

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Pedro Lino Jone Coutinho

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE Al^{3+} EM MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM
CASCA DE ARROZ *IN NATURA* E CASCAS MODIFICADAS QUIMICAMENTE**

Juiz de Fora

2015

Pedro Lino Jone Coutinho

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE Al^{3+} EM MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM
CASCA DE ARROZ *IN NATURA* E CASCAS MODIFICADAS QUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Analítica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa

Juiz de Fora

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Coutinho, Pedro Lino Jone.

Avaliação da remoção de Al³⁺ em meio aquoso por adsorção em casca de arroz in natura e cascas modificadas quimicamente / Pedro Lino Jone Coutinho. -- 2015.

84 p.

Orientador: Marccone Augusto Leal de Oliveira

Coorientador: Rafael Arromba de Sousa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Alumínio. 2. Casca de arroz. 3. Planejamento de Experimento Box-Behnken. I. Oliveira, Marccone Augusto Leal de, orient. II. Sousa, Rafael Arromba de, coorient. III. Título.

Pedro Lino Jone Coutinho

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE Al^{3+} EM MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM
CASCA DE ARROZ *IN NATURA* E CASCAS MODIFICADAS QUIMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Analítica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração Química Analítica.

Aprovado em 22 de Maio de 2015

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira – Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa – Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Júlio Cesar José da Silva – Titular
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Patrícia Benedini Martelli – Titular
Universidade Federal de São João del Rei

Dedico esta dissertação aos meus pais, Carlota Jó e Lino Jone Coutinho (in memoriam). Aos meus irmãos, pelo incentivo, apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde, força e perseverança na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira, pela orientação, por ter acreditado no meu em mim diante do meu desfasamento a quando da minha entrada no grupo, pela paciência, confiança, amizade, e por todo conhecimento transmitido ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa, pela coorientação, por ter sido uma peça fundamentalíssima na efetivação do trabalho, pela sua dedicação, paciência, perfeccionismo e acima de tudo por ser tão atencioso até aos mais minúsculos detalhes. Pelos materiais bibliográficos oferecidos e emprestados, e por todo conhecimento transmitido ao longo do trabalho.

Aos Prof. Dr. Júlio César José Silva e Prof. Dr. Renato Camargo Matos, pelo conhecimento compartilhado, principalmente as ideias importantíssimas sugeridas durante a qualificação.

À Prof^a Dr^a Morgana Suszek Gonçalves da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão (UTFPR-CM), pelos esclarecimentos das dúvidas relativos ao estudo de isotermas de adsorção, pela tamanha gentileza em cooperar e principalmente pela disponibilização das planilhas que ajudaram na construção das isotermas.

A todos os demais Professores e funcionários do Departamento de Química da UFJF, a Coordenação de Pós-graduação em Química, outrora coordenado pelo Professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, a quem endereço um especial agradecimento por ter me aceite no programa e também pelos demais apoios prestados a minha pessoa.

Às secretárias da Pós-Graduação em Química, Simone e Maristela Meller, por todo apoio prestado de caráter burocrático, a exemplo do trâmite da papelada de renovação do visto e demais outros assuntos e pelo profissionalismo.

Aos camaradas do Grupo de Química Analítica e Quimiometria (GQAQ), nomeadamente Brenda, Carina, Daianna, Fabiana, Fernando, Isaura, Naira, Lucas, Patrícia Lopes, Patrícia Castro, Renata Sato, Renata Castro, Rafael, Sandro, Thalles e Thiago Mendes, pelo todo tipo apoio prestado por cada um de vocês! O GQAQ foi e sempre será uma família que queira

onde quer que eu esteja jamais esquecerei, pelo tudo que vivi e aprendi no grupo! Desde a transformação do meu pensamento, passando a olhar as coisas numa perspectiva analiticamente crítica, pelas amizades, pelos momentos de descontração (“piadas e risadas”) vividos nas horas vagas, confraternizações, reuniões, etc.

À Aparecida Mimura, pela parceria e todo apoio prestado, desde o treinamento no equipamento de AAS, pelas ideias partilhadas, na execução deste trabalho e sobre tudo pela amizade.

Aos amigos, Betinho, Gilson, Mathias, Balbino, Rafael Carvalhães, Willian Novato, Wiliam Caneschi, Débora, Jemima, Valéria e aos demais, pela amizade, pelos momentos partilhados e demais forma de apoio!

A todos que de alguma maneira contribuíram de diferentes formas para a realização deste trabalho, agradeço do fundo meu coração.

Ao Governo de Moçambique, particularmente ao Ministério de Ciência e Tecnologia de Moçambique (MCT-Mz), pela bolsa concedida.

*“Mesmo desacreditado e ignorado por todos,
não posso desistir, pois para mim, vencer é
nunca desistir.”*

Albert Einstein

RESUMO

Atualmente, um dos mais graves problemas relacionado com a poluição ambiental é a contaminação da água, principalmente, devido ao descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de Al^{3+} em meio aquoso por adsorção em casca de arroz *in natura* e cascas de arroz modificadas quimicamente. Para tal foram realizados experimentos em escala laboratorial e em batelada verificando-se a remoção da concentração de alumínio quando em contato com o biossorvente até atingir-se o tempo de equilíbrio. Foram utilizados três tipos de biossorventes: casca de arroz *in natura* (CN) e cascas modificadas quimicamente com solução ácida (CTA) e solução básica (CTB), a fim de avaliar qual delas proporciona a melhor adsorção do alumínio solúvel. Foram realizados três planejamentos estatísticos de experimento fatoriais 3^3 Box-Behnken para a otimização das condições de modo a encontrar a melhor resposta para a adsorção do alumínio em sistema de batelada. As condições ótimas encontradas através do planejamento para CTB, que teve melhor resposta de adsorção do metal, com uma recuperação de 97,60 % foram: (X_1) massa 0,1500 g; (X_2) volume 7,5 mL e (X_3) tempo de contato solução de alumínio e o biossorvente de 5 horas. Durante a execução do planejamento de experimento fatorial 3^3 Box-Behnken foi mantido em comum o pH 5,0 e a concentração do Al^{3+} em $30,0 \text{ mg L}^{-1}$. A técnica analítica utilizada para quantificação do metal na solução após a adsorção foi à espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Encontradas as condições ótimas prosseguiu-se com os demais estudos, a exemplo do estudo de efeito de pH considerando a faixa de 4,0 a 6,0 e estudos de isotermas de adsorção adotando os modelos de Langmuir e Freundlich. O melhor pH para adsorção do Al^{3+} foi 5,0 sendo que acima deste valor ocorrem perdas por precipitação em forma de hidróxido. Essas perdas devem ser levadas em consideração durante os cálculos após a sua adsorção. O modelo de Langmuir, foi o que teve valores de coeficientes de determinação (R^2) altos e relativamente próximo de 1, apresentando desse modo o devido ajuste das isotermas linearizadas, comparativamente ao modelo de Freundlich que apresentou coeficientes de determinação inferiores. Desse modo o biossorvente usado neste trabalho mostrou-se eficiente na remoção do alumínio, tanto na forma modificada CTB assim como na forma CN, em detrimento da forma modificada CTA que apresentou sempre baixas capacidades adsorptivas de Al^{3+} , nas condições estabelecidas e consideradas ótimas neste trabalho.

Palavras-chave: Alumínio. Casca de arroz. Planejamento de Experimento Box-Behnken.

ABSTRACT

Nowadays, one of the most serious problems related to environmental pollution is the contamination of water, mainly, through improper discard of industrial and agricultural waste. Thus, the main objective of the present study is to evaluate the removal of Al^{3+} in aqueous environment by adsorption on raw rice husk and chemically modified rice husks. For this purpose experiments were performed on a laboratory scale batch and was seen that actually occur a removing of aluminum concentration when it is in contact with the biosorbent until to be achieved an balance adsorption time. Three types of biosorbents were used: raw rice husk (R-RH), and chemically modified rice husk with an acid (CM-RHA) and basic solution (CM-RHB) in order to evaluate which one has the best adsorption of soluble aluminum. Three statistical 3^3 Box-Behnken experiment designs were performed to optimize the conditions in order to find the best answer for aluminum adsorption in batch system. The optimum conditions found for CM-RHB, which had better metal adsorption response, with a recovery about 97.60% were: (X_1) mass 0.1500 g; (X_2) volume 7.5 mL and (X_3) contact time between the aluminum solution and biosorbent which is about 5 hours. During the execution of factorial experiment design 3^3 Box-Behnken was kept in common, the value of pH (pH ~ 5) and the concentration of Al^{3+} 30,0 mg L⁻¹. The flame atomic absorption spectrometric (FAAS), was used to quantify the metal in solution after its adsorption. Found the optimal conditions, were carried on other studies, such as the study of effect pH where was considered the range of 4,0 to 6,0 as well the study of adsorption isotherms adopting the models of Langmuir and Freundlich. The best pH for adsorption of Al^{3+} was 5,0 and above this value there are losses by precipitation in form of hydroxide. These losses should be taken into account during the calculations after its adsorption. The Langmuir model was the one which showed high determination coefficient values (R^2) and relatively close to 1, thereby presenting the best fit of the linearized isotherms compared to Freundlich model which showed lower determination coefficient values. Thus the biosorbent used in this work was efficient in aluminum removal, either in CM-RHB form and R-RH form rather than CM-RHA form that always showed low adsorption capacity of Al^{3+} under the conditions established and considered optimum in this work.

Keywords: Aluminium. Rice Husk. Box-Behnken Experiment design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo hidrológico da água	21
Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção	29
Figura 3 - Isotermas de adsorção classificadas segundo a inclinação da curva	30
Figura 4 - Fluxograma ilustrativo do preparo da casca de arroz como biossorvente	40
Figura 5 - Espectro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da CN, CTA e CTB	46
Figura 6 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CN	49
Figura 7 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CTA	51
Figura 8 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CTB	53
Figura 9 - Estudo de pH na adsorção de Al^{3+} por CN, CTA e CTB. Condições: Conc. de Al^{3+} 30,0 mg L ⁻¹ , Massa de adsorvente 0,1500g (tamanho da partícula \geq 500 μ m), Volume da solução de Al^{3+} 7,5 mL; Tempo de contato 5 horas	55
Figura 10 - Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} pela CN	57
Figura 11 - Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} pela CTA.....	58
Figura 12 - Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} pela CTB.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites estabelecidos da concentração do Al^{3+} em água potável	22
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos convencionais empregados no tratamento de efluentes	24
Tabela 3 - Valores limites de R_L para avaliação do processo de adsorção.....	32
Tabela 4 - Níveis codificados das variáveis independentes estudados no planejamento fatorial 3^3 Box-Behnken.....	42
Tabela 5 - Matriz do planejamento de experimento fatorial 3^3 Box-Behnken.....	43
Tabela 7 - Matriz codificada e respostas obtidas com planejamento fatorial 3^3 Box-Behnken	47
Tabela 8 - Coeficientes do modelo da CN.....	48
Tabela 9 - Análise da variância (ANOVA) da CN	48
Tabela 10 - Coeficientes do modelo da CTA.	50
Tabela 11 - Análise da variância (ANOVA) da CTA	50
Tabela 12 - Coeficientes do modelo da CTB	52
Tabela 13 - Análise da variância (ANOVA) da CTB.....	52
Tabela 14 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para adsorção do Al^{3+} por CN e por cascas modificadas quimicamente CTA e CTB.	57
Tabela 15 – Faixa de concentração do Al^{3+} (Concentração inicial) considerada no estudo de isotermas de adsorção e respostas obtidas para CN, CTA e CTB.....	59

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Expressão usada para calcular a concentração do analito adsorvido no adsorvente.....	28
Equação 2 - Expressão usada para calcular os parâmetros da isoterma de Langmuir no processo de adsorção.....	31
Equação 3 - Expressão usada para calcular os parâmetros da isoterma de Langmuir no processo de adsorção expressa na forma linearizada.....	32
Equação 4 - Expressão usada para calcular o fator de separação ou parâmetro da constante de equilíbrio adimensional das isotermas de adsorção num processo de adsorção.....	32
Equação 5 - Expressão usada para calcular os parâmetros da isoterma de Freundlich no processo de adsorção.....	33
Equação 6 - Expressão usada para calcular os parâmetros da isoterma de Freundlich no processo de adsorção expressa na forma linearizada.....	33
Equação 7 - Expressão usada para calcular os parâmetros da isoterma de Langmuir no processo de adsorção expressa na forma linearizada.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

G. L	Grau de liberdade
Fcrít.	F crítico
Ftab.	F tabelado
Tpir.	Temperatura de pirólise
Tat.	Temperatura de atomização
HCL	Lâmpada de catodo oco, do inglês, <i>Hollow Cathode Lamp</i>
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo, do inglês, <i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
R_L	Constante de equilíbrio adimensional (fator de separação)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
K_f	Constante de Freundlich (relaciona a capacidade de adsorção e número de sítios de adsorção)
VMP	Valor máximo permitido
UE	União Europeia
OMS / WHO	Organização Mundial de Saúde, do inglês, World Health Organization
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, do inglês, <i>The United States Environmental Protection Agency</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
MS	Ministério de Saúde do Brasil
MISAU	Ministério de Saúde de Moçambique
CN / R-RH	Casca <i>in natura</i> , do inglês, <i>Raw Rice Husk</i>
CTA / CM-RHA	Casca tratada com solução ácida, do inglês, <i>Chemically modified rice husk with acidic solution</i>
CTB / CM-RHB	Casca tratada com solução básica, do inglês, <i>Chemically modified rice husk with basic solution</i>
RSM	Metodologia de superfície de resposta, do inglês, <i>Response Surface Methodology</i>
NEEM	Núcleo de Estrutura e Espectroscopia Molecular
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier, do

	inglês <i>Fourier transform Infrared Spectrometry</i>
SEM / MEV	Microscopia de varredura eletrônica, do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i>
AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês <i>Eletrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora

LISTA DE SÍMBOLOS

m	Massa de adsorvente
t	Tempo de contato entre o íon metálico e o adsorvente
v	Volume da solução contendo o íon metálico
q_e	Quantidade de analito adsorvido no equilíbrio
C_o	Concentração inicial do analito
C_e	Concentração do analito na solução no equilíbrio
$1/n$	Constante de Freundlich (relaciona a intensidade do processo de adsorção)
b	Capacidade máxima de adsorção
A	Absorbância
ϵ	Absortividade molar
b	Caminho óptico percorrido pela radiação
c	Concentração do analito na solução amostra
I_o	Intensidade da radiação monocromática que incide na amostra
I	Intensidade da radiação que emerge da amostra
x/m	Quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente
μ ou I	Força iônica
R^2	Coefficiente de determinação
$R^2_{Máx}$	Coefficiente de determinação máximo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 A ÁGUA E SUA IMPORTÂNCIA PARA A PRESERVAÇÃO DA VIDA NO PLANETA	20
1.2 ALUMÍNIO	21
1.3 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES.....	23
1.4 BIOSORÇÃO.....	25
1.4.1 Conceito e aspectos gerais.....	25
1.4.2 A casca de arroz como biosorvente de baixo custo para a remoção de metais	26
1.5 SORÇÃO VERSUS ADSORÇÃO.....	27
1.5.1 Conceitos e aspectos gerais	27
1.5.2 Ensaio de adsorção em batelada.....	28
1.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
1.6.1 Isoterma de Langmuir	31
1.6.2 Isoterma de Freundlich.....	33
1.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO ALUMÍNIO EM MATRIZES AQUOSAS	33
1.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL	35
1.9 JUSTIFICATIVA	36
2. OBJETIVOS	37

2.1 OBJETIVO GERAL.....	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3. PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	38
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	38
3.3 PROCEDÊNCIA DO BIOSSORVENTE (CASCA DE ARROZ)	39
3.4 PREPARO DO BIOSSORVENTE	39
3.5 CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSSORVENTE	41
3.5.1 Análise por infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	41
3.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 3 ³ BOX-BEHNKEN.....	41
3.7 EFEITO DO pH NA A ADSORÇÃO DO Al ³⁺ PELO BIOSSORVENTE	43
3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSSORVENTE	45
4.1.1 Análise por infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	45
4.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 3 ³ BOX-BEHNKEN COM TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL	46
4.3. EFEITO DO pH NA A ADSORÇÃO DO Al ³⁺ PELO BIOSSORVENTE	53
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	55
5. CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

APÊNDICE A – Protocolo para quantificação do Al³⁺ em meio aquoso partindo da sua adsorção em cascas de arroz.....	70
APÊNDICE B – “Análise e determinação simultânea de nitrato e nitrito amostras de água de abastecimento e de mina por Eletroforese Capilar”	71
1. INTRODUÇÃO	71
1.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE E DETERMINAÇÃO NITRATO E NITRITO	72
1.2 ELETROFORESE CAPILAR.....	72
1.2.1 Conceito e aspectos gerais.....	72
1.2 JUSTIFICATIVA	74
2. OBJETIVOS	74
2.1. OBJETIVO GERAL.....	74
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	75
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	75
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	75
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	75
3.3 AMOSTRAGEM.....	76
3.4 ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DE NITRATO E NITRITO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR CE.....	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DE NITRATO E NITRITO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR CE.....	77

5. CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos mais graves problemas, relacionado à poluição ambiental é a contaminação da água, muita das vezes, por descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas (KAZI *et al.*, 2009). Dentre os poluentes encontrados nestes resíduos destacam-se os metais. Os metais geralmente estão presentes em meio aquático em menores quantidades, podendo ser despejados em quantidades significativas por atividades industriais, agrícolas e de mineração. Por outro lado, a introdução de metais nos sistemas aquáticos ocorre, naturalmente, através de processos geoquímicos e a contribuição significativa atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (YABE & OLIVEIRA, 1998).

Os metais na forma de íons dissolvidos em água, dependendo do nível de concentração a que se encontram se afiguram como extremamente nocivos ao ambiente, se tornando desse modo uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental (DEVECCHI *et al.*, 2006; MIMURA *et al.*, 2010). Quando a concentração excede os limites estabelecidos, estes podem causar danos à saúde dos seres vivos dependendo da quantidade ingerida, devido à sua toxicidade e efeito carcinogênico (DEVECCHI *et al.*, 2006).

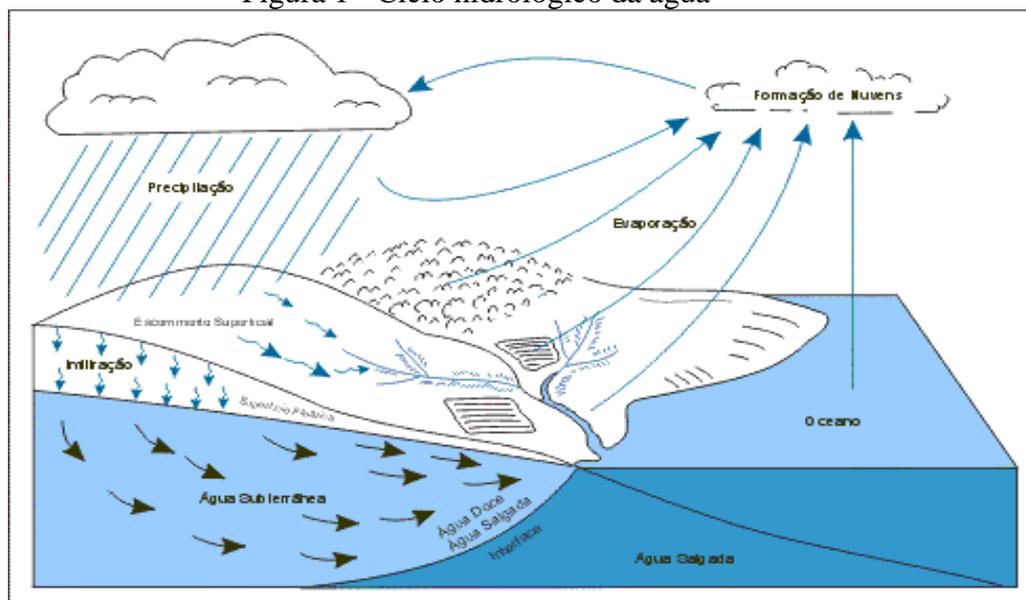
Existem vários métodos para a remoção de íons metálicos tóxicos em meio aquosos tais como: osmose reversa, troca iônica, precipitação química, eletrodialise, floculação-coagulação, adsorção usando o carvão ativado, dentre outros. Porém, estas técnicas além de possuírem alto custo, não possibilitam a remoção completa do metal, exigem um alto uso de reagente e energia e geram resíduos (lodos) tóxicos (KRISHNANI *et al.*, 2008). Assim sendo, torna-se de crucial importância a utilização de processos que diminuam a concentração de metais nos efluentes industriais, sem que encareçam demasiadamente o processo produtivo e que sejam ambientalmente passivos minimizando os danos aos seres vivos (ADAM *et al.*, 2012). Recentemente, vários estudos têm sido dedicados à remoção de metais em efluentes, concentrando-se principalmente no desenvolvimento de processos eficientes e economicamente viáveis, como os processos de biossorção (AZIZ *et al.*, 2009). É neste contexto que no presente trabalho, usou-se a casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente para a remoção de alumínio em meio aquoso.

1.1 A água e sua importância para a preservação da vida no planeta

A água é um dos principais recursos naturais do planeta e essencial para a vida na Terra. Todos os seres vivos necessitam de um suprimento de água, pois é em meio aquoso onde ocorre uma grande variedade de reações bioquímicas. A água tem a importância ainda nas diversas atividades do cotidiano. Na economia, ela é útil na produção industrial, na agricultura, pecuária e na produção de energia elétrica (BAIRD, 2002). A superfície terrestre é composta por 70% de água e, deste total, apenas 3% correspondem às águas doces, enquanto os 97% restantes são de água salgada, consideradas impróprias para o consumo humano e para a maioria dos usos agrícolas (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2004).

Por outro lado, a qualidade da água constitui um fator principal no controle da saúde nos homens e nos animais. Nas águas superficiais, a qualidade é muitas vezes determinada por processos naturais (intemperismo e erosão do solo) e pela ação antropogênica (descarga de águas residuais urbanas e industriais) (KAZI *et al.*, 2009). No entanto, em países em vias de desenvolvimento, constata-se a poluição das águas superficiais, como reflexo do crescimento econômico desordenado associado à exploração dos recursos naturais (KAZI *et al.*, 2009). No entanto, embora a água seja um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico como elucidado na Figura 1, é de extrema importância que a sua composição química seja avaliada. Portanto, os poluentes gasosos e outros materiais particulados presentes na atmosfera, durante a condensação (processo chamado *rainout*) e precipitação (lavagem da atmosfera processo chamado de *washout*), dissolvem-se nas gotas de chuva e acabam por ser depositados nas reservas de água doce explorável (CONCEIÇÃO *et al.*, 2011).

Figura 1 - Ciclo hidrológico da água



Fonte: <http://www.saaedivinolandia.com.br/saaediv/index.php/educacao/cicloagua>

1.2 Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Não ocorre naturalmente no estado elementar metálico, estando amplamente distribuído na forma combinada com oxigênio, flúor, silício e outros constituintes (AZEVEDO *et al.*, 2003). Recentemente o uso de alumínio em diversas áreas econômicas vem crescendo significativamente devido às propriedades versáteis deste elemento (LIU & MÜLLER, 2012). Na água potável o alumínio pode ser encontrado na forma mononuclear como alumínio livre (Al^{3+}) ou então na forma de complexos de Al ânions inorgânicos dissolvidos (tais como OH^- , F^- , SO_4^{2-}). Segundo a literatura, o alumínio pode ainda ser quimicamente ligado a ligantes orgânicos ou coloides inorgânicos (SRINIVASANI, *et al.*, 1999).

Por outro lado, o interesse e a preocupação sobre o alumínio têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido aos potenciais efeitos tóxicos deste elemento (TRIA & BUTLER, 2007). Além do alumínio que ocorre naturalmente em águas não tratadas, há também o alumínio liberado no meio ambiente por processos naturais e a utilização de coagulantes à base de alumínio, especialmente o sulfato de alumínio, o que muitas vezes leva a um aumento das concentrações nas águas tratadas e utilizadas no abastecimento público, pois uma pequena fração do seu sal hidrolisado permanece em solução (WHO, 2003; VERÍSSIMO *et al.*, 2008). Segundo uma pesquisa realizada pela agencia de proteção

ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA), contemplando 186 empresas de serviço público de abastecimento de água, verificou-se que após a coagulação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a concentração de alumínio na água tratada variou de 0,01-2,37 mg L^{-1} (SRINIVASANI, *et al.*, 1999). Por lado, nos últimos anos, uma grande quantidade de alumínio foi liberada para o meio ambiente através de chuvas ácidas e resíduos causando assim um aumento significativo no teor de alumínio dissolvido nas águas superficiais (WHO, 2003; KHAN *et al.*, 2009).

Quanto aos limites máximos estabelecidos pelas algumas organizações ambientais referente à concentração de Al^{3+} em água potável, a USEPA estabelece uma faixa entre 0,05 a 0,2 mg L^{-1} , em sua normativa publicado em 1991 (FEDERAL REGISTER, 1991). Já a American Water Works Association (AWWA), a união europeia (UE) e a organização mundial de saúde (OMS) estabelecem um valor máximo permitido (VMP) de 0,2 mg L^{-1} . No Brasil o CONAMA e o Ministério de Saúde (MS) estabelecem para o Al^{3+} em água potável uma faixa entre 0,1 a 0,2 mg L^{-1} (RESOLUÇÃO CONAMA 375/05 e PORTARIA MS NR. 2914/11), ao passo que, o Ministério de Saúde de Moçambique (MISAU) estabelece um VMP de 0,2 mg L^{-1} (BOLETIM DA REPÚBLICA 37/04). Na Tabela 1 estão apresentados os valores guias e os VMP expressos em mg L^{-1} da concentração Al^{3+} em água potável estabelecidos pelas organizações. No entanto, importa realçar que os valores apresentados, com a exceção do valor estabelecido pela UE, não são para qualquer avaliação de riscos para a saúde. Estes valores servem apenas como uma orientação e compromisso quanto ao uso de sais de alumínio no tratamento de água devido ao $\text{Al}(\text{OH})_3$ que possa permanecer na água (SRINIVASANI, *et al.*, 1999).

Tabela 1 - Limites estabelecidos da concentração do Al^{3+} em água potável

Organização	Valor Guia (mg L^{-1})	VMP (mg L^{-1})	Referências
OMS	0,2	-	LETTERMAN e DISCROLL (1994)
USEPA	0,05	0,2	FEDERAL REGISTER (1991); (EPA 2001)
AWWA	-	0,2	LETTERMAN e DISCROLL (1994)
CONAMA / MS	0,1	0,2	RESOLUÇÃO CONAMA 357/05; PORTARIA MS 2914/11
MISAU	-	0,2	BR de MOÇAMBIQUE 37/04

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Portanto, o alumínio tem sido conhecido há muito tempo como um agente neurotóxico. Níveis elevados deste elemento têm sido associados à doença de Alzheimer, doença de Parkinson, esclerose lateral amiotrófica, diabetes e câncer (BULUT *et al.*, 2010; VERÍSSIMO *et al.*, 2008). A neurotoxicidade do alumínio está diretamente relacionada com a sua biodisponibilidade e a sua ingestão ocorre a partir de alimentos e água potável, sendo esta última à forma mais comum de exposição humana (KOMÁREK *et al.*, 2007).

1.3 Tecnologias convencionais para remoção de metais em efluentes

As tecnologias de remoção de metais em efluentes pressupõem como finalidade principal adequar os efluentes aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação (WANG & CHEN, 2009). O controle da poluição ambiental tem sido realizado por meio de reciclagem, reutilização, desenvolvimento de novos processos químicos industriais com emprego e geração de substâncias menos tóxicas, o que vem sendo incentivado, pelo estabelecimento de leis ambientais que preconizam garantir a qualidade dos recursos naturais (ROSINI *et al.*, 2006). Várias formas de poluição podem ocorrer em função de tipos poluentes podendo se citar dentre estas formas a poluição física, química, biológica e poluição radiológica. A contaminação oriunda desses poluentes atinge recursos naturais incluindo solo, plantas, água, e ar. As principais fontes de poluição são as indústrias de uma maneira geral, a mineração, pesticidas utilizados na agricultura e esgotos domésticos (ROSINI *et al.*, 2006). As estações de tratamentos de esgotos municipais, por exemplo, apresentam uma ineficiência de lidar com resíduos tóxicos, pois, os metais e sua toxicidade persistem nas lamas e subproduto correntes destas estações. Desse modo a remoção dos metais precisa ser realizada diretamente na fonte e principalmente na fase de pré-tratamento. No entanto, este tratamento específico deve ser barato, uma vez que, geralmente esse processo opera com grandes volumes de efluentes (VOLESKY, 2001). Os principais processos convencionais de remoção de metais potencialmente tóxicos em efluentes envolvendo processos físico-químicos são caros. Por outro lado, apesar desses métodos constituírem as melhores tecnologias, muitas vezes não são viáveis como se pode observar na Tabela 2 (VOLESKY, 2001; EL-SHAFFEY, 2007; TAGLIAFERRO *et al.*, 2011; MALAMIS & KATSOU, 2013).

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de alguns métodos convencionais empregados no tratamento de efluentes

Método	Desvantagens	Vantagens
Precipitação química e filtração	Separação difícil Não eficaz Produz lamas	Simples Baixo custo
Oxidação química ou redução	Requer reagente químico (não universal) Quando aplicado aos sistemas biológicos a taxa de conversão é lenta Sensível ao clima	Mineralização Mineralização
Tratamento eletroquímico	Para altas concentrações Custo elevado	Recupera o metal
Osmose reversa	Altas pressões Desgaste da membrana Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Recupera o metal
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Adsorvente convencional (carvão)
Evaporação	Uso intensivo de energia Custo elevado Produz lamas	Efluente puro (para reciclagem)

Fonte: B. VOLOSKY, 2001

Os processos convencionais tem ainda a desvantagem também, além de não ser efetivo para alguns metais, produzir lodos concentrados, como é o caso de reagente de Fenton, ou pode não ser capaz de tratar grandes volumes de efluentes, sem o risco de entupimento, como é o caso da filtração por membrana (CHUAH *et al.*, 2005). Já os dispositivos de membrana da osmose reversa são relativamente caros, necessitando de energia elétrica e de técnicos qualificados para operá-los, tarefa difícil principalmente para usuários pouco experientes. Por outro lado, a precipitação química e filtração, a inviabilidade está relacionada com a disposição final do lodo e a dificuldade de separação dos flocos que limitam consideravelmente as aplicações domésticas (CHEN *et al.*, 2014). As vantagens dos processos de remoção de metais podem aumentar quando materiais de baixo custo são usados (MALAMIS & KATSOU, 2013). Deste ponto de vista, investigações precisam ser consideradas neste crescente e importante campo de pesquisa na exploração de métodos alternativos que utilizam materiais naturais mais baratos (AZIZ *et al.*, 2009).

1.4 Biossorção

1.4.1 Conceito e aspectos gerais

A biossorção é um processo alternativo que envolve a utilização de diversos e diferentes materiais de origem biológica, inclusive bactérias, fungos, plantas aquáticas, e/ou resíduos de outras operações industriais como, de processamentos de alimentos e resíduos agrícolas (VOLESKY, 2001; DERMIBAS, 2008). A biossorção se dá pela interação físico-química existente entre os grupos funcionais da superfície do material adsorvente e o íon metálico. Os grupos funcionais responsáveis pela sorção do íon metálico se encontram presente em estruturas da parede celular do biossorvente. O biossorvente geralmente é constituído por macromoléculas de celulose que incluem principalmente a hemicelulose e lignina, contendo uma variedade de grupos funcionais que facilitam a complexação de metais e que ajudam a sua captura (SUD *et al.*, 2008). A biossorção envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão adsorvidas (solvato), devido à grande afinidade do solvente pelas espécies do solvato. O solvato é atraído pelo sítio ativo do material e capturado por diferentes processos até atingir o equilíbrio (SOUZA, 2007).

Dentre os materiais usados como bio sorventes, os derivados de resíduos agrícolas têm atraído muita atenção devido ao seu baixo custo, abundância e facilidade de aquisição (CHUAH *et al.*, 2005; AZIZ *et al.*, 2009). O emprego desses materiais naturais torna-se relevante, pelo fato que estes são considerados resíduos agroindustriais, e em sua maioria representam, dependendo do volume ao qual se encontram na natureza, outro problema ambiental, como é o caso da casca de arroz (TARLEY & ARRUDA, 2003).

1.4.2 A casca de arroz como bio sorvente de baixo custo para a remoção de metais

A casca de arroz representa uma grande responsabilidade ambiental. Globalmente, estima-se que cerca de 600 milhões de toneladas de arroz são produzidas a cada ano nos países em desenvolvimento, gerando uma grande quantidade de resíduos, após a moagem do arroz em épocas da sua colheita para o beneficiamento do mesmo (COSTA *et al.*, 2009).

O arroz (*Oryza Sativa*) é a principal fonte de alimento para bilhões de pessoas e cobre 1% da superfície da Terra (ADAM *et al.*, 2012). A produção anual da casca de arroz no mundo é de cerca de 80 milhões de toneladas, e mais de 97% da casca é gerada nos países em desenvolvimento. A casca de arroz tem uma caracterização de superfície dura, com alto teor de silício, baixa densidade, e de difícil decomposição por bactérias o que a torna uma fonte dramática da poluição, eutrofização e perturbação na vida aquática e terrestre (EL-SHAFFEY, 2007; LI *et al.*, 2011).

Estudos recentes apontam o uso da casca de arroz na geração da energia elétrica, obtenção de combustíveis gasosos e álcool, e também a utilização das suas cinzas como adsorvente. No entanto, para a geração da energia elétrica um grande número de gases de efeito estufa é emitido, e a emissão de cinza de casca de arroz para o ecossistema traz outras inconveniências associados com a sua persistência e efeitos cancerígeno (REYES *et al.*, 1998; FOO & HAMEED, 2009). Portanto, grande parte da casca produzida a partir do processamento de arroz é queimada ou é descartada como lixo. Ainda que alguma casca seja convertida em produto final, como matéria-prima e adsorvente uma quantidade considerável desta é queimada em espaço aberto, causando problemas ambientais e de saúde, especialmente em países pobres e em desenvolvimento (ADAM *et al.*, 2012).

Por outro lado, apesar dos usos abundantes do carvão ativado, o principal adsorvente utilizado no processo de adsorção, as suas aplicações são, por vezes, restritas devido ao seu elevado custo e devido à perda durante a sua regeneração. Por isso, a busca de novos adsorventes alternativos e eficientes para o controle da poluição da água, onde o custo desempenha um papel importante torna-se inevitável (KUMAR *et al.*, 2013;).

1.5 Sorção *versus* adsorção

1.5.1 Conceitos e aspectos gerais

Sorção é um termo genérico que engloba os processos onde os solutos (íons, moléculas e compostos) são repartidos entre a fase líquido/gasosa na superfície das partículas sólidas. Esse termo é usado quando existe uma confusão no discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação e precipitação, representando assim um processo geral de transferência de matéria para as partículas sólidas (MIMURA, *et al.*, 2010). O termo é também usado para designar absorção (processo em que o soluto penetra no sorvente) e adsorção (processo em que o acúmulo do soluto é geralmente restrito a uma superfície ou interface) (YONG *et al.*, 1996).

Por outro lado, a adsorção corresponde ao fenômeno de superfície em que se verifica um aumento da concentração de um determinado constituinte em uma interface de fases heterogêneas: gás/sólido ou líquido/sólido, onde o gás e/ou o líquido é denominado de adsorbato e o sólido de adsorvente (DERMIBAS *et al.*, 2008). A adsorção pode ser classificada segundo o mecanismo em que esta se processa em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, o adsorbato é adsorvido sem qualquer mudança em sua natureza química. Neste tipo de adsorção predominam as forças de Van der Waals (interação de dispersão e interação dipolo-dipolo, por exemplo) onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (MIMURA, *et al.*, 2010). Já na quimissorção, ocorrem mudanças químicas, onde normalmente predominam ligações covalentes, em que o adsorbato e o adsorvente formam uma única camada molecular adsorvida (monocamada). Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é ligado à superfície de adsorvente através de recobrimento,

envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas. Normalmente, as interações da adsorção física também estão presentes na adsorção química, o que descreve o processo de adsorção como uma combinação das duas interações respectivamente (OLIVEIRA, 2011; MIMURA, *et al.*, 2010).

