

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DARLLEN GUIMARÃES DA SILVA

PRECONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS UTILIZANDO MINI-COLUNA COM FIBRAS DE BAMBU IMPREGNADAS COM Br-PADAP

JEQUIÉ – BA FEVEREIRO / 2015

DARLLEN GUIMARÃES DA SILVA

PRECONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS UTILIZANDO MINI-COLUNA COM FIBRAS DE BAMBU IMPREGNADAS COM Br-PADAP

Artigo apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr Fábio de Souza Dias

Jequié – Bahia Fevereiro / 2015

Silva, Darllen Guimarães da. S579 Preconcentração de níquel em amostras de água e sedimentos utilizando mini-coluna com fibras de bambu impregnadas com Br-PADAP/Darllen Guimarães da Silva.- Jequié, UESB, 2015. 45 f: il.; 30cm. (Anexos) Trabalho de conclusão de curso (Pós-graduação em Química)-Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Profº. Drº. Fábio de Souza Dias.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA-PGQUI

Darllen Guimarães da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20/02/2015.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fábio de Souza Dias (UFBA, Salvador, 2010) (Orientador)

Prof. Dr. Alailson Falcão Dantas (UFBA, Salvador, 2005)

Prof. Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque (UFBA, Salvador, 2011)

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Fábio de Souza Dias, que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico, intelectual e a orientação.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas e ao Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra pela atenção e apoio.

Programa de Pós Graduação em Química UESB, pela oportunidade de realização de parte do mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Química Analítica (LQA) - UESB e ao Laboratório de Catálise (LabCat) - UFBA, pela colaboração nos trabalhos experimentais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Estrutura 5-Br-PADAP 14
Figura 2. Barragem do Cajueiro, local de coleta de água e sedimento
Figura 3. Ponto de coleta A 19
Figura 4. Ponto de coleta B 19
Figura 5: Análise Termogravