proveniente da amostra real, procedeu-se o experimento de pré-concentração em fluxo utilizando a água da torneira do Departamento de Química da Unesp de Botucatu com adição de padrão da espécie metálica Cr (III). A concentração determinada foi 0,28 mg/L e a recuperação foi de 66,7 %, logo a baixa recuperação da espécie metálica Cr (III) é devido a matriz presente na amostra real. Uma das hipóteses para a baixa recuperação da espécie metálica Cr (III) seria a depressão do sinal ocasionado pela presença de ferro, formando cromita (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), que ocorre na atomização a 580 °C. Outra hipótese é a formação de óxido refratário, sendo estável na chama, o que impossibilita a formação de íons livres no estado fundamental, diminuindo o sinal da absorvância. Nesse caso para determinar a espécie metálica Cr (III) utiliza-se uma chama mais quente de óxido nitroso e acetileno (74).

## 6. CONCLUSÃO

Levando em consideração o objetivo deste trabalho em caracterizar o BFT, avaliar a capacidade de adsorção das espécies metálicas Cu (II), Cd (II), Zn (II) e Cr (III) e aplicar o BFT como suporte em SPE, pode-se concluir que o objetivo proposto foi atingido.

A caracterização do BFT por método BET apresentou baixa área superficial característico de materiais não porosos como os materiais lignocelulósicos, porém a adsorção está relacionada as propriedades químicas do material como, as bases de Pearson presentes nos grupos funcionais carbonila, ácido carboxílico, fenol, amina e tiocianato determinados pelas técnicas  $^{13}\text{C}$  RMN, análise elementar de N e S e FT-IR.

Os ensaios de adsorção das espécies em estudo utilizando o BFT apresentaram uma cinética rápida, sendo que, o modelo mais adequado para descrever os dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem, caracterizada pela quimiossorção, que envolve a coordenação de pares de elétrons do adsorvente com o adsorvato. O pH ideal para a adsorção foi de 5,5 próximo ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  que é 6,14 e a capacidade máxima de adsorção para as espécie metálicas foram semelhantes ao encontrado na Literatura. A capacidade máxima de para a espécie metálica Cr (III) foi de 9,46 mg/g, 6,55 mg/g para o Cu (II), 3,01 mg/g para o Zn (II) e 9,56 mg/g para o Cd (II), sendo que o modelo mais adequado para descrever os dados experimentais de adsorção foi o de Langmuir, que descreve a adsorção em monocamada.

A adsorção na presença dos sais NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  apresentou pouca interferência na adsorção para a espécie metálica Cd (II) e Cr (III) e para as espécies metálicas Cu (II) e Zn (II) teve uma maior interferência na adsorção, porém 70 % das espécies metálicas foram adsorvidas, logo o BFT tem potencial para ser aplicado em matriz real.

O método otimizado para a pré-concentração em fluxo utilizando como sorvente o BFT na SPE em água ultrapura teve uma recuperação de 118 % para a espécie metálica Zn (II), 105 % para a espécie metálica Cr (III), 97 % para a espécie metálica Cu (II) e 78 % para a espécie metálica Cd (II).

A aplicação do método proposto em amostra reais para a determinação das espécies metálicas Cu (II), Cd (II) e Zn (II) foram satisfatória, tendo uma recuperação entre 116 a 73 % para o Zn (II), de 56 a 44 % para o Cu (II) e 129 a 62 % para o Cd (II), conclui-se que o BFT pode ser utilizado como sorvente em SPE na pré-concentração de amostras reais.

Para a espécie metálica Cr (III), a recuperação após a pré-concentração não foi satisfatória em amostras reais. Uma das hipóteses para a baixa recuperação do cromo é a depressão do sinal analítico para FAAS em presença do ferro e a formação de óxido refratário,

sendo estável na chama e isso impossibilita a formação de íons livres no estado fundamental, diminuindo o sinal da absorbância.