1.5.2 Ensaio de adsorção em batelada

O ensaio de adsorção em batelada é o mais recomendado e utilizado nos estudos para avaliar a capacidade de alguns materiais adsorventes na remoção dos constituintes químicos em solução. Estes ensaios são considerados mais rápidos, de baixo custo e simples comparativamente aos testes de coluna (POWELL *et al.*, 1995). A metodologia consiste na suspensão de um volume (V) de solução contendo um ou mais íons metálicos específicos, de concentração inicial conhecida (C_o), em um recipiente fechado com uma determinada quantidade de massa (m) conhecida do material sólido adsorvente. A mistura contida no recipiente fechado coloca-se em agitação a uma temperatura específica constante, por um tempo determinado, até que o equilíbrio físico-químico seja estabelecido. A quantidade adsorvida pelo adsorvente é determinada através da diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração do equilíbrio após o tempo de mistura com o adsorvente (SANTOS *et al.*, 2013). A concentração do analito na alíquota (C_e) é determinada e a concentração no adsorvente (x/m) é calculada através da expressão apresentada pela Equação 1.

$$x/m = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: x/m – quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente (mg g^{-1}); m – massa do biossorvente adicionada ao recipiente (g); V – volume de solução adicionado ao recipiente (mL); C_o – concentração inicial da solução antes do contato com o sólido (mg L^{-1}); C_e – concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

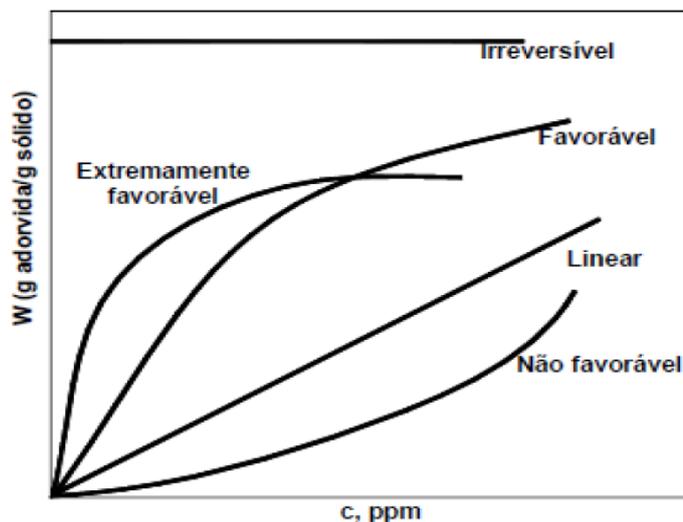
A partir dos resultados obtidos do ensaio acima descrito são construídos curvas na relação de concentração de equilíbrio (C_e) *versus* quantidade de soluto adsorvida (x/m), resultando os gráficos denominados isotermas de adsorção que geralmente podem ser ajustadas de acordo com os vários modelos descritos na literatura.

1.6 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção relaciona a quantidade da substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração remanescente na solução de equilíbrio, a uma determinada temperatura constante (JUNIOR, 2010). O aumento da temperatura decresce a quantidade da substância adsorvida na superfície, pois, os processos de adsorção em geral são exotérmicos. Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo a substância a ser adsorvida em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até que atinjam o equilíbrio, e posteriormente determina-se a quantidade que ficou adsorvida (TAGLIAFERRO, *et al.*, 2011). No processo de adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente são os parâmetros que influenciam na forma da isoterma. Por outro lado vale também destacar que a superfície dos materiais adsorvente é importante, pois, a capacidade de adsorção será mais eficiente para materiais adsorventes com cavidades menores (ANTUNES, 2012).

A forma que uma isoterma adquire permite conhecer experimentalmente o tipo de interação que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente. As formas mais comuns estão ilustradas na Figura 2 e classificadas de acordo com suas formas (McCABE *et al.*, 1993).

Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção



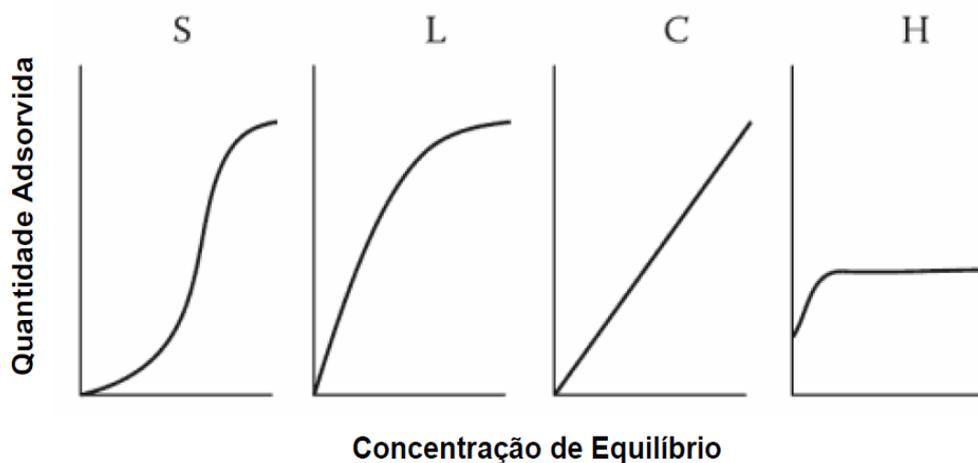
Fonte: McCABE *et al.*, 1993

Segundo McCABE e colaboradores (1993), as classificações apresentadas na Figura de acordo com a sua forma significam:

- *Isoterma linear*: a quantidade do adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na solução;
- *Isoterma favorável*: a quantidade do adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na solução;
- *Isoterma irreversível*: a quantidade do adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na solução;
- *Isoterma não favorável*: a quantidade do adsorbato adsorvida por quantidade de adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na solução.

Outra classificação, porém mais detalhada foi proposta por GILES e colaboradores (1960), que se baseia nas inclinações das curvas. Desse modo as isotermas são classificadas em quatro classes principais designadamente: S (Spherical), L (Langmuir), C (Constant Partition) e H (High Affinity), como pode se observar na Figura 3.

Figura 3 - Isotermas de adsorção classificadas segundo a inclinação da curva



Fonte: TAN, 2011

- *Isotermas tipo S (Spherical)*: tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. Indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta com o aumento do número de moléculas adsorvidas;

- *Isoterma tipo L (Langmuir)*: tem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. É caracterizada por um decréscimo na inclinação da curva, à medida que o número de sítios disponíveis para a adsorção diminui devido ao recobrimento da superfície adsorvedora;
- *Isoterma tipo C (Constant Partition)*: representa uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear;
- *Isoterma do tipo H (High Affinity)*: É um caso especial de curva do tipo L. É geralmente observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto.

Existem vários modelos matemáticos que têm sido empregados para estimar a capacidade máxima de adsorção dos componentes líquido/gás, pelos diversos materiais adsorventes. Dentre os vários modelos citados na literatura destacam-se os modelos propostos por Langmuir e Freundlich que são comumente empregados em processos de adsorção por serem simples comparativamente com os outros que se conhecem para a modelagem das isotermas de adsorção (LINHARES *et al.*, 2008).

1.6.1 Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir desenvolveu uma isoterma de equilíbrio em que o modelo considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com número fixo de sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente, correspondendo à formação de uma monocamada. Os sítios são todos equivalentes, onde as moléculas neles adsorvidas não interagem entre si e nem com o meio. Esse modelo caracteriza-se por apresentar uma adsorção constante, pois, a energia da espécie adsorvida é igual em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou da ausência de moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, todos os pontos são equivalentes (LANGMUIR, 1918).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$q = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

A Equação 2 é frequentemente expressa na sua forma linearizada para permitir a determinação dos valores de K_L e b graficamente, passando a expressar-se na forma apresentada pela Equação 3.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{b} C_e \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: q – representa a quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); b – é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_e – é a concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e; K_L – é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (mg L^{-1}).

As constantes de Langmuir, K_L e b são obtidas a partir da inclinação e interseção, respectivamente, no gráfico (C_e/q) versus C_e . As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de fator de separação ou parâmetro da constante de equilíbrio adimensional (R_L), cuja função é avaliar o quanto do mecanismo de adsorção é ou não favorável e é definido pela expressão apresentada na Equação 4 (AJMAL, *et al.*, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde; C_o – Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}); K_L - é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (mg L^{-1}).

Para que a adsorção seja considerada favorável a constante de equilíbrio adimensional (fator de separação) deve variar entre 0 a 1. Na Tabela 3, estão ilustrados os limites dos valores do R_L no processo de adsorção (LANGMUIR, 1918).

Tabela 3 - Valores limites de R_L para avaliação do processo de adsorção

R_L	Processo de adsorção
>1	Não Favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

1.6.2 Isoterma de Freundlich

Em 1907, Freundlich propôs o seu modelo de adsorção, um dos primeiros modelos a fazer a relação entre a quantidade do adsorbato e a concentração remanescente deste na solução após atingir-se o equilíbrio de adsorção. Esse modelo de isoterma considera a adsorção em multisítios, ou seja, a não uniformidade das superfícies reais, e é bastante usado para descrever a adsorção de metais em solução aquosa (OLIVEIRA, 2013).

A isoterma de Freundlich é expressa matematicamente pela Equação 5 apresentada abaixo:

$$q = K(Ce)^{1/n} \quad \text{(Equação 5)}$$

Na sua forma linearizada é expressa conforme apresentado pela Equação 6:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log Ce \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde: q - quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); Ce : Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg L^{-1}); K_f - Constante de Freundlich que relaciona a capacidade de adsorção e número de sítios de adsorção (L mg^{-1}); n - Constante de Freundlich que relaciona a intensidade do processo de adsorção.

1.7 Técnicas analíticas para a determinação do alumínio em matrizes aquosas

A determinação do alumínio em diferentes matrizes ambientais pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas. No entanto, dentre as técnicas analíticas amplamente utilizadas se destacam a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) (ROSINI *et al.*, 2006). Vários avanços têm sido feitos na instrumentação e detecção com estas técnicas, de modo a torná-las mais robustas e assim facilitar a análise de metais que na maioria das vezes requer alguma forma de pré-tratamento para remover interferências de matriz, garantindo assim a exatidão e uma detectabilidade satisfatória do

analito (BULLUT, *et al.*, 2010). A espectrometria de absorção atômica (AAS) está dentre as técnicas mais utilizadas na determinação do alumínio e outros metais em diversas matrizes, devido ao seu relativo baixo custo e alto limite de detecção, quando comparada às técnicas ICP-AES, e ICP-MS.

A AAS geralmente requer que a amostra sólida seja convertida numa amostra líquida homogênea para a análise. Portanto, um pré-tratamento da amostra é geralmente necessário, onde dentre algumas possibilidades, destacam-se a redução a cinzas em forno de mufla ou a decomposição úmida com ácidos concentrados ou mistura de ácidos à pressão ambiente ou em sistemas pressurizados. No caso dos metais dissolvidos uma simples filtração da amostra com um filtro de 0,45 µm no momento da coleta e a acidificação desta através da adição de ácido nítrico é suficiente para a análise (ATI-HELLAL, *et al.*, 2007). A AAS pode ser aplicada para a determinação de alumínio em matriz aquosa nos seus dois modos: a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) para amostras na faixa de concentração de mg L⁻¹ (ppm) a µg L⁻¹ (ppb), respectivamente (WHO, 2003).

A técnica GF AAS tem sido satisfatoriamente empregada para determinar o Al³⁺ em níveis traço, inclusive em amostras de águas. A razão para tal está no fato dessa técnica oferecer a alternativa de minimizar problemas analíticos pela possibilidade de evaporação seletiva dos constituintes da matriz, cuja presença pode causar interferências (FRANKOWSKI *et al.*, 2011; AJTONY, *et al.*, 2014). A técnica de AAS se baseia na medição da absorção da intensidade da radiação eletromagnética de um comprimento de onda específico na região de ultravioleta ou visível, que é absorvida à medida que atravessa uma nuvem de átomos de um elemento químico (o analito) proveniente de amostras e padrões (FILHO, *et al.*, 2012). A intensidade da energia absorvida é proporcional à concentração do analito em solução de acordo com a lei de absorção também conhecida como lei de Beer-Lambert apresentada na Equação 7 (SKOOG *et al.*, 2006).

$$A = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \epsilon bc \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: A – é absorvância; I_o – é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra; I – é a intensidade da radiação que emerge da amostra; ϵ – absortividade molar (L g⁻¹

cm^{-1}); b – é o caminho óptico percorrido pela radiação (cm) e c – é a concentração do analito na solução amostra (g L^{-1}).

Na AAS os espectros de absorção atômica são constituídos por um número limitado de linhas espectrais estreitas e assim denominados espectros de linhas. A fonte de radiação comumente empregada para a maioria dos elementos é monocromática (fonte de linha) empregando as lâmpadas de cátodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL). Estas emitem um feixe de comprimento de onda específico do elemento a analisar, que ao chegar ao detector permite quantificar o elemento em análise. As lâmpadas de cátodo oco que são as mais usadas em AAS, consistem de um ânodo de tungstênio e um cátodo emissor cilíndrico confeccionado com o metal do analito. O ânodo e o cátodo estão selados num involucro de vidro preenchido com um gás inerte como o argônio à pressões de 1-5 torr. Com a aplicação de uma descarga elétrica em tornos 300 V, o argônio ioniza-se e seus cátions se propagam em direção ao cátodo que colidindo com uma energia suficiente arrancam os átomos do metal gerando uma nuvem atômica. Os átomos metálicos arrancados do catodo que estão no estado excitado ao voltarem para o estado fundamental, emitem comprimento de onda característica, resultando em um espectro de emissão de linhas (WELZ & SPERLING, 1999).

Os dispositivos de atomização utilizados em AAS são classificados em duas classes: atomizadores contínuos (chama) onde as amostras são introduzidas de forma contínua e atomizadores discretos (atomizadores eletrotérmicos, como o forno de grafite) onde as amostras são introduzidas recorrendo-se a um dispositivo como uma seringa ou um auto-amostrador (SKOOG *et al.*, 2006).

1.8 Planejamento de experimento fatorial

A atividade estatística mais importante não se resume apenas a análise de dados, mas, evidentemente ao planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser gerados. A importância desse planejamento se refletiria na sua essência de projetar experimentalmente resultados que são capazes de fornecer exatamente a informação de que necessitamos (NETO *et al.*, 2010). O planejamento experimental tem como vantagens possibilitar a redução de número de experimentos melhorando a qualidade da informação dos resultados obtidos, ou

seja, o que se pretende com o planejamento é obter um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos. (RODRIGUES & IEMMA, 2010). Na maioria das vezes em que precisamos otimizar o nosso sistema maximizando ou minimizando algum tipo de resposta nos submetemos a satisfazer determinados critérios que nos induz a recorrer a metodologia de superfície de resposta resposta (RSM) que é baseada na modelagem por mínimos quadrados (NETO *et al.*, 2010).

A RSM compreende a modelagem e deslocamento, duas etapas distintas que tem como finalidade relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos que afetam as respostas. Esse relacionamento procura entre outros, atingir os seguintes objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse (região ótima da superfície investigada); estudar e explorar a relação entre várias respostas e extremos obrigatórios; localizar e explorar a vizinhança de resposta máxima ou mínima (CUSTÓDIO *et al.*, 2000).

1.9 Justificativa

Pesquisar contaminantes inorgânicos como o alumínio solúvel em águas naturais e de abastecimento permite avaliar o grau de toxicidade ao qual animais e o homem podem estar expostos. Por outro lado, constata-se que também é importante pesquisar novos adsorventes que possam ser utilizados nos processos de purificação das águas, visando à redução de custos, simplicidade e eficiência no tratamento da água. Além disso, o uso desses adsorventes torna-se desejável principalmente quando estes são descartados como resíduos no ambiente.

Neste contexto, o presente trabalho dá ênfase à avaliação do potencial da superfície da casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente como adsorventes alternativos e de baixo custo, para a remoção do alumínio solúvel em meio aquoso, seguida da sua determinação por AAS. Por esta razão, um conjunto de estudos experimentais de batelada, foi conduzido em condições ótimas para remoção de íons alumínio em água utilizando casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção do Al^{3+} em meio aquoso por adsorção em casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

1. Investigar a eficiência da casca do arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente como bioissorvente de baixo custo para a remoção de Al^{3+} em meio aquoso;
2. Quantificar o Al^{3+} , em soluções amostras (sintéticas/fortificadas) após sua adsorção pelo bioissorvente utilizando a F AAS;
3. Utilizar a metodologia quimiométrica para a otimização da adsorção de Al^{3+} usando a casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente;
4. Estudar o comportamento da adsorção de Al^{3+} em casca de arroz *in natura* e cascas quimicamente, através da realização de estudos de isothermas de adsorção;
5. Propor um protocolo para a quantificação de Al^{3+} , em amostras de águas, partindo da adsorção até a sua análise no espectrômetro de absorção atômica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizadas solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de AlCl_3 de grau analítico da marca FLUKA (São Paulo - SP, Brasil) e solução padrão estoque de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de grau analítico da marca REAGEN (Rio de Janeiro - RJ, Brasil) com certificados rastreáveis a NIST – USA.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema Osmose Reversa – Quimis[®], Modelo Q842) e a mesma foi também utilizada para a lavagem da vidraria.

Ácido Nítrico P.A. (65% m/v – Vetec, Brasil) foi empregado no preparo de solução (HNO_3 10% v/v) utilizada na descontaminação da vidraria destinada para determinações do Alumínio. Para o ajuste de pH foram utilizadas a solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido Clorídrico P.A. (37% v/v – Vetec, Brasil) e solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio P.A. ($\geq 98\%$ - Sigma Aldrich, Brasil).

Para o tratamento do material bioissorvente (casca de arroz) foram utilizadas solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ do Ácido L (+) Tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 99,5% m/v – MERCK, São Paulo) e solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio P.A. ($\geq 98\%$ - Sigma Aldrich, Brasil).

A construção da curva analítica foi preparada a partir da solução estoque de Al 1000 mg L^{-1} (FLUKA, São Paulo, Brasil), em meio ácido (2% HNO_3 v/v) compreendendo a seguinte faixa de concentração 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Já o Nitrato de Alumínio Nona-hidratado (Vetec, Rio de Janeiro – RJ, Brasil) foi utilizado apenas para o preparo de soluções de alumínio utilizadas nos demais estudos para a adsorção do Al^{3+} pelo bioissorvente.

3.2 Instrumentação

No preparo da casca como material bioissorvente foi utilizado um Banho Maria (Quimis[®], Modelo Q218-2), um evaporador rotativo da marca Fisatom, uma Estufa Micro

Processada de Secagem (Quimis[®], Modelo Q0317M-22), Moinhos de facas (FOSS, Modelo KNIFETEC[™] 1095 – SWEDEN) e (MARCONI, Modelo 048 MA, Brasil), e uma peneira de 500 µm padrão ABNT, (PENEIRA DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA – A Bronzinox Telas Metálicas e Sintéticas LTDA). Foram também utilizadas Balança Analítica (MARTE, Modelo AY 220) e agitador Vortex (PHOENIX, Modelo AP-56, Aparelhos Científicos LTDA).

A caracterização da casca de arroz foi realizada no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), (BRUKER OPTIK GmbH VERTEX 70, GERMANY).

A determinação do alumínio foi realizada no Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama e com Forno de Grafite (Modelo Thermo Scientific, Solaar Série M5). Para o F AAS as condições empregadas foram o comprimento de onda 309,3 nm, chama de óxido nítrico (oxidante) e acetileno (combustível) (C₂H₂-N₂O) com a vazão de 4.3 L min⁻¹. E no modo GF AAS o comprimento de onda 309,3 nm foi mantido, e o argônio foi empregado como gás de purga.

3.3 Procedência do biossorvente (Casca de arroz)

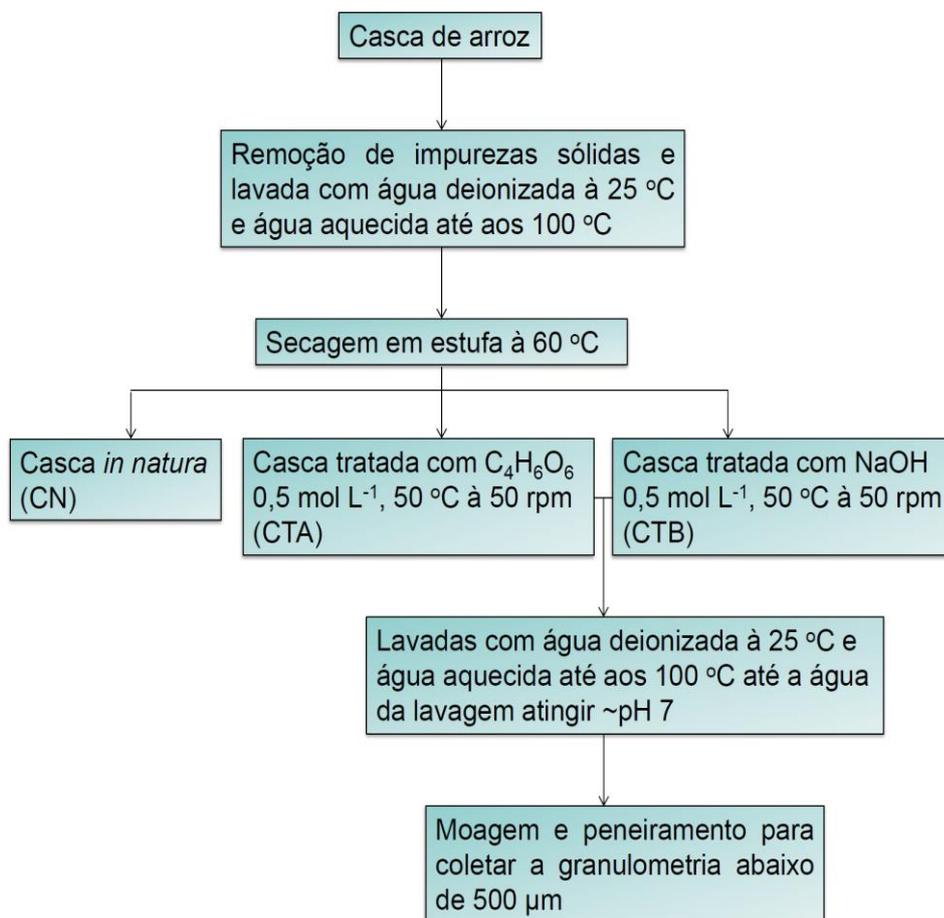
A casca de arroz utilizada neste trabalho foi obtida na cidade de São João Nepomuceno (cedida por um produtor de arroz local), um município brasileiro do Estado de Minas Gerais, localizado na microrregião de Juiz de Fora, por sua vez localizada na mesorregião da Zona da Mata mineira.

3.4 Preparo do biossorvente

No laboratório, primeiramente a casca de arroz foi limpa de impurezas sólidas. Em seguida a casca foi lavada alternadamente com água deionizada, a princípio a temperatura ambiente (água fresca) e em seguida com água quente, isto é, água aquecida até atingir aproximadamente uma temperatura de 100 °C, cuja função principal consistia em acelerar a remoção de corantes na superfície do biossorvente. A lavagem da casca foi feita repetidamente por várias vezes até que a água da lavagem saísse completamente límpida. Em seguida, a casca foi seca em estufa a 60 °C e posteriormente a mesma foi separada em três

porções da qual uma foi mantida *in natura*, uma tratada com solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a outra porção tratada com solução de ácido tartárico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando um evaporador rotativo da marca Fisatom (Modelo F-801), com a temperatura ajustada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, uma velocidade de 50 rpm, durante 4 h. Na sequência, as cascas foram lavadas até que a água de lavagem atingisse pH aproximadamente 7 e novamente as duas porções tratadas foram secas em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A etapa final consistiu na moagem e peneiramento das cascas a fim de obter-se a granulometria desejada abaixo de $500 \text{ }\mu\text{m}$. Após esta etapa, as cascas foram estocadas em tubos Falcon de 50 mL e devidamente rotuladas. A Figura 4 abaixo ilustra o preparo do bioissorvente e os tratamentos empregados conforme descrito acima.

Figura 4 - Fluxograma ilustrativo do preparo da casca de arroz como bioissorvente



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.5 Caracterização físico-química do biossorvente

3.5.1 Análise por infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A fim de identificar-se os principais grupos funcionais responsáveis pela adsorção do íon alumínio pelo material adsorvente foram realizadas as análises por infravermelho, precedida de preparo de soluções sólidas das amostras de cascas de arroz CN, CTA e CTB com KBr em forma de pastilhas com auxílio de uma prensa específica para o efeito. As análises foram realizadas em colaboração com o Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). O equipamento empregado foi o Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), (BRUKER OPTIK GmbH VERTEX 70, GERMANY) na faixa de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (infravermelho médio).

3.6 Planejamento de experimento fatorial 3^3 Box-behnken

A fim de se avaliar as condições ótimas de adsorção do Al^{3+} foram realizados, independentemente, três planejamentos fatoriais 3^3 Box-behnken com triplicata no ponto central, utilizando no primeiro, casca *in natura* (CN), no segundo casca tratada com ácido (CTA) e no terceiro casca tratada com base (CTB). Nos três planejamentos teve-se em comum uma solução de Al^{3+} 30 mg L^{-1} e o pH 5 onde o principal objetivo foi estudar a otimização as condições de adsorção do metal considerando as variáveis escolhidas e de certa forma simplificar alguns estudos que deveriam ser realizados independentemente como: os estudos de capacidade de carga (dosagem da massa) e de cinética de adsorção. Na Tabela 4 estão apresentados os níveis e as variáveis estudados que foram: massa de adsorvente (0,1500 g; 0,2000 g e 0,2500 g), volume de solução de Al^{3+} (5 mL; 7,5 mL e 10 mL) e tempo de contato solução (5 horas; 7 horas e 9 horas). Ao todo, foram realizados 45 ensaios correspondentes aos três planejamentos de experimentos fatoriais segundo a matriz apresentada na Tabela 5. Primeiramente foi feita a pesagem das massas e em seguida utilizando uma bureta graduada de 50 mL foi realizada a medição de volumes da solução de Al^{3+} que foi posto em contato com as amostras das cascas de arroz. Na sequência, as amostras foram agitadas por um minuto utilizando um vortex e colocadas em repouso na bancada por tempo atribuído de

acordo com sorteio aleatório. Uma vez atingido esse tempo, as amostras novamente foram agitadas também por um minuto e de imediato filtradas para tubos *Falcons*. Posteriormente as soluções foram analisadas no espectrômetro de absorção atômica com chama.

Tabela 4 - Níveis codificados das variáveis independentes estudados no planejamento fatorial 3^3 Box-Behnken.

Fatores	Símbolos	Níveis codificados		
		-1	0	1
Massa (g)	X ₁	0,1500	0,2000	0,2500
Volume (mL)	X ₂	5	7,5	10
Tempo (Horas)	X ₃	5	7	9

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Tabela 5 - Matriz do planejamento de experimento fatorial 3^3 Box-Behnken.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

3.7 Efeito do pH na a adsorção do Al³⁺ pelo biossorvente

A partir do padrão Al₂(NO₃)₃·9H₂O de grau analítico PA, foram preparadas soluções padrões de 30 mg L⁻¹ do íon Al para o estudo do efeito pH. A faixa escolhida foi de pH 4 a 6. A escolha teve como base o que já vem sendo reportado nas literaturas (KUMAR & BANDYODHYAY, 2006; EL-SHAFFEY, 2007; MIMURA *et al.*, 2010). Por outro lado partindo do princípio que o alumínio tem a sua precipitação máxima em pH = 5,72 calculado a partir de K_{ps} (2x10⁻³²) de Al(OH)₃ o justificou a restrição dessa faixa. No estudo foi utilizada uma massa de 0,1500 g, dosagem ótima de acordo com planejamento fatorial 3^3 Box-behnken realizado com os três tipos de cascas CN, CTA e CTB, respectivamente. Primeiramente, foram pesadas de forma aleatória as massas das amostras dos três tipos de cascas em tubos *Falcons*. Em seguida 7,5 mL das soluções de Al³⁺ de pH 4 – 6 foram postas em contato com as cascas de arroz contidas em tubos *Falcons*. Esse volume também foi considerado ótimo através do planejamento experimento realizado. Logo após a adição da solução de Al³⁺ em contato com as amostras das cascas, de imediato foram agitadas uma a

uma no vortex por 1 minuto e mantidas em repouso na bancada por 5 horas (tempo de equilíbrio) estimado também através do planejamento de experimento realizado. Decorrido esse tempo novamente as amostras foram agitadas também por um minuto e em seguida filtradas para outros tubos *Falcons* utilizando funis de filtração e papel de filtro. Os experimentos foram realizados em triplicatas autênticas e a medida foi realizada no F AAS para se determinar a concentração do íon Al^{3+} que foi adsorvido pelo adsorvente. Por fim procedeu-se os cálculos a fim de avaliar o pH que apresentou melhor adsorção do metal.

3.8 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas através de um experimento em batelada onde tubos *Falcons* de 50 mL contendo 0,1500 g de casca CN, e cascas modificadas quimicamente CTA e CTB foram adicionadas utilizando uma bureta, 7,5 mL da solução de alumínio (faixa de concentração de 15-240 mg L^{-1}) e adicionado à 0,2% de solução cloreto de potássio (KCl) com função de minimizar interferências por ionização em pH 5. A força iônica foi controlada e mantida constante ($\mu = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$) com objetivo de impedir a variação do pH das soluções na faixa considerada evitando desse modo a precipitação do metal. Após a adição os tubos *Falcons* devidamente fechados foram agitados no vortex por 1 minuto e mantidos em repouso na bancada por um tempo de 5 horas até atingirem o equilíbrio de adsorção sob temperatura ambiente ($25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Decorrido o tempo, novamente os tubos foram agitados por 1 minuto, onde a solução foi filtrada e a concentração remanescente determinada no espectrômetro de absorção atômica com chama.

As isotermas de adsorção, relacionam a quantidade da substância adsorvida por quantidade de adsorvente Q (mg g^{-1}) em função da concentração remanescente na solução de equilíbrio C_e (mg L^{-1}), foram descritas de acordo com as equações 2 e 5 apresentadas na suas formas linearizadas nos itens 1.7.1 e 1.7.2, adotando os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

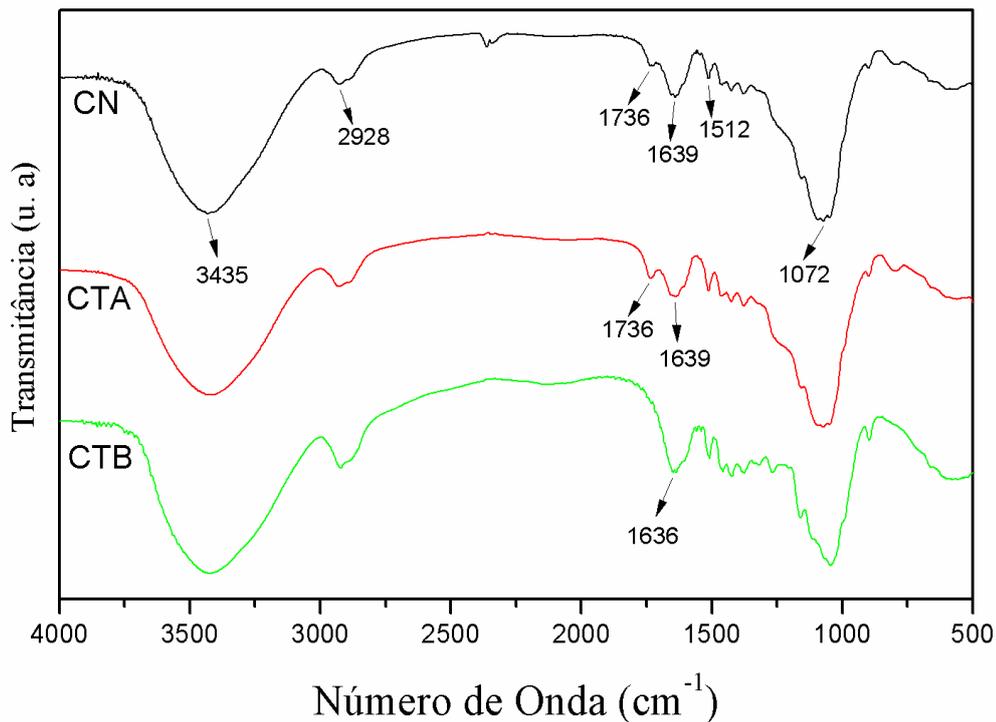
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização físico-química do biossorvente

4.1.1 Análise por infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR é uma tecnologia bastante útil na exploração do comportamento de adsorção de íons metálicos em materiais adsorventes (KRISHNANI *et al.*, 2008). A técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem a bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN, *et al.*, 2007). Na Figura 5 estão apresentados os espectros infravermelhos referentes à casca de arroz *in natura* e cascas modificadas quimicamente com soluções ácida e básica. Nos espectros podem-se observar bandas fracas e fortes entre a região 3722 a 924 cm^{-1} indicando presença de grupos carbonilas, álcoois ou fenóis, aldeídos e cetonas dentre outros. A banda forte e larga em 3435 cm^{-1} indica a presença do grupo OH na superfície da casca de arroz (TARLEY & ARRUDA, 2004). Segundo a literatura o estiramento OH é associado ao grupo silanol (Si-OH) e a água adsorvida na superfície da casca. Por outro lado, o outro grupo OH indicado pela banda em 2928 cm^{-1} é característico do radical metil (C-H) muito comum em estrutura da lignina (TARLEY *et al.*, 2004; SILVERSTEIN *et al.*, 2007). As bandas entre 1736 e 1636 cm^{-1} são características do estiramento da carbonila (C=O) de aldeído e cetonas que podem ser conjugados ou não a anéis aromáticos. A banda em 1512 cm^{-1} do estiramento (C=C) está associada ao anel aromático enquanto que as deformações associadas à C-H e C-O foram observadas na banda forte entre 1138 a 908 cm^{-1} . Portanto, os grupos funcionais mostrados pelo espectro da CN, CTA e CTB são os principais responsáveis pela adsorção de íon Al^{3+} em solução. As bandas encontradas em CN são muito semelhantes às descritas por TARLEY & ARRUDA (2004), estudando a biossorção de metais pesados usando a casca de arroz como adsorvente.

Figura 5 - Espectro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da CN, CTA e CTB



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.2 Planejamento de experimento fatorial 3³ Box-behnken com triplicata no ponto central

O planejamento fatorial realizado mostrou-se ser uma ferramenta importante na escolha das variáveis testadas para a verificação das melhores condições de adsorção do metal no material adsorvente utilizado neste trabalho. No entanto, o estudo da variável tempo através do planejamento permitiu eliminar um dos estudos complexos que seria realizado que é a cinética de adsorção, cuja função é avaliar o tempo de equilíbrio quando a solução é posta em contato com o adsorvente. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados observados e previstos dos ensaios realizados em batelada obtidos nos três planejamentos experimentais. Ao todo foram realizados 15 ensaios, sendo três destes repetições no ponto central. A melhor resposta da capacidade de adsorção foi de 97,6% correspondente a 1,713 mg g⁻¹ para CTB. A CN apresentou uma capacidade de adsorção de 96,4% correspondente a 1,354 mg g⁻¹ e resposta mais baixa foi de 72,6% correspondente a 0,765 mg g⁻¹ para CTA.

Tabela 6 - Matriz codificada e respostas obtidas com planejamento fatorial 3^3 Box-Behnken

Ensaio	Variáveis			R = % Capacidade de adsorção		
	X ₁	X ₂	X ₃	CN	CTA	CTB
1	-1	-1	0	93,7	67,3	88,1
2	1	-1	0	91,7	71,7	90,8
3	-1	1	0	95,8	67,0	95,1
4	1	1	0	96,4	53,8	92,0
5	-1	0	-1	94,6	61,8	97,6
6	1	0	-1	93,4	55,5	90,8
7	-1	0	1	92,4	55,4	91,1
8	1	0	1	95,5	72,6	91,3
9	0	-1	-1	91,4	70,8	95,7
10	0	1	-1	92,2	71,7	92,0
11	0	-1	1	93,2	70,6	91,5
12	0	1	1	95,0	66,2	90,7
13	0	0	0	91,7	57,7	91,9
14	0	0	0	94,4	67,9	90,3
15	0	0	0	91,6	60,0	91,4

X₁: Massa (g): (-1): 0,1500; (0): 0,2000; (+1): 0,2500; X₂: Volume (mL): (-1): 5; (0) 7,5; (+1) 10 e X₃: Tempo (h): (-1) 5; (0) 7; (+1) 9

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

A metodologia de superfície de resposta (RSM), aplicada neste estudo está expressa pelas equações das Tabelas 7, 9 e 11, que na verdade são relações empíricas entre as capacidades de adsorção (y) e variáveis testadas (X₁, X₂ e X₃) em unidades codificadas para CN, CTA e CTB respectivamente. As variáveis X₁, X₂ e X₃ referem-se aos valores codificados dos efeitos principais: massa do adsorvente, volume da solução de Al³⁺, e o tempo de contato, respectivamente. A resposta monitorada foi à capacidade de adsorção. Os resultados dos coeficientes do modelo e a análise de variância (ANOVA) também estão apresentados nas Tabelas 8 e 9; 10 e 11; 12 e 13 para a CN, CTA e CTB respectivamente. A significância de cada coeficiente do modelo pode ser avaliada através dos valores do teste t ou de p-valor. No caso do teste t, devem-se comparar os valores obtidos com os valores dos erros padrões da tabela t, levando-se em consideração a significância no nível de confiança

desejado. Por outro lado, a avaliação pelo p-valor, será considerada significativa se o p-valor calculado for menor do que o valor de alfa. Desse modo, os cálculos para o conjunto experimental da CN apresentado na Tabela 8 mostrou que nenhuma das variáveis, com exceção da média, foram significativos no intervalo de 95% de confiança, pois os p-valores foram maiores do que o valor de alfa ($\alpha = 0,05$) ou por outra, os valores absolutos de teste t foram menores do que o valor tabelado 4,303 para dois graus de liberdade. Para este conjunto experimental, as respostas obtidas ficaram entre 91,43% e 96,40%, mostrando uma resposta para capacidade de adsorção elevada no intervalo experimental investigado.