Pelos dados obtidos no experimento em batelada e em fluxo pode-se concluir que BFT possui grande potencial para utilizar como biossorvente, devido ao baixo custo do BFT, a facilidade em obter o BFT e a capacidade de adsorver metais.

## REFERÊNCIAS

- 1 BRASIL. Cuidando das Águas - Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Revista Ambiente e Água , 2ª ed., 153 p., 2013.
- 2 WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: **A review. Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, 2008.
- 3 ABRAHAM, J; DOWLING, K; FLORENTINE, S. Risk of post-fire metal mobilization into surface water resources: **A review. Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 1740–1755, 2017.
- 4 MURANAKA, C.T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado ( poa ) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese de Doutorado, Escola Politécnica USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.
- 5 SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - **A review. Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017–6027, 2008.
- 6 BRUM, S. S; BIANCHI, M. L; SILVA, V. L; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. S.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. Quimica Nova, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.
- 7...RODRIGUES, F.S.C. (2014). Análise da composição da *Typha domingensis* e quantificação de glicose gerada a partir de hidrólise ácida. Dissertação de mestrado, UFSCAR, Sorocaba, SP, Brasil, 2014.
- 8 MATTA, J. C.; TAVARES, S. R. L; MAHLER, C.. Fitorremediação : o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. Rio de Janeiro: Revista Oficina de Textos, 176 p., 2007.
- 9....CARLETTO, J.S.. Uso de extração em fase sólida para determinação de metais em amostras aquosas através de espectrometria atômica em chama. Estágio supervisionado, UFSC, Florianópolis, SC. Brasil, 2006.
- 10 JARDIM, I.C.S.F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. Scientia Chromatographica, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.
- 11 Queiroz, S.C.N.; Collins, C.H.; et al. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. Quimica Nova, v. 24, n. 1, p. 68–76, 2001.
- 12..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, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

13....WONDRACEK, P.H.M. Síntese e aplicação de sílica modificada na adsorção de Cu(II), Cd(II) e As(V) em meio aquoso: Pré-concentração em amostras de águas naturais. Tese de Doutorado, UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 2017

14 Loja virtual Analítica - Instrumentos e consumíveis para cromatografia. Disponível em: <https://loja.analiticaweb.com.br/default.asp>. Acesso em: 23 de janeiro de 2018,

15 RUSSEL, J.B. Química Geral. 1ª ed. São Paulo: Person, 2000.

16...Santos, I.D. Holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal. Dissertação de mestrado, UNB, Brasília, DF, Brasil, 2008

17 DONATE, M.P. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, p. 101–117, 2014.

18.....SOUZA, M.S. Metabolismo de lignina em quatro genótipos de cana-de-açúcar cultivados em campo. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2015.

19 SOUZA JÚNIOR, A. A.; FREITAS, S. S.; PETACCI, F. Avaliação de taboa (*typha angustifolia* L.) como adsorvente natural para remoção de corantes orgânicos de meio aquoso. v. 1, 2006.

20....MENDES, F.. Estudo da *Typha angustifolia* como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam de meio aquoso. Dissertação de mestrado, UFG, Catalão, GO, Brasil, 2016

21 LIU, W. J.; ZENG, F. X.; JIANG, H.; ZHANG, X.S. Adsorption of lead (Pb) from aqueous solution with *Typha angustifolia* biomass modified by SOCl<sub>2</sub> activated EDTA. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, n. 1, p. 21–28, 2011.

22....Programa de biodiversidade. Disponível em: . <http://www.ufscar.br/~probio>. Acesso em: 8 de agosto de 2018.

23 HARPER, H. A ; RODWELL, V. W.; MAYES, R.A. Manual de Química Fisiológica. 5ª ed. São Paulo: Atheneu, 1982.

24....BBRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 1991.

25 ..MARCANTONIO, A. S... Toxicidade do sulfato de cobre e do sulfato de zinco para rã-touro, rana catesbeiana shaw, 1802 : toxicidade aguda e crônica e parâmetros hematológicos.

Tese de Doutorado, UNESP, Jaboticabal, SP, Brasil, 2005.