Tabela 7 - Coeficientes do modelo da CN

Fatores	Coeficientes	Erro	Test t	p-Valor
b ₀	92,54	0,91	102,06	0,000
b ₁	0,08	0,56	0,15	0,90
b ₂	1,18	0,56	2,13	0,17
b ₃	0,57	0,56	1,02	0,42
b ₁₁	1,41	0,82	1,73	0,23
b ₂₂	0,43	0,82	0,52	0,65
b ₃₃	0,03	0,82	0,03	0,98
b ₁₂	0,66	0,78	0,84	0,49
b ₁₃	1,06	0,78	1,35	0,31
b ₂₃	0,25	0,78	0,31	0,78

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Tabela 8 - Análise da variância (ANOVA) da CN

Fonte	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	Test F	p-valor
Regressão	28,02	9	3,11	0,87	0,58
Residual	11,34	5	2,27		
Falta de ajuste	6,41	3	2,14		
Erro puro	4,93	2	2,47		
Total	39,37	14			

$R^2 = 0,7118$ (% de variação explicada)

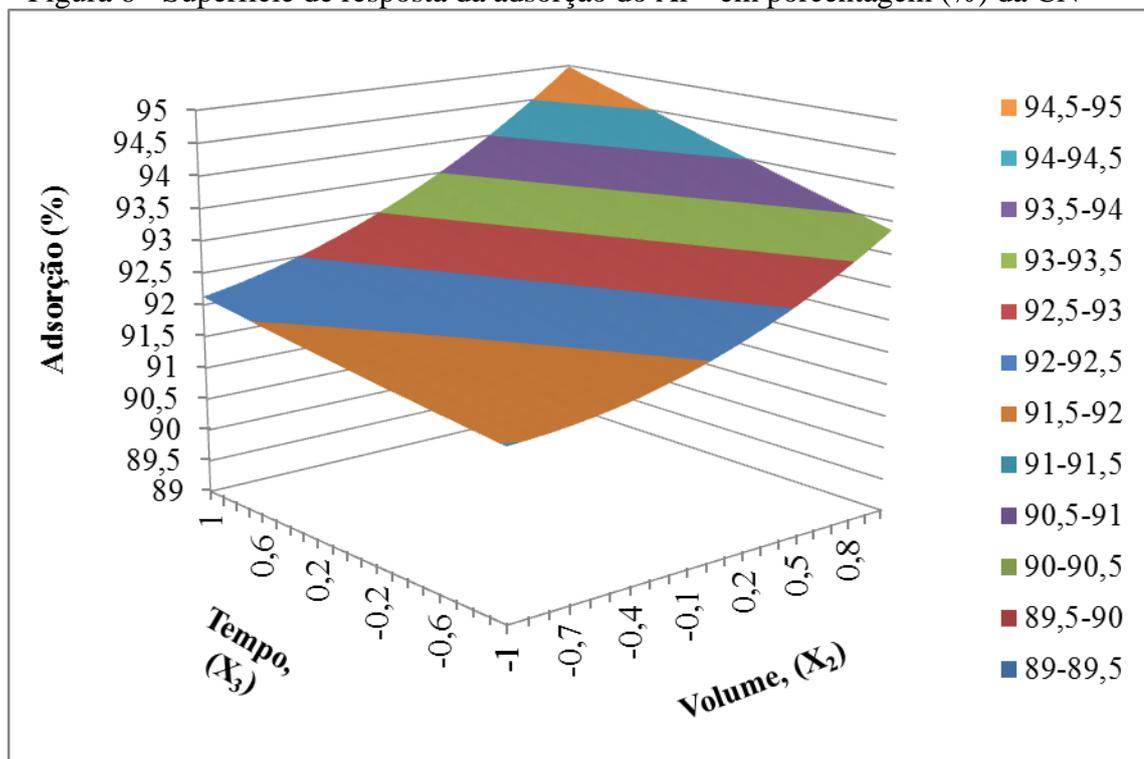
$R^2_{Max} = 0,8746$ (% de variação máxima explicada)

O modelo consegue explicar $(0,7118/0,8746) \times 100 = 81,38\%$;

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Uma vez que o modelo não apresentou falta de ajuste, pois o F_{cal} (0,87) é menor que o F_{crit} (19,16) e o p-valor (0,58) da ANOVA foi maior do que alfa ($\alpha = 0,05$). Logo, a RSM pode ser realizada com propriedade. A capacidade de adsorção da CN em relação às variáveis independentes X_3 (tempo de contato) e X_2 (volume da solução de Al^{3+}) do processo pode ser visualizada através da superfície de resposta apresentada na Figura 6. Analisando a superfície percebe-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento concomitante das variáveis X_2 e X_3 . Em outras palavras, a capacidade de adsorção do Al^{3+} aumentou com o aumento do volume da solução de Al^{3+} e com o tempo de contato respectivamente. A explicação pode estar relacionada com o fato de que o maior volume da solução proporciona o excesso de íons metálicos em solução que são atraídos pelos sítios do biossorbente no que diz respeito aos locais de ligação disponíveis.

Figura 6 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CN



Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Já para CTA, os cálculos mostraram que nenhum efeito bem como a interação entre estes com a exceção da média foi significativo a 95% de confiança, pois os p-valores foram maiores do que o valor do alfa ($\alpha = 0,05$). As repostas obtidas para este conjunto experimental ficaram entre 53,84% e 72,61%. Além disso, o modelo apresentou ausência de falta de ajuste,

pois o F_{cal} (1,29) é menor que o F_{crit} (19,16) e o p-valor (0,47) da ANOVA foi maior do que alfa ($\alpha = 0,05$).

Tabela 9 - Coeficientes do modelo da CTA.

Fatores	Coefficientes	Erro	Test t	p-Valor
b ₀	61,87	3,08	20,09	0,002
b ₁	0,27	1,89	0,14	0,90
b ₂	-2,68	1,89	-1,42	0,29
b ₃	0,62	1,89	0,33	0,77
b ₁₁	-2,71	2,78	-0,98	0,43
b ₂₂	5,79	2,78	2,09	0,17
b ₃₃	2,17	2,78	0,78	0,52
b ₁₂	-4,41	2,67	-1,65	0,24
b ₁₃	5,85	2,67	2,19	0,16
b ₂₃	-1,32	2,67	-0,49	0,67

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Tabela 10 - Análise da variância (ANOVA) da CTA

Fonte	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	Test F	p-valor
Regressão	457,99	9	50,89	1,29	0,47
Residual	166,76	5	33,35		
Falta de ajuste	109,83	3	36,61		
Erro puro	56,92	2	28,46		
Total	624,24	14			

$R^2 = 0,7337$ (% de variação explicada)

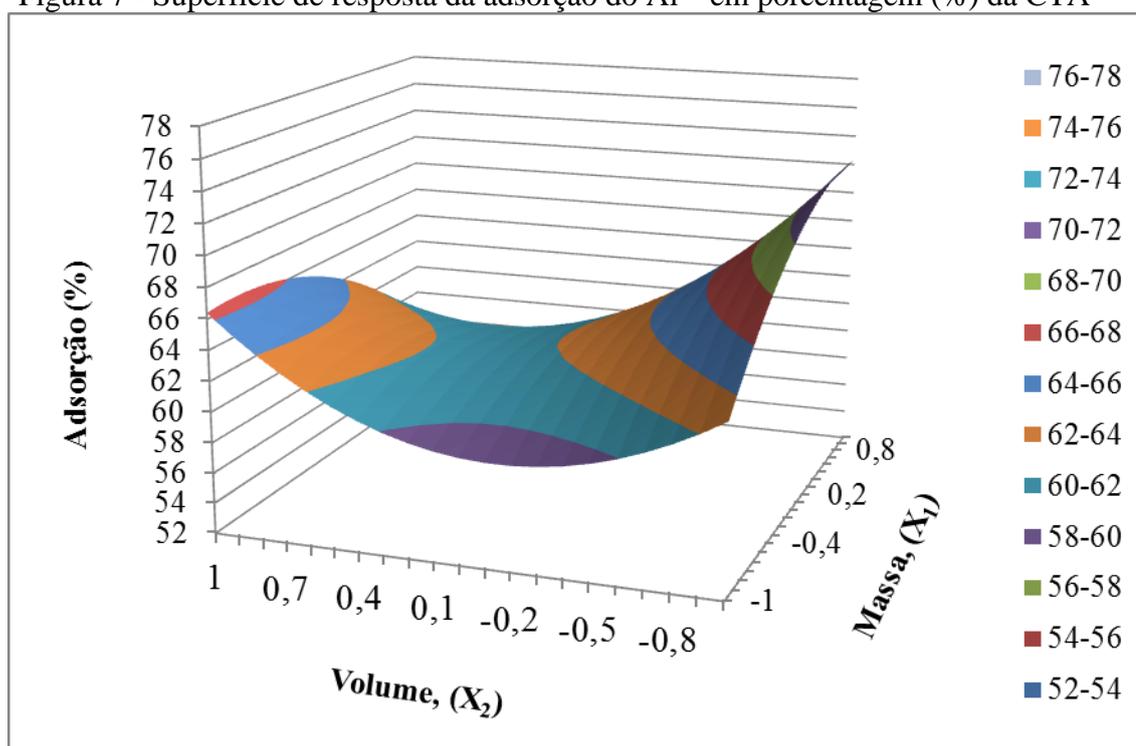
$R^2_{Max} = 0,9088$ (% de variação máxima explicada)

O modelo consegue explicar $(0,7337/0,9088) \times 100 = 80,73\%$

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

A capacidade de adsorção da CTA na relação das variáveis independentes X_2 (volume da solução de Al^{3+}) e X_1 (massa do adsorvente) do processo pode ser visualizada através da superfície de resposta apresentada na Figura 7. A superfície de resposta apresenta tendência de aumento quando a variável X_1 se encontra no nível alto e a variável X_2 no nível baixo concomitantemente.

Figura 7 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CTA



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Já para a CTB, que apresentou a melhor resposta dos três conjuntos experimentais, os cálculos mostraram que para além da média o efeito principal X_3 (tempo de contato) foi significativo (p -Valor < 0,05) a 95% de confiança. O efeito X_3 (valor absoluto de $t = 4,83$) e a interação X_1X_2 (valor absoluto de $t = 3,52$) foram muito insignificantes. Em contra partida, houve uma forte interação entre a massa do adsorvente e o tempo de contato, que foi refletida pelo seu valor correspondente de t (valor absoluto $t = 4,15$). No entanto, os resultados dos coeficientes do modelo (Tabela 12) para esse conjunto experimental, mostram que apesar de que a maior capacidade de adsorção ter sido na ordem dos 97,56% essa não tem importância estatisticamente aceitável. Desse modo, deve-se considerar a resposta referente à interação X_1X_3 devido à sua importância estatística cuja capacidade de adsorção do metal foi de 95,70%. O ajuste do modelo também foi verificado pelo coeficiente de correlação múltipla (R^2). O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6638, e o coeficiente de determinação máxima foi de 0,9824. O modelo foi relativamente adequado para representar as relações reais entre os parâmetros com uma explicação de 67,57% atribuído às variáveis independentes e 32,43% do total das variações não foi explicado pelo modelo. O modelo não apresentou de falta de ajuste, pois F_{calc} foi menor (12,09) que o F_{crit} (19,16) e o p -valor (0,07)

da ANOVA foi maior que alfa ($\alpha = 0,05$), indicando que o modelo é adequado para representar os dados experimentais obtidos.

Tabela 11 - Coeficientes do modelo da CTB

Fatores	Coeficientes	Erro	Test t	p-Valor
b ₀	91,21	0,48	189,85	0,00
b ₁	-0,88	0,29	-2,98	0,10
b ₂	0,46	0,29	1,58	0,26
b ₃	-1,42	0,29	-4,83	0,04
b ₁₁	0,25	0,43	0,59	0,62
b ₂₂	0,04	0,43	0,09	0,94
b ₃₃	1,22	0,43	2,82	0,11
b ₁₂	-1,46	0,42	-3,52	0,07
b ₁₃	1,73	0,42	4,15	0,05
b ₂₃	0,75	0,42	1,79	0,21

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Tabela 12 - Análise da variância (ANOVA) da CTB

Fonte	Soma quadrática	G.L	Média quadrática	Test F	p-valor
Regressão	52,34	9	5,82	12,09	0,07
Residual	26,51	5	5,3		
Falta de ajuste	25,13	3	8,38		
Erro puro	1,38	2	0,69		
Total	78,85	14			

R² = 0,6638 (% de variação explicada)

R²Max = 0,9824 (% de variação máxima explicada)

O modelo consegue explicar $(0,6638/0,9824) \times 100 = 67,57\%$

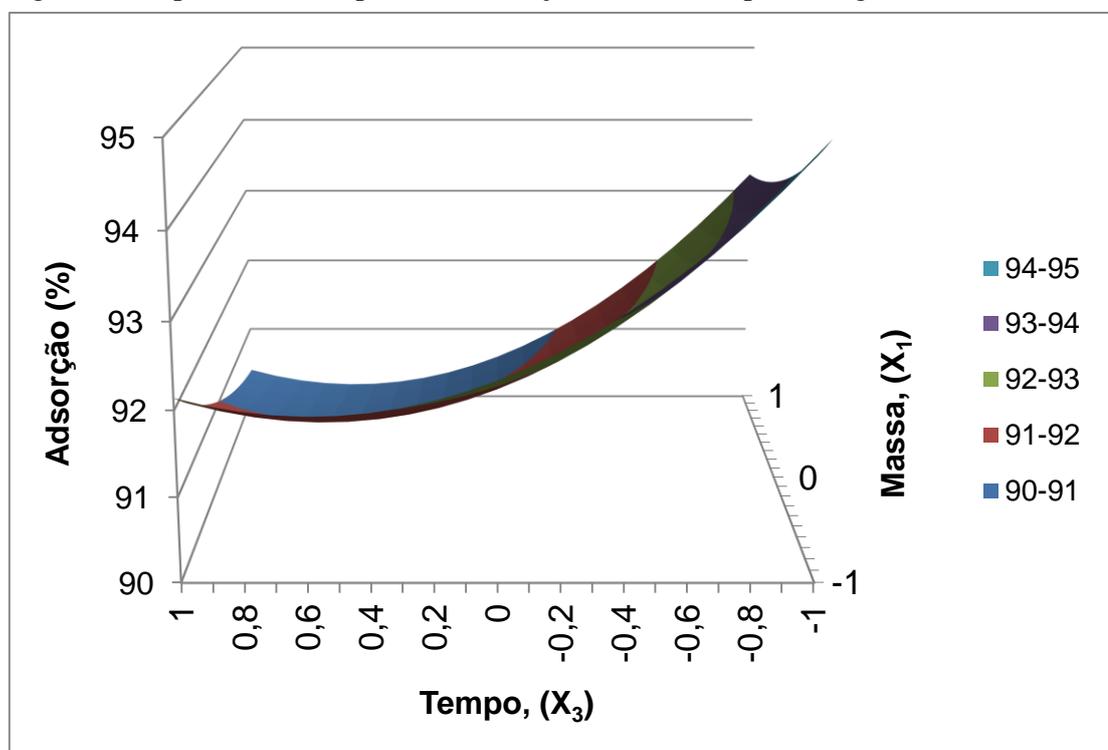
Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

A capacidade de adsorção da CTB na relação das variáveis independentes X₃ (tempo de contato) e X₁ (massa do adsorvente) do processo pode ser visualizada através da superfície de resposta apresentada na Figura 8. Analisando a superfície percebe-se que a variável X₃ influencia fortemente na capacidade de adsorção do metal. A capacidade de adsorção do Al³⁺

aumenta com a diminuição da massa do adsorvente e o tempo de contato respectivamente. A razão pode estar relacionada ao volume da solução Al^{3+} que é inferior para uma quantidade maior de sítios ativos do biossorvente. No entanto, ainda que se diminua o tempo, devido à existência de poucos íons livres na solução, o processo de adsorção não sofrerá nenhuma interferência.

Portanto, as condições ótimas para adsorção de Al^{3+} utilizando o biossorvente foram: massa do adsorvente 0,1500 g, volume da solução de Al^{3+} 7,5 mL e tempo de contato de 5 horas. Outros estudos, como o de efeito de pH e estudo de isothermas de adsorção foram conduzidos de acordo com estas condições estabelecidos pelo planejamento experimental.

Figura 8 - Superfície de resposta da adsorção do Al^{3+} em porcentagem (%) da CTB



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

4.3. Efeito do pH na adsorção do Al^{3+} pelo biossorvente

O estudo do pH de uma solução é importante para o estabelecimento da sorção ótima dos íons metálicos na superfície sólida. No entanto, depois de encontradas as condições ótimas de adsorção do Al^{3+} e não tendo sido conseguido a remoção do Al^{3+} a 100% houve a necessidade de otimizar o pH. A faixa do pH escolhida compreendeu o pH 4, 5 e 6 para uma mesma concentração do Al^{3+} 30 mg L^{-1} . O ajuste de pH foi feito usando as soluções de NaOH

e HCl na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. A restrição da faixa 4 à 5 teve como base a princípio o valor do pH da precipitação máxima do alumínio ($\text{pH} = 5,72$) calculado a partir de K_{ps} (2×10^{-32}) do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o que já vem reportado nas literaturas, pois, em pH baixos predominam altas concentrações de íons H^+ presentes em solução que competirão com o metal pelos os sítios do adsorvente e em pH altos observa-se a formação de complexos hidroxilos que causam a precipitação do metal em forma de hidróxido (KUMAR & BANDYODHYAY, 2006; EL-SHAFFEY, 2007; MIMURA *et al.*, 2010).

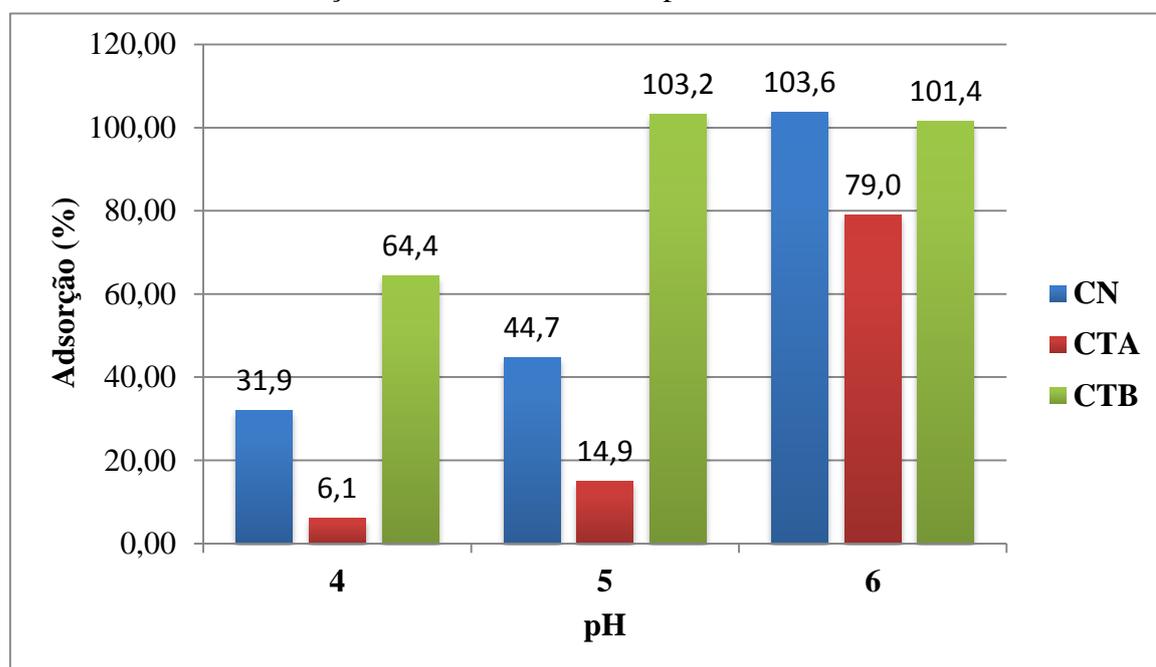
Primeiramente, foi feita a pesagem de forma aleatória das massas das amostras, estas foram postas em contato com 7,5 mL das soluções de Al^{3+} e de imediato agitadas uma a uma no vortex por 1 minuto e mantidas em repouso na bancada até antigir-se o tempo de equilíbrio de adsorção e novamente as amostras foram agitadas também por um minuto. Posto isso as amostras foram filtradas para tubos *Falcons* e a análise foi realizada no F AAS.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados relativos às capacidades máximas de adsorção em porcentagens das três amostras: CN, CTA e CTB. A princípio o pH 6 parece ser o melhor para os três conjuntos experimentais. Portanto, na prática as capacidades de adsorção apresentadas em pH 6 são do tipo falso positivo, pois as porcentagens altas pode serem devido a precipitação de uma boa parte considerável do metal presente em solução que interferem no processo de adsorção. Pois através de um experimento teste usando uma solução de 30 mg L^{-1} de Al^{3+} em pH 5,5 realizado nas mesmas condições com controle da força iônica, no entanto sem colocar em contato com o biossorvente, verificou-se que ocorre uma perda em tornos de 30% de Al^{3+} por precipitação o que confirmou categoricamente o pH em que ocorre a precipitação máxima do Al^{3+} e isso não é descrito nas literaturas! Portanto, o pH 6 não foi adequado para avaliar a adsorção do Al^{3+} pelo biossorvente empregado no estudo.

No entanto, através do estudo do efeito do pH verificou-se que as capacidades apresentadas pelos conjunto experimentais da CN e CTA obtidos pelos planejamentos de experimentos fatoriais realizados deveriam apresentar os perfis idênticos dos apresentados no estudo do efeito do pH! Porém, isso não aconteceu devido que quando foi feito o planejamento não foi controlado a força iônica durante o ajuste de pH e isso contribuiu para uma ligeira precipitação do Al^{3+} o que conseqüentemente resultou nas capacidades de adsorção altas para estes dois (CN e CTA) conjuntos experimentais.

Já pH 4, todas as cascas apresentaram uma baixa capacidade de adsorção devido ao excesso de íons H^+ em volta dos sítios ativos do adsorvente, o que impossibilita a atração do Al^{3+} devido a forças repulsivas entre estes, originando uma espécie de competição pelos sítios ativos (LOW *et al.*, 2000; SOUSA 2007; MIMURA, *et al.*, 2010). Desse modo, o melhor pH para adsorção de Al^{3+} foi 5 apresentado pela CTB que foi de 103% com uma margem de erro de $\pm 2,5\%$.

Figura 9 - Estudo de pH na adsorção de Al^{3+} por CN, CTA e CTB. Condições: Conc. de Al^{3+} 30,0 mg L⁻¹, Massa de adsorvente 0,1500g (tamanho da partícula $\geq 500 \mu m$), Volume da solução de Al^{3+} 7,5 mL; Tempo de contato 5 horas



Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

4.4 Isotermas de adsorção

Já aqui são apresentados os resultados relativos ao estudo de isotermas de adsorção das três amostras de cascas de arroz investigadas (CN, CTA e CTB), cujo suas isotermas ajustadas segundo a equação de Langmuir na sua forma linearizada (Equação 3 do item 1.6.1) estão apresentadas nas figuras 10, 11 e 12 respectivamente. Analisando os dados experimentais apresentados na Tabela 14, percebe-se que estes foram mais bem ajustados segundo a Equação de Langmuir, refletido pelo os seus coeficientes de determinação (R^2) que foram melhor para os três conjuntos experimentais contrariamente aos coeficientes de determinação obtidos pela equação de Freundlich também na sua forma linearizada (Equação

6 do Item 1.6.2). No entanto, a adsorção do Al^{3+} pelo bioissorvente seguiu o modelo de Langmuir, que segundo o mesmo o íon metálico é adsorvido em uma monocamada que recobre a superfície do bioissorvente, ou seja, o íon adsorvido em cada sítio ativo específico não afeta a adsorção do seu próximo. Porém, embora as isothermas de adsorção do Al^{3+} pela CN e CTA estejam bem ajustadas, a energia de ligação (K_L) do Al^{3+} nestas foi muito baixa, traduzindo deste modo que houve uma baixa afinidade entre os sítios de adsorção do bioissorvente pelas espécies do metal, o que diminui a fixação deste na superfície do bioissorvente.

Por outro lado, a isoterma da CTB teve o K_L melhor, demonstrando que os sítios de adsorção tiveram uma alta afinidade pelas espécies do metal (GONÇALVES et al., 2013). Desse modo, a CTB apresentou uma capacidade máxima de adsorção b ($4,59 \text{ mg g}^{-1}$), indicando no entanto a existência de uma alta afinidade do íon metálico pelo bioissorvente após sua modificação química com NaOH corroborando assim com estudo realizado com MIMURA e colaboradores (2010), que obtiveram uma capacidade máxima de adsorção para Al^{3+} de $5,76 \text{ mg g}^{-1}$, estudando a adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} empregando o mesmo bioissorvente. Segundo Tarley e Arruda (2004), que estudaram a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando também a casca de arroz, o aumento na capacidade de adsorção, verificada na CTB para o Al^{3+} , ocorre principalmente devido à dissociação de íons de hidrogênio ligados aos grupos hidroxila, carboxílico e outros grupos, o que proporciona uma superfície carregada negativamente, assim aumentando a sua afinidade para espécies metálicas.

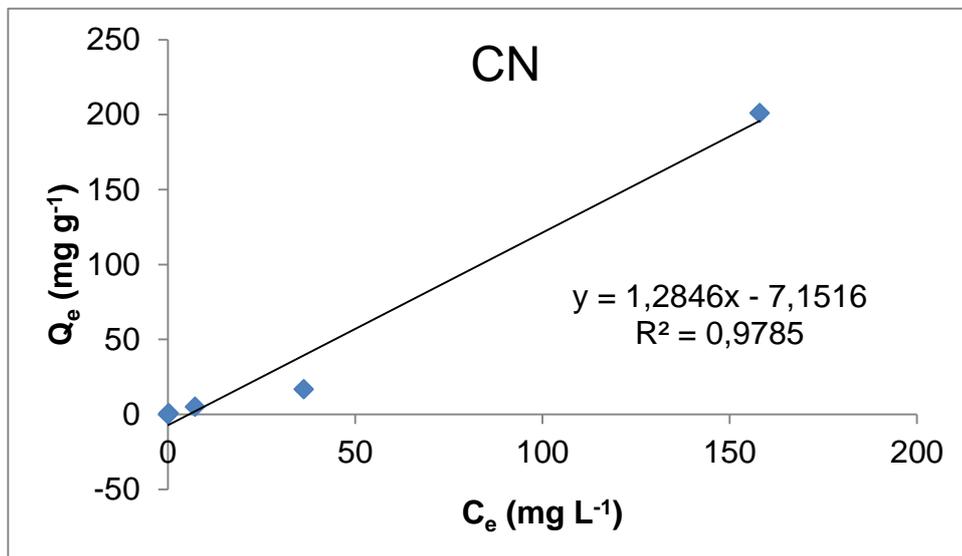
O modelo de Freundlich foi o que menos se ajustou para as cascas modificadas quimicamente, pois seus coeficientes de determinação foram muito baixos. A CN foi a que melhor se ajustou para esse modelo, com um R^2 de 0,9465. O valor de $1/n$ (0,39) demonstrou que o processo de adsorção do Al^{3+} é favorável (valor entre 0 e 1). De uma forma geral, o modelo de Freundlich não foi adequado para descrever os dados obtidos, o que indica que a superfície do bioissorvente estudado não é heterogênea, ou seja, não existem diferenças de energia de adsorção na superfície.

Tabela 13 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para adsorção do Al^{3+} por CN e por cascas modificadas quimicamente CTA e CTB.

Metal	Casca de arroz	Langmuir			Freundlich		
		b (mg g^{-1})	K_L (mg L^{-1})	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Al (III)	CN	0,78	-0,18	0,9785	0,61	0,39	0,9465
Al (III)	CTA	0,58	-0,86	0,9466	0,23	0,32	0,3852
Al (III)	CTB	4,59	0,26	0,9708	1,07	-0,01	5×10^{-05}

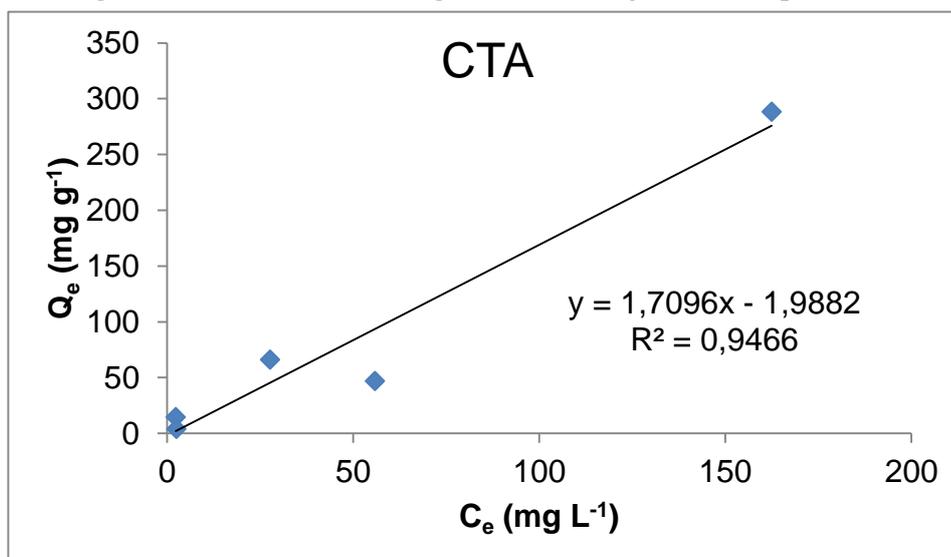
Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Figura 10 - Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} da CN



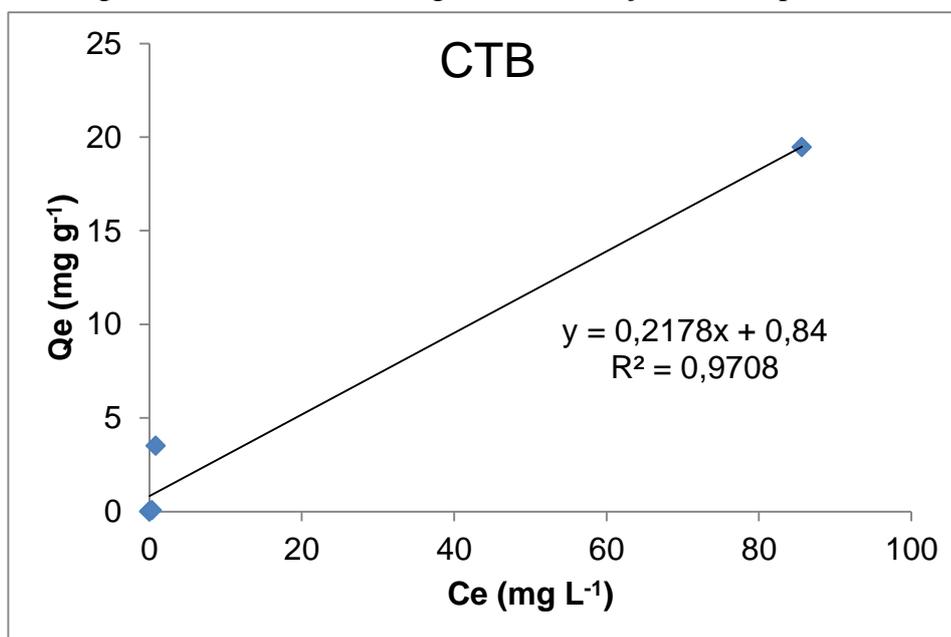
Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Figura 11 – Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} pela CTA



Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Figura 12 - Isoterma de Langmuir da adsorção de Al^{3+} pela CTB



Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

O estudo de isotermas de adsorção serviu também para avaliar a capacidade de carga que o material biossorvente consegue adsorver considerando a faixa de concentrações iniciais do metal usadas para o estudo (5,54; 15,83; 36,13; 79,82 e 173,79 mg L⁻¹). Na tabela 11 estão apresentados os resultados referentes a todo o processo envolvido no estudo de isotermas de

adsorção que originou as isotermas acima apresentadas para as três formas da casca de arroz, a saber, CN, CTA e CTB. Os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich foram estimados através de cálculos no *software* Microsoft Excel[®], para a modelagem das isotermas. A concentração de equilíbrio (C_e) e a concentração adsorvida foram expressas em média mais ou menos o desvio padrão referente a uma duplicata. Avaliando o processo em função da capacidade de adsorção em porcentagem (%) nota-se que a CTB foi a que teve alta recuperação do Al^{3+} em toda a faixa de concentrações estudadas, mostrando-se robusta para a adsorção do metal.

Tabela 14 – Faixa de concentração do Al^{3+} (Concentração inicial) considerada no estudo de isotermas de adsorção e respostas obtidas para CN, CTA e CTB

Amostras	Conc. inicial Co (mg L ⁻¹)	Conc. de equilíbrio Ce (mg L ⁻¹)	Conc. Adsorvida (mg L ⁻¹)	Adsorção máxima Q (mg g ⁻¹)	Adsorção %
CN	5,54	0,20 ± 0,14	5,34 ± 0,14	0,27	96,33
	15,83	0,00* ± 0,00	15,83* ± 0,00	0,79	100,00
	36,13	7,25 ± 1,97	28,88 ± 1,97	1,44	79,93
	79,82	36,25 ± 0,62	43,57 ± 0,62	2,17	54,59
	173,79	18,04 ± 4,27	15,75 ± 4,27	0,79	9,06
CTA	5,54	2,31 ± 0,13	3,23 ± 0,13	0,16	58,19
	15,83	2,51 ± 1,35	13,32 ± 1,35	0,67	84,13
	36,13	27,71 ± 0,34	8,42 ± 0,34	0,42	23,31
	79,82	55,86 ± 1,54	22,96 ± 1,54	1,20	30,02
	173,79	162,47 ± 2,54	11,31 ± 2,54	0,56	6,51
CTB	5,54	0,83 ± 0,18	4,72 ± 0,18	0,24	85,05
	15,83	0,03 ± 0,04	15,80 ± 0,04	0,79	99,84
	36,13	0,00* ± 0,00	36,13* ± 0,00	1,80	100,00
	79,82	0,33 ± 0,25	79,32 ± 0,25	3,97	99,59
	173,79	85,64 ± 6,44	88,14 ± 6,44	4,40	50,72

* Concentração de uma réplica

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a casca de arroz apresentou grande potencial e eficiência como biossorvente de baixo custo na remoção do metal estudado, indicando desse modo que esta é uma boa alternativa para o tratamento de águas e efluentes contaminados por alumínio. A aplicação da metodologia de superfície de resposta (RSM) através da realização do planejamento de experimento fatorial 3^3 Box-Behnken permitiu a eficiência e a economia do processo experimental em si, pois, ajudou na simplificação de alguns estudos como o estudo do efeito dosagem e estudo de cinética de adsorção e mostrou a variável X_2 (volume da solução de Al^{3+}) como sendo a mais importante no estudo. No entanto, a RSM foi uma ferramenta útil por possibilitar com certa eficiência na escolha das condições ótimas de adsorção do alumínio das variáveis testadas, cujas foram aplicadas em estudos posteriores.

Por outro lado, com a finalidade de identificar o pH ótimo para adsorção do Al realizou-se um estudo do efeito do pH onde a partir de dados experimentais foi verificado que o melhor pH de adsorção é 5,0. Portanto, esse estudo serviu para comprovar com exatidão o que já era previsto, pois a partir do pH anteriormente calculado com o K_{ps} do $Al(OH)_3$ era de se esperar que em pH 6,0 ocorresse a precipitação de grande parte do metal presente no sistema.

O estudo envolvendo isotermas de adsorção mostrou-se favorável para compreender o mecanismo de adsorção do Al. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais obtidos, comparativamente ao modelo de Freundlich. Portanto, o modelo de Langmuir permitiu estimar a capacidade máxima de adsorção do biossorvente, um parâmetro importante na comparação das eficiências do processo de adsorção nas cascas CN, CTA e CTB empregadas para adsorção de Al em amostras aquosas. A capacidade máxima de adsorção do Al foi apresentada pela CTB, com o valor de $4,59 \text{ mg g}^{-1}$, indicando desse modo a existência de uma alta afinidade do metal pelo biossorvente após a modificação química com solução de NaOH.

Portanto, embora o trabalho tenha estudado apenas a remoção do Al^{3+} em matriz aquosa por adsorção por casca de arroz usando as soluções sintéticas simulando um efluente

extremamente poluído, o biossorvente empregado mostrou-se apropriado ($Q_{\max} = 4,59 \text{ mg g}^{-1}$) para a remoção não apenas do Al^{3+} concluindo-se desse que pode ser usado também para a remoção de outras espécies metálicas corroborando assim com estudos reportados na literatura quando o mesmo biossorvente foi empregado na remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} (WONG *et al.*, 2003), adsorção de Cd^{2+} (KUMAR & BANDYOPADHYAY 2006), adsorção do Au^{3+} (XU *et al.*, 2013) adsorção de Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (MIMURA *et al.*, 2010).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; APPATURI, J. N.; IQBAL, A. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress, **Catalysis Today**, Pahang, v. 190, p. 2–14, Jun. 2012.

AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; ANWAR, S.; AHMAD, J.; AHMAD, R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, **Bioresource Technology**, v. 86, p. 147–149, 2003.

AJTONY, Z.; LACZAI, N.; SZOBOSZLAI, N.; BENCS, L. Quantitation of toxic elements in various water samples by mult-element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, v. 35, p. 1-54, 2014.

ANTUNES, L. Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A. Dissertação de Mestrado, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.

ATI-HELLAL, M.; HELLAL; F.; DACHRAOUI, M.; HEDHILI, A. Plackette Burman designs in the pretreatment of macroalgae for Pb, Cr and Al determination by GF-AAS. **C. R. CHIMIE**, v. 10, p. 839-849. 2007.

AZEVEDO, F. A. & CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**, São Paulo, Editora Atheneu, 2003

AZIZ, A.; OUALI, M. S.; ELANDALOUSSI, E. H.; MENORVAL, L. C. D.; LINDHEIMER, M. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 441–447, 2009.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª Edição, São Paulo, Bookman, 2002.

BIANCHIN, J. N. Caracterização e utilização de novos biossorbentes para determinação de metais em matrizes biológicas e ambientais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BOLETIM DA REPÚBLICA, PUBLICAÇÃO OFICIAL DA REPÚBLICA DE MOÇAMBIQUE, Regulamento sobre a Qualidade da Água para o Consumo Humano, I SÉRIE–Número 37, 2004. Disponível em http://www.legisambiente.gov.mz/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=101. Acesso em 15 de Jul 2013.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions (with discussion) **Journal of the Royal Statistical Society, B**, London, v.13, p. 1-45, 1951.