26 BERTOLO, R. A.; NOBUO, L.; MARCOLAN, O. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geologia USP*, v. 9, n. June 2009, p. 47–62, 2009.

27 SCHWANTES, D. Teores de metais em cursos hídricos de Toledo - PR. *Ciências ambientais*, v. 11, p. 53–70, 2017.

28 BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho. Brasília, DF: 2011.

29...ALVES, V.N. . Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn ( II ) em matrizes alcoólicas, Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia, MG, Brasil, 2010.

30...MOREIRA, D.R. . Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Dissertação de Mestrado, PUC, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.

31...AUGE, Hidróxido de cobre - Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento -MAPA -. nº 18008. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/> Acesso em 20 de junho de 2018.:

32...BUENO, M.Y.B. . Remoção de Pb , Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção / Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus*. Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007

33 SANTOS, L. C. A.; PACHECO, G. A.; FERREIRA, S.; KAMINAGAKURA, V.M. Avaliação teórica da influência do pH na especiação das espécies metálicas cádmio e mercúrio em solução aquosa. 3º Simpósio de Pós-Graduação de IFSULDEMINAS, p. 6–9, 2014.

34 SOUZA, J. V. T.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33, n. 1, p. 3–16, 2012.

35...OLIVEIRA, R. F. Estudo de adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Dissertação de Mestrado, UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.

36...ALMEIDA, D.F. Aplicação do Modelo do Ligante Biótico – BLM – para a predição da biodisponibilidade de zinco nas águas do Rio São Francisco. UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007

37 ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; GIMENES, M. L.; BARROS, M.A.S.D. Adsorção de Ni(II) e Zn(II) em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. *Cerâmica*, v.

59, p. 382–388, 2013.

38 NASCIMENTO, R. F. ; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1ª ed. Imprensa Universitária, Fortaleza. 2014.

39 BONIOLO, R.M. Biossorção de urânio nas cascas de banana. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2008

40...KUROKI, V. . Desenvolvimento e aplicação de Bentonita modificada com La (III) para retenção de fosfato em meio aquoso. Dissertação de Mestrado, UFABC, Santo André- SP, Brasil, 2013.

41 PORCINO, O.K.K.. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2009.

42 NASCIMENTO, R. F. ; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1ª ed. Imprensa Universitária, Fortaleza. 2014.

43.....GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N; SMITH, D. (1960). A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 846, 3973–3993.

44....OLIVEIRA, S.P.D. Remoção Do Corante Azul Reativo 5G Utilizando O Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ Sd-2.Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil, 2013

45....ZUIM, D.R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação de Mestrado. UFPR. Curitiba. PR. Brasil. 2010.

46 PAN, J.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 25, n. 10, p. 1957–1965, 2013.

47 PATILHA, E.; HERALDY, E.; HIDAYAT, M. The langmuir isotherm adsorption equation : The monolayer approach. 10th Joint Conference on Chemistry: Materials Science and Engineering, v. 107, p. 1–9, 2016.

48 CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química.1ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnico Científicos, 1995.

49 HO, Y. S; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Institution of Chemical Engineers*, v. 76, p. 332–340, 1998.

50 HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.

Scientometrics, v. 59, p. 171–177, 2004.

51 HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3–4, p. 225–243, 2001.

52 FREITAS, C.T. Avaliação da capacidade de adsorção de diferentes carvões derivados de moringa oleifera na remoção de microcistinas de águas contaminadas. Dissertação de Mestrado. UFOP. Ouro Preto, MG, Brasil. 2009.

53 SING, K. S. W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry - IUPAC*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

54 LOWELL, S.; SHIELDS, E.J. *Powder Surface Area and Porosity*. New York: 1991.

55 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.

56 EMBRAPA. Métodos de Análises de Tecidos Vegetais Utilizados na Embrapa Solos. Circular Técnica Nº 6 - Manual de Solos, p. 41, 2000.

57 SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação de Mestrado. UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil. 2008.