BULUT, V. N.; ARSLAN, D., OZDES; D., SOYLAK, M.; TUFEKCI, M. Preconcentration, separation and spectrophotometric determination of aluminium (III) in water samples and dialysis concentrates at trace levels with 8-hydroxyquinoline–cobalt (II) coprecipitation system, **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 331–336, 2010.

CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X. Synthesis of Alumina-Modified Cigarette Soot Carbon As an Adsorbent for Efficient Arsenate Removal, **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 53, p, 16051–16060, 2014.

CHUAH, T. G.; JUMASIAH, A.; AZNI, I.; KATAYON, S.; CHOONG, S. Y. T. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, **Desalination**, v. 175, p. 305-316, 2005.

CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S; NAVARRO, G. R. B. Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do alto Sorocaba (SP). **Química Nova**, v. 34, p. 610-616, 2011.

COSTA, E. P.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B.; SCHULTZ, M. S. The application of rice husk as adsorbent in removing the textile dye red remazol 5R, **Cad. Pesq.**, v. 16, n. 2, 2009.

CRUZ JUNIOR, O. F. C. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Manaus, 2010.

CUSTÓDIO, T. N.; MORAIS, A. R.; MUNIZ, J. A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas, **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 24, n. 4, p. 1008-1023, Out./Dez. 2000.

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

DEVECCHI, G. C. R.; FERREIRA P. C., ABREU, K. A.; MARIA, T.; TREVILATO, B.; MUÑOZ, S. I. S. Aluminum and Zinc levels in water from two towns having different water sources and treatment systems in São Paulo State. **O Mundo da Saúde**, v. 4, p. 619-627, 2006.

EL-SHAFFEY, E. I. Sorption of Cd (II) and Se (IV) from aqueous solution using modified rice husk, **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 546–555, 2007.

EPA - Environmental Protection Agency: PARAMETERS OF WATER QUALITY: Interpretation and Standards, Ireland, 2001. Disponível em: <http://www.epa.ie/pubs/advice/water/quality/#.VTctuCFVikp>. Acesso em 19 de Março, 2015.

FEDERAL REGISTER, National primary drinking water regulations: Rules and regulations, **Environmental Protection Agency**, Vol. 56, n. 126, 1991.

FILHO, H. J. I; SALAZAR, R. F. S.; CAPRI, M. R.; NETO, Â. C.; ALCÂNTARA, M. A. K.; PEIXOTO, A. L. C. **State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry**, Atomic Absorption Spectroscopy, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 39–47, 2009.

FRANKOWSKI, M.; FRANKOWSKA, A. Z.; KURZYCA, I.; NOVOTNÝ, K.; VACULOVIC, T.; KANICKÝ, V.; SIEPAK, M.; SIEPAK, J. Determination of aluminium in groundwater samples by GF-AAS, ICP-AES, ICP-MS and modelling of inorganic aluminium complexes, **Environ Monit Assess**, v. 182, p. 71–84, 2011.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J.P.; SILVA JUNIOR, L. C.S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil, **Holos**, v. 29, 2013.

KAZI, T. G.; ARAIN, M. B.; JAMALI, M. K.; JALBAN, N.; BAIG, J. A.; SHAH, A. Q. Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A study case, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 301-309, 2009.

KHAN, S.; KAZI, T. G.; BAIG, J. A.; KOLACHI, N. F.; AFRIDI, H. I.; SHAH A. Q.; KANDHRO, G. A.; KUMAR, S. Separation and preconcentration of trace amounts of aluminum ions in surface water samples using different analytical techniques, **Talanta**, v. 80, p. 158–162, 2009.

KOMAREK, J.; CERVENKA, R.; RUZICKA, T.; KUBAN, V. ET-AAS determination of aluminium in dialysis concentrates after continuous flow solvent extraction, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 45, p. 504–509, 2007.

KRISHNANI, K. K.; MENGB, X.; CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1222–1234, 2008.

KUMAR, P. S.; SENTHAMARAI, C.; DEEPTHI, A. S. L. S.; BHARANI, R. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism of Pb (II) ions removal from aqueous solution using chemically modified agricultural waste, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, 2013.

KUMAR, U & BANDYODHYAY, M. Sorption of Cadmium from solution using pretreated rice husk, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 104-109, jun. 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, Y.; DING, X.; GUO, Y.; RONG, C.; WANG, L.; QU, Y.; MA, X.; WANG, Z. A new method of comprehensive utilization of rice husk, **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p 2151-2156, 2011.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Application of Langmuir and Freundlich models of the adsorption of cadmium and lead in different classes of Brazilian soils, **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, G.; MÜLLER, D. B. Addressing sustainability in the aluminum industry: a critical review of life cycle assessments, **Journal of Cleaner Production**. v. 35, p 108-117, 2012.

LOW, K. S.; LEE, C.K.; LIEW, S.C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, **Process Biochemistry**, v. 36, p. 59–64, 2000.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 428-461, 2013.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 8ª Edição, New York, CRC Press, 2004.

McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York. 5º Edition. McGraw-Hill International Editions, 1993.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MIMURA, A. M. S; SALES, J. R. C; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão, **Química Nova na Escola**, Vol. 32, Nº 1, p. 53-56, 2010.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na indústria**, 4ª Ed., São Paulo, Bookman, 2010.

OLIVEIRA, D. G. Estudo da aplicação do biocarvão de serragem na adsorção e degradação de propranolol presente em efluentes aquosos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del-Rei Campus Alto Paraopeba, Ouro Branco, 2013.

OLIVEIRA, S. A. Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

POWELL, R. M.; PULS, R. W.; HIGHTOWER, S. K.; SABATINI, D. A. Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation, **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 8, pp. 1913-1922, 1995.

Resolução CONAMA No. 357 de 17 Março de 2005. Disponível em http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/resolucao_conama357.pdf. Acesso em 07 de Jun 2013.

REYES, J.; ZAMORA, P. P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos, **Química Nova**, v. 21, No 2, 1998.

RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F. **Planejamento e Otimização de Processos**, 2ª Ed., São Paulo, Cárita Editora, 2010.

ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A. Resolução CONAMA Nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins? **Revista Analytica**, Nº22, p. 74-85, 2006.

SANTOS, K. A.; SILVA, E. A.; BARICCATTI, R. A. Remoção do herbicida Bentazon de soluções aquosas utilizando adsorventes, **Engevista**, v. 15, n. 3. p. 242-247, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Sétima Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ed., São Paulo: CENGAGE Learning, 2006.

SOUZA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S. Aluminium in drinking water: An overview, **Water SA**, v. 25, No. 1, p. 47-56, 1999.

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, p. 6017–6027, 2008.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea, **Química Nova**, v. 34, p. 101-105, 2011.

TAN, K.H. **Principles of Soil Chemistry**. Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Roton, 2011.

TARLEY, C. R. T. & ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja NATURAL (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório, **Revista Analytica**, n. 04, p. 25-31, 2003.

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

TRIA, J.; BUTLER, E. C. V.; HADDAD, P. R.; BOWIE, A. R. Determination of aluminium in natural water samples, **Analytica Chimica Acta**, v. 588, p. 153–165, 2007.

VERÍSSIMO, M. I. S.; GOMES, M. T. S. R. The quality of our drinking water: Aluminium determination with an acoustic wave sensor, **Analytica Chimica Acta**, v. 617, p. 162–166, 2008.

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

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 195–226, 2009.

WELZ, B. & SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3 ed., WILEY-VCH, 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Aluminium in Drinking Water**. Background document for development of WHO - *Guidelines for drinking water quality*, 2003.

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk, **Process Biochemistry**, v. 39, p. 437-445, 2003.

XU, M.; YIN, P.; LIU, X.; TANG, Q.; QU, R.; XU, Q. Utilization of rice husks modified by organomultiphosponic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ion, **Bioresource Technology**, v. 149, p. 420–424, 2013.

YABE, M. J. S. & OLIVEIRA E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas, **Química Nova**, v. 21, n. 5, 1998.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIM, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: ELSEVIER SCIENTIFIC. 1996.

APÊNDICE A – Protocolo para quantificação do Al^{3+} em meio aquoso partindo da sua adsorção em cascas de arroz.

1. Pesar aleatoriamente as massas de 0,1500 g das amostras do bioissorvente (CN, CTA e CTB) conforme descrito no item 3.4 da parte experimental.
2. Preparar a solução de Al^{3+} com 0,2% de K^+ numa concentração específica conhecida e ajustar o pH da solução para 5,0 e conforme for preciso ajustar a força iônica (para o ajuste da força iônica preferencialmente usar o NaCl).
3. Utilizando uma bureta transferir volume de 7,5 mL da solução de Al^{3+} preparada (30 mg L^{-1}) para os *tubos Falcon* (limpos e descontaminados) contendo 0,1500g das amostras do bioissorvente.
4. Utilizando uma outra bureta transferir o mesmo volume apenas com a solução de KCl (K^+ 0,2%) para mesma massa do bioissorvente (0,1500 g) que servirá de branco do processo de adsorção.
5. Após a transferência de volume para cada amostra, de imediato agitar as amostras em contato com a solução num vortex (*chapa agitadora mais comumente utilizado*) por um minuto antes e coloca-las em repouso até atingirem o tempo de equilíbrio de adsorção (No estudo tempo de 5 horas) e novamente voltar agita-las também por um minuto.
6. Filtrar a solução de referência, o branco de adsorção e as soluções amostras utilizando funil de filtração e um papel de filtro para *tubos Falcon* e tampa-los devidamente.
7. Realizar a determinação de Al em soluções filtradas por F AAS ajustando a vazão da chama ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$) para 4.3 fazendo a leitura após a calibração do método na ordem: soluções de referência → brancos de adsorção → soluções amostras.

NOTA: Todo o processo desde a pesagem da amostras do bioissorvente, a transferência do volume da solução de Al^{3+} para os tubos *Falcon* contendo as amostras do bioissorvente, a agitação no vortex e a análise no F AAS deverá ser feita aleatoriamente.

APÊNDICE B – “Análise e determinação simultânea de nitrato e nitrito amostras de água de abastecimento e de mina por Eletroforese Capilar”

1. Introdução

Na água também são encontrados compostos indesejáveis, como os íons nitrito e nitrato. O nitrito está normalmente presente no ambiente em concentrações “traço”, como consequência da sua rápida oxidação a nitrato por bactérias nitrificantes. A sua elevada concentração acontece quando a reação de nitrificação é afetada por uma série de fatores como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, número de bactérias nitrificantes e presença de compostos inibidores (HORITA *et al.*, 1997). O nitrito está presente no solo e nas águas, com sérias implicações para o ambiente e saúde humana. Nas águas naturais, a sua presença constitui um indicativo de poluição (BRANDÃO *et al.*, 2012; POURREZA *et al.*, 2012). Os íons nitrito são tóxicos, mesmo em baixas concentrações e podem causar a morte por asfixia. A toxicidade deste é principalmente devido ao fato de poder reagir com aminas secundárias ou terciárias presentes no corpo humano formando nitrosaminas, que são conhecidos como agentes cancerígenos (NORROZIFAR *et al.*, 2006).

Já o nitrato, é um dos íons mais encontrados em águas naturais, geralmente ocorrendo em baixos teores nas águas superficiais. O seu consumo através das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998). O desenvolvimento da metemoglobinemia a partir do nitrato nas águas potáveis depende da sua conversão biológica para nitrito durante a digestão. Crianças menores de 3 meses de idade são bastante susceptíveis ao desenvolvimento desta doença, fato também observado em adultos que apresentam problemas gástricos, anemia, e em mulheres grávidas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998).

1.1. Técnicas analíticas para análise e determinação nitrato e nitrito

O interesse em técnicas analíticas que possam substituir a metodologias clássicas para a determinação de nitrito e nitrato tem aumentado devido às desvantagens apresentadas por estas. Entre as desvantagens referidas destacam-se o consumo de tempo especialmente na etapa de preparo de amostra, baixa frequência analítica e uso de volumes maiores de solvente, alguns deles corrosivos ou tóxicos. No entanto, dentre as técnicas que supririam essas desvantagens incluem a Cromatografia, Calorimetria, Voltametria, Potenciometria, Análise por Injeção em Fluxo com detecção espectrofotométrica e Eletroforese Capilar (BETTA *et al.*, 2014; NORROZIFAR *et al.*, 2006; AYALA *et al.*, 2012). Porém, normalmente o método de calorimetria é o mais comum para a determinação de nitrato e nitrito em água (HORITA *et al.*, 1997; AYALA *et al.*, 2012). No entanto a eletroforese capilar recentemente tem atraído muita atenção por causa da sua alta frequência analítica e facilidade de uso, isto é, oferece uma completa automação de análise (GUAN & LUO, 1995; MIYADO *et al.*, 2003). Por outro lado, a atração pela esta técnica analítica ocorre porque a EC possui uma habilidade única de separar moléculas carregadas, o que é de interesse dos bioquímicos, biólogos e químicos clínicos (BETTA *et al.*, 2014). Outra vantagem da EC é a sua compatibilidade com uma variedade de sistemas de detecção disponíveis das outras técnicas, o que faz dela uma técnica muito mais sensível e reprodutível que os métodos que empregam géis (TAVARES, 1996).

1.2 Eletroforese Capilar

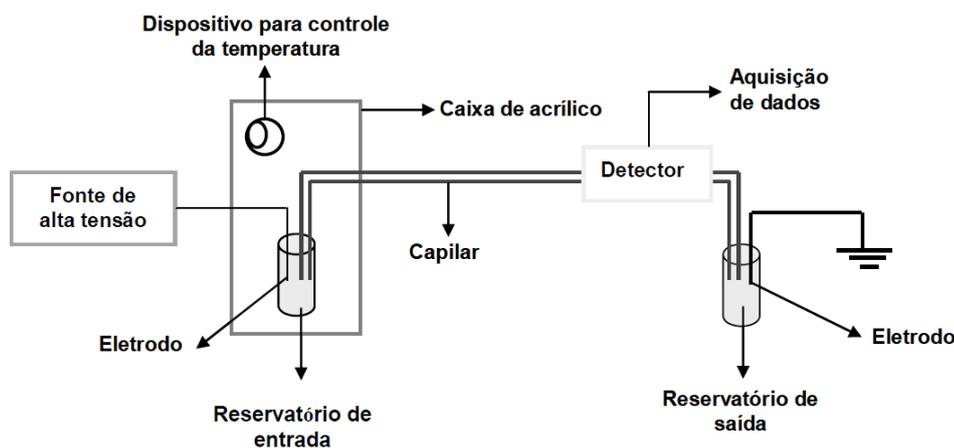
1.2.1 Conceito e aspectos gerais

A eletroforese capilar (EC) é uma técnica de separação que se baseia na migração diferenciada de compostos neutros, iônicos ou ionizáveis, através de uma solução eletrolítica contida no interior de um tubo capilar, mediante a aplicação de um campo elétrico (OLIVEIRA *et al.*, 2012;). A técnica foi inicialmente desenvolvida por Arne Tesiluis por volta dos anos 1930 onde o enfoque foi estudar proteínas do soro sanguíneo (SKOOG *et al.*, 2006). A EC possui uma larga aplicação envolvendo separações analíticas difíceis que vão desde: ânions e cátions inorgânicos, aminoácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carboidratos, peptídeos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos, polinucleotídeos, e

inúmeras outras espécies (SKOOG *et al.*, 2006). Desde a sua introdução por Jorgenson e Lukacs em 1981 até a temporada atual a EC tem sido aceita cada vez mais como um dos importantes métodos analíticos (QUEIROZ, 2001).

Por outro lado, um aspecto bastante interessante da EC está relacionado na simplicidade da sua instrumentação como pode ser observado na Figura 1 através do diagrama esquematizado em blocos. O conjunto consiste de uma fonte de alta tensão (5 a 30 kV) que pode ser operado a uma voltagem constante e/ou corrente contínua, um capilar (o de sílica fundida é mais comumente empregado) preenchido de tampão, reservatórios, eletrodos (geralmente de platina) e um detector apropriado (TAVARES, 1996).

Figura 1 - Esquema em blocos de um equipamento de eletroforese capilar



Fonte: TAVARES, 1996

A introdução de amostra no capilar é realizada em uma das extremidades e a detecção noutra, sendo que a maneira como ela é introduzida reflete diretamente na sua quantificação. As amostras em EC são introduzidas no capilar por métodos eletrocinéticos ou hidrodinâmicos, onde uma das extremidades do capilar é inserida em frasco contendo amostra. Na injeção eletrocinética, é estabelecido em todo comprimento do capilar um gradiente de potencial por um tempo conhecido, enquanto que na injeção hidrodinâmica tem sido um gradiente de pressão (TAVARES, 1996). Portanto, o uso de capilar tem dentre as várias vantagens também a particularidade com respeito ao efeito Joule. Por outro lado, a sua alta resistência elétrica permite a aplicação de campos elétricos altos o favorece para um tempo de análise curto, alta eficiência e resolução (QUEIROZ, 2001).

As separações em EC são feitas com base em um fluxo induzido, chamado fluxo eletroosmótico (FEO), que é responsável pelo movimento dos solutos no interior do capilar em direção ao detector. Desta forma, um gráfico tempo em função da resposta chamado de eletroferograma é gerado pelo detector (COLOMBARA, *et al.* 1997).

1.2 Justificativa

As precárias condições de saneamento e da má qualidade das águas é um fenômeno muito frequente em países em desenvolvimento como é o exemplo de Moçambique. As doenças diarreicas de veiculação hídrica, como, por exemplo, febre tifoide, cólera, salmonelose, shigelose e outras gastroenterites, poliomielite, hepatite A, verminoses, amebíase e giardíase, têm sido responsáveis por vários surtos epidêmicos e pelas elevadas taxas de mortalidade infantil, estando estas diretamente relacionadas à água de consumo humano (FREITAS *et al.*, 2001). Em virtude disto, a monitoração de nitrato e nitrito, em águas naturais e de abastecimento, é importante para avaliar a qualidade destas uma vez que são disponibilizadas para o consumo humano. Desse modo, a fim de perceber o grau de toxicidade ao qual o ser humano está exposto com enfoque para estes ânions, o presente trabalho presou-se na análise e a quantificação de nitrato e nitrito utilizando a técnica analítica eletroforese capilar em amostras de água da região de Juiz de Fora e outras regiões do Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Analisar e determinar simultaneamente nitrato e nitrito em amostras de águas de abastecimento e de mina da região de Juiz de Fora e outros municípios do Brasil por eletroforese capilar.

2.2. Objetivos específicos

1. Avaliar a existência de NO_2^- e NO_3^- em água da região de Juiz de Fora e outras municípios do Brasil;
2. Quantificar as espécies NO_2^- e NO_3^- por eletroforese capilar em amostras de águas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho foram utilizadas soluções padrões estoques de 1000 mg L^{-1} de íons Nitrito e Nitrato preparados a partir seus respectivos sais: NaNO_2 e NaNO_3 de grau analítico da marca SIGMA ALDRICH (São Paulo - SP, Brasil).