58 CASTRO, G. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, A.C.. Cassava use for environmental purpose: Removal of metal species from water. In: *Cassava, production, nutritional properties and health effects*. New York: 2014, p. 139–159.

59 GIANETI, T.M.R. Avaliação de técnicas de decomposição enzimática e fotólise oxidativa no preparo de mel para análise por espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio com acoplamento indutivo. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas. SP. Brasil. 2009.

60 GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 325, p. 111–133, 1996.

61 VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, p. 4017–4029, 2007.

62 SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328–1341, 2016.

63 SILVA, R.; HARAGUCHI, K. S.; MUNIZ, C. E.; RUBIRA, F.A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, p. 661–671, 2009.

- 64 COSTA, P.; FERREIRA, V.; PIERRE, E.; VASCONCELLOS, M.. Ácidos e Bases em Química Orgânica. Porto Alegre: 2005.
- 65 JORGETTO, A. O.; SILVA, A.C.P.; WONDRACEK, M. H.P.; SILVA, R. I.V.; VELINI, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G.R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. *Applied Surface Science*, v. 345, p. 81–89, 2015.
- 66 GEORGIN, J. Preparação de carvão ativado a partir de casca de amendoim para uso como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas. Dissertação de Mestrado. UFSM. Santa Maria. RS. Brasil. 2016.
- 67 MOHAN, D.; PITTMAN, C.U. Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents — A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 1–53, 2007.
- 68 Vieira, L.. Aplicação de macrófitas como biossorventes no tratamento de rejeitos. Dissertação de Mestrado. USP. São Paulo. SP. Brasil. 2016.
- 69 SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico*, v. 27, n. 1, p. 65–78, 2007.
- 70 ALVES, O.C.O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola. Tese de Doutorado. UFMG. Belo Horizonte. Minas Gerais. Brasil. 2012.
- 71 OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1073–1081, 2008.
- 72 ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A. A.; SAYED, F.A.; ALMEDOLAB, A.; ABOELGHAIT, K.M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 6, p. 176–183, 2016.
- 73 MALTEZ, H.F. Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama. Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis. SC. Brasil. 2003.
- 74 PENHA, G.J. Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Dissertação de Mestrado. UFLA. Lavras. MG. Brasil. 2017.

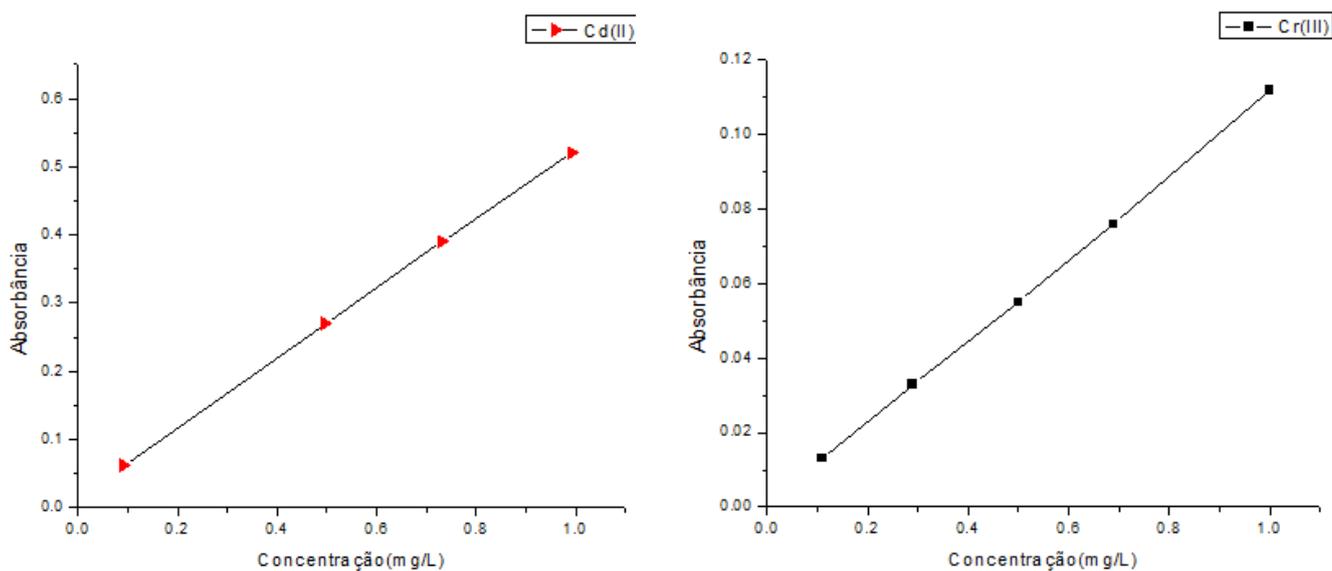
## ANEXO

Tabela 17: Parâmetros determinados pela técnica de FAAS

Espécie metálica	Equação linear	R <sup>2</sup>	LD 10 <sup>-3</sup> mg/L	LQ 10 <sup>-3</sup> mg/L
Cu (II)	Abs = 0,161[Cu] + 0,001	0,996	1,87	8,35
Cd (II)	Abs = 0,518[Cd] + 0,013	0,999	0,58	1,93
Cr (III)	Abs = 0,109[Cr] + 0,001	0,999	2,74	9,14
Zn (II)	Abs = 0,512[Zn] + 0,050	0,999	0,59	1,95

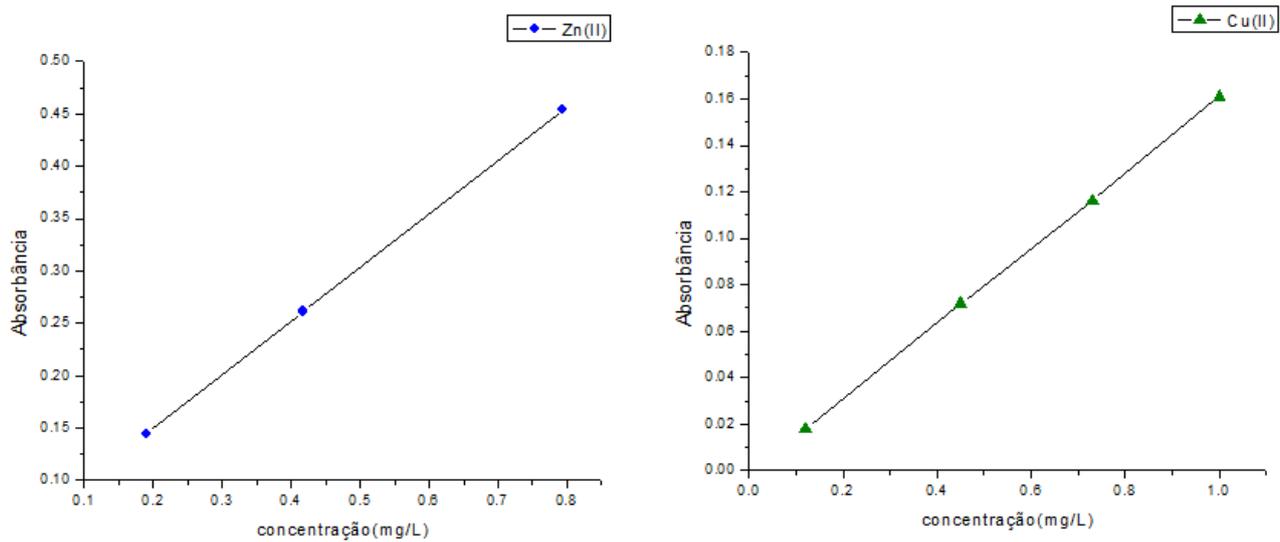
FONTE: Próprio autor

Figura 38 : Curva analítica da espécie metálica Cd (II), a esquerda e Cr (III), a direita.



FONTE : Próprio autor

Figura 39: Curva analítica da espécie metálica Zn (II), a esquerda e Cu (II), a direita.



FONTE : Próprio autor