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema Osmose Reversa – Quimis[®], Modelo Q842) e a mesma foi também utilizada para a lavagem da vidraria.

Foram utilizadas soluções de 10 mmol L^{-1} de Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (Sigma Aldrich, Brasil), e um tampão (pH 8,20) composto por 100 mmol L^{-1} de Tris (Hidroximetil) Amino Metano P.A. (Vetec, Rio de Janeiro - RJ, Brasil) e 50 mmol L^{-1} de Ácido Clorídrico P.A. (37% v/v – Vetec, Brasil) para o preparo de eletrólito. Também foi utilizada solução $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de Hidróxido de Sódio para o condicionamento do tubo capilar (TSU, $75 \mu\text{m} / 357 \mu\text{m}$, 48,5 cm) de sílica fundida com recobrimento externo de Fluoropolímero (Polymicro, Phoenix, AZ, EUA).

3.2 Instrumentação

A determinação de Nitrito e Nitrato foi realizada no equipamento de Eletroforese Capilar (Agilent Technologies, Modelo 7100 CE, Palo Alto, CA - USA) equipado com DAD (Diodo Array Detector), no comprimento de 210 nm, com um dispositivo de controle de temperatura (mantido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de aquisição $> 0,013 \text{ min}$ (0,25 segundos de tempo de resposta) a 20 Hz, e o tratamento de dados no software (ChemStation A.06.01).

3.3 Amostragem

As amostras de água (água de abastecimento, “mina” e água mineral) foram obtidas em diferentes locais do Brasil como é o caso de Americana, um município brasileiro localizado na região de Campinas, no estado de São Paulo; Juiz de Fora, município brasileiro localizado no interior do estado de Minas Gerais e Natal, município brasileiro, capital do estado do Rio Grande do Norte, no período compreendido entre Março 2013 a junho de 2014.

Os pontos de coleta das amostras foram georreferenciados por colaboradores locais e as mesmas foram armazenadas em frascos de plástico a 4 °C. No ponto de coleta foram adicionados de uma a três gotas de solução de formaldeído 37,5% nas amostras em frascos de 15 mL ou 50 mL para prevenção da ação dos microorganismos. A quantidade de amostra coletadas foi entre 15 mL e 50 mL para cada ponto amostrado.

3.4 Análise e determinação de nitrato e nitrito em amostras de água por CE

A determinação de Nitrato e Nitrito foi realizada segundo a metodologia desenvolvida e otimizada por OLIVEIRA *et al.* (2012), estudando os mesmos ânions. Para isso, foi utilizado um tubo capilar (TSU) de sílica fundida com recobrimento externo de Fluoropolímero (Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, EUA), com comprimento total de 48,5 cm, 75 µm de diâmetro interno e 357 µm de diâmetro externo. Após o preparo das amostras por analisar no equipamento, o capilar foi condicionado com a solução de Hidróxido de Sódio 1,0 mol L⁻¹ por 30 minutos, água deionizada por 15 minutos e solução eletrolítica composta por tampão TRIS/HCl e CTAB também por 15 minutos, para o capilar a ser usado pela primeira vez (capilar novo) e nas próximas vezes o capilar foi condicionado num tempo reduzido, isto é, 15 minutos de condicionamento com a solução de Hidróxido de Sódio 1,0 mol L⁻¹, 5 minutos com água deionizada e 5 minutos com a solução eletrolítica. Após o condicionamento iniciou-se a sequência injetando as amostras e entre as corridas o capilar foi condicionado por 2 minutos com a solução de Hidróxido de Sódio 1,0 mol L⁻¹, água deionizada e solução eletrolítica. A injeção das amostras foi realizada no modo hidrodinâmico a 50 mbar, por 10 segundos e o sistema eletroforético foi operado sob polaridade inversa e na condição de voltagem constante de -15 kV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise e determinação de nitrato e nitrito em amostras de água por CE

A quantificação de nitrito e nitrato foi feita através de uso de curva de dois pontos com adição de padrão considerando apenas um incremento para cada replicata autêntica. Após a análise das amostras, os demais picos (bandas de pequena espessura), gerados num gráfico do sinal analítico em função do tempo, denominado eletroferograma foram integrados. A integração foi feita utilizando-se numa primeira instância o software *ChamStation – Instrument 1 offline* e noutra um integrador “Chromoforese” desenvolvido no grupo com a finalidade de obter as absorbâncias integrada referentes a amostras e padrões que foram utilizadas nos cálculos para a quantificação dos analitos.

Utilizando a fórmula expressa pela Equação em 1 foi possível quantificar a concentração do nitrato nas amostras.

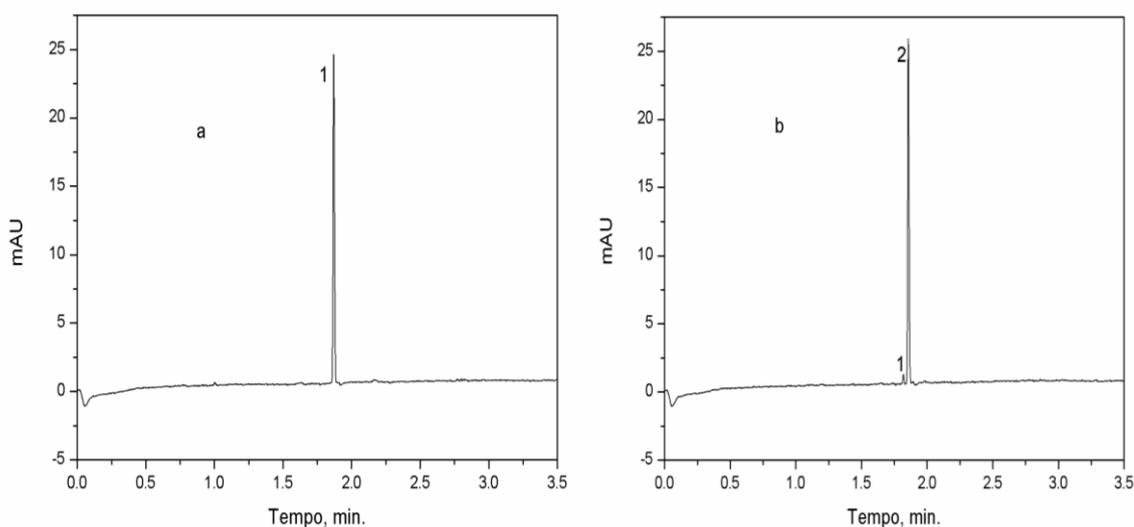
$$C_x = \frac{A_1 C_s V_s}{(A_2 - A_1) V_x} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: A_1 - é absorbância de amostra diluída; A_2 - é absorbância da amostra mais padrão; C_s - é a concentração do padrão da solução estoque; V_s - é o volume do padrão adicionado à amostra e; V_x - é o volume da amostra.

Na Figura 2 estão apresentados os eletroferogramas típicos para esses analitos, cujos perfis são bastante parecidos. Em (a) tem-se o eletroferograma correspondente à amostra, onde o número 1 representa o pico de nitrato que obviamente dá nos entender que na amostra analisada não tem nitrito. Já (em b) temos o eletroferograma referente à amostra fortificada, ou seja, amostra mais padrão, onde também se pode observar o pico indicado pelo número 1 o nitrito e pelo número 2 o nitrato. A concentração do padrão usado foi de 1 ppm; concentração do tampão TRIS/HCl 100 mmol L⁻¹ e a concentração do CTAB 10 mmol L⁻¹ em pH 8,2. As condições são as mesmas citadas anteriormente, realçando que a injeção feita hidrodinamicamente a 50 mbar, por 10 segundos; comprimento de onda 210 nm à uma voltagem constante de -15 Kv. O método aplicado mostrou-se eficiente na separação dos

analitos, pois em aproximadamente menos de 2 minutos foi possível separar os ânions investigados neste trabalho.

Figura 13 - (a) Amostra: 1 Nitrato; e (b) Padrão: 1 Nitrito e 2 Nitrato (1,0 mg L⁻¹) respectivamente. Conc. TRIS/HCl 100 mmol L⁻¹, 10 mmol L⁻¹ do CTAB em pH 8,2. Condições: Temperatura de cartucho 25 oC; Injeção 50 mbar, 10 segundos; Comprimento de onda 210 a -15 Kv



Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

De uma forma geral as amostras analisadas apresentaram a concentração de nitrato dentro do limite estabelecido de 10 mg L⁻¹, CONAMA (Brasil) e MISAU (Moçambique) para água de abastecimento e 50 mg L⁻¹ para água mineral conforme estabelecido pelo RDC 274/05 da ANVISA (Brasil). Em relação ao nitrito, todas as amostras analisadas se apresentaram abaixo de limite de Quantificação (LQ). Na tabela 1 estão apresentados os resultados expressos em concentração média mais ou menos o desvio padrão, referente às amostras de água de abastecimento. Estes por sua vez foram organizados em grupo em função das regiões amostrados. De uma forma geral a princípio são consideravelmente bons! Pois, grande parte das amostras analisadas apresentaram níveis inferiores e muito abaixo do limite máximo estabelecido que é de 10 mg L⁻¹ para águas de abastecimento das classes I e II. Excetuando poucas amostras que ficaram muito fora do limite estabelecido e com algumas apresentando desvios altos e fora do comum são às amostras das linhas número 2 (18,29 ± 0,30) e 3 (22,53 ± 4,78) do município de Americana respectivamente e linha número 3 (59,09 ± 0,60) uma amostra de Natal capital do estado do Rio Grande do Norte. Apenas uma amostra linha número 1 referente à região urbana de Juiz de Fora se apresentou abaixo do LQ como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de nitrato (mg L^{-1}) para amostras de água de abastecimento expresso em (Média \pm Desvio Padrão). Valor máximo permitido: 10 mg L^{-1} (CONAMA) e (MISAU)

	Juiz de Fora (Região rural)	Juiz de Fora (Região urbana)	Americana	Natal	
Amostras	Nitrato	Nitrato	Nitrato	Nitrato	Nitrito
1	$0,64 \pm 0,15$	< LQ	$4,69 \pm 3,28$	$4,54 \pm 2,18$	< LQ
2	$0,93 \pm 0,18$	$0,39 \pm 0,02$	$18,29 \pm 0,30$	$4,44 \pm 0,70$	< LQ
3	$1,05 \pm 0,43$	$0,49 \pm 0,03$	$22,53 \pm 4,78$	$59,09 \pm 0,60$	< LQ
4	$1,12 \pm 0,67$	$0,57 \pm 0,35$			< LQ
5	$1,99 \pm 0,47$	$0,64 \pm 0,10$			< LQ

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

Já na tabela 2 são apresentados os resultados também expressos em concentração média mais ou menos desvio padrão, onde podemos observar que todas as amostras quantificadas apresentaram níveis inferiores de nitrato e muito abaixo do limite máximo estabelecido que é de 50 mg L^{-1} para águas mineral RDC 274/05 (ANVISA). Porém, duas amostras analisadas não foram possíveis quantificá-las devido ao excesso de ruído na mesma magnitude do sinal, a o que dificultou a quantificação dessas amostras. No entanto realçar que na Tabela apenas a amostra da linha número 9 ($4,58 \pm 1,98$) refere-se água da nascente da UFJF / Dom Bosco, sendo que as outras todas são de água mineral comercial.

Tabela 2 - Concentração de nitrato e nitrito (mg L^{-1}) em amostras de água mineral expresso em (Média \pm Desvio Padrão). Valor máximo permitido: 50 mg L^{-1} (ANVISA)

Amostras	Nitrato	Nitrito
1	$0,68 \pm 0,02$	< LQ
2	NQ [†]	< LQ
3	$1,30 \pm 0,12$	< LQ
4	$2,30 \pm 0,00$	< LQ
5	$2,40 \pm 0,82$	< LQ
6	NQ	< LQ
7	$2,54 \pm 0,69$	< LQ
8	$3,78 \pm 0,08$	< LQ
9	$4,58 \pm 1,98$	< LQ

[†] Amostra não quantificada

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

A determinação dos limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foi realizada pelo método relação sinal ruído. De acordo com ICH (2005) esta abordagem só pode ser aplicada a procedimentos analíticos que apresentam ruído de linha de base. A razão é realizada comparando os sinais medidos a partir de amostras conhecidas com baixas concentrações da substância a analisar com aqueles das amostras em branco e que estabelece a concentração mínima à qual a substância a analisar pode ser detectada de forma segura. Uma razão sinal/ruído entre 3 ou 2: 1 é geralmente considerada aceitável para estimar o limite de detecção (ICH, 2005).

Para o cálculo de LD e LQ empregou-se a fórmula (2) na relação sinal ruído 3:1 aceitável para estimativa de limite de detecção e a fórmula (3) na relação 10:1 adotando os mesmos critérios de LD.

$$LD = 3 \frac{S_{ruído} C_a}{H_{max} - H_{min}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$LQ = 10 \frac{S_{ruído} C_a}{H_{max} - H_{min}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: $S_{ruído}$ – é a estimativa do desvio padrão da linha base “ruído”; C_a – é a concentração do analito; H_{max} – é a altura máxima do pico do analito; H_{min} – é a altura mínima do pico do analito.

Na tabela 3 estão apresentados os valores de LD e LQ. Os limites de quantificação e detecção todos estão muito abaixo dos limites estabelecidos o que propicia o uso do método. Para tal foi considerado o desvio padrão da linha base e a magnitude do sinal do eletroferograma do padrão (ICH, 2005).

Tabela 3 - Limite de detecção e limite de quantificação em (mg L^{-1}) calculado pelo método relação sinal ruído (ICH, 2005)

Amostras	Nitrato		Nitrito	
	LD	LQ	LD	LQ
AAbst. G1 ^a	0,020	0,067	0,054	0,180
AAbst. G2 ^b	0,010	0,033	0,012	0,039
A Mineral	0,038	0,125	0,039	0,131

^aAAbst. G1 = água de abastecimento grupo 1, ^bAAbst. G2 = água de abastecimento grupo 2

Fonte: ELABORADO PELO PROPRIO AUTOR

5. CONCLUSÕES

O método desenvolvido por OLIVEIRA *et al.* (2012) mostrou-se bastante simples e reprodutível na determinação de nitrato e nitrito em amostras de água. Por outro lado, as concentrações dos analitos encontradas neste trabalho não mostraram evidência de um risco para os consumidores, uma vez que a maioria das amostras analisadas apresentaram níveis de nitrato inferiores aos limites máximos estabelecidos pela legislação. No entanto, o monitoramento constante destes ânions é recomendado como medida de segurança para uma boa preservação do meio ambiente e saúde humana de que estes estão expostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABURDA, J. & NISHIHARA L. Presença de composto de nitrogênio em águas de poços, **Rev. Saúde Pública**, v. 32, n. 2, p. 531-7, 1998.

AYALA, A.; LEAL, L. O.; FERRER, L.; CERDÀ, V. Multiparametric automated system for sulfate, nitrite and nitrate monitoring in drinking water and wastewater based on sequential injection analysis, **Microchemical Journal**, v. 100, p. 55–60, 2012

BETTA, F. D.; VITALI, L.; FETT, R.; COSTA, A. C. O. Development and validation of a sub-minute capillary zone electrophoresis method for determination of nitrate and nitrite in baby foods, **Talanta**, v. 122, p. 23–29, 2014.

BOLETIM DA REPÚBLICA, PUBLICAÇÃO OFICIAL DA REPÚBLICA DE MOÇAMBIQUE, Regulamento sobre a Qualidade da Água para o Consumo Humano, I SÉRIE–Número 37, 2004. Disponível em http://www.legisambiente.gov.mz/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=101. Acesso em 15 de Jul 2013.

BRANDAO, G. C.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. The chemical generation of NO for the determination of nitrite by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry, **Talanta**, v. 98, p. 231–235, 2012.

COLOMBARA, R.; TAVARES, M. F. M.; e MASSARO, S. determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: características e aplicações, **Química Nova**, v. 20, n. 5, 1997.

FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio, **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 17 n. 3, p. 651-660, 2001.

GUAN, F.; WU, H.; LUO, Y. Sensitive and selective method for direct determination of nitrite and nitrate by high-performance capillary electrophoresis, **Journal of Chromatography A.**, v. 719, p. 427-433, 1996.

HORITA, K.; Wang, G.; Satake, M. Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in soil and water samples with a diazotizable aromatic amine and coupling agent using column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzylammonium and iodide, **Analytica Chimica Acta**, v. 350, p. 295-303, 1997.

KOMAREK, J.; CERVENKA, R.; RUZICKA, T.; KUBAN, V. ET-AAS determination of aluminium in dialysis concentrates after continuous flow solvent extraction, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 45, p. 504–509, 2007.

MIYADO, T.; NAGAI, H.; TAKEDA, S.; SAITO, K.; Fukushi, K.; YOSHIDA, Y.; WAKIDA, S.; NIKI, E. Development of a novel running buffer for the simultaneous determination of nitrate and nitrite in human serum by capillary zone electrophoresis, **Journal of Chromatography A**, v. 1014, p. 197–202, 2003.

NOROOZIFAR, M.; KHORASANI-MOTLAGH, M.; TAHERI, A.; HOMAYOONFARD, M. Application of manganese (IV) dioxide microcolumn for determination and speciation of nitrite and nitrate using a flow injection analysis–flame atomic absorption spectrometry system, **Talanta**, v. 71, p. 359–364, 2007.

OLIVEIRA, G. K., Determinação e avaliação de concentração de ânions por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com pareamento iônico em águas superficiais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

OLIVEIRA, M. A. L.; SOARES, D. C.; TOSTES, G. S.; GUIMARÃES, M. C; VAZ, S. F. A.; Optimization of an alternative methodology for simultaneous analysis of nitrite and nitrate in water from urban stream by capillary electrophoresis under direct uv detection, **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 484-490, 2012.

POURREZA, N.; FATHI, M. R.; HATAMI, A. Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products, **Microchemical Journal**, v. 104, p. 22–25, 2012.

QUEIROZ, S. C. N.; JARDIM, I. C. S. F. Eletroforese Capilar, **Chemkeys - Liberdade para aprender**, p. 1-9, 2001.

Resolução ANVISA RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/agua_sub/arquivos/RDC_274_2005.pdf. Acesso em 23 de Set de 2014.

Resolução CONAMA No. 357 de 17 Março de 2005. Disponível em http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/resolucao_conama357.pdf. Acesso em 07 de Jun 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ed., São Paulo: CENGAGE Learning, 2006.

TAVARES, M. F M. Eletroforese Capilar: Conceitos Basicos, **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 173-181, 1996.

ICH Guideline, Q2(R1), Validation of Analytical Procedures: Text and Methodologies, 2005. Disponível em: [http://www.gmp-compliance.org/guidemgr/files/Q2\(R1\).PDF](http://www.gmp-compliance.org/guidemgr/files/Q2(R1).PDF), Acesso em 22 de Março 2015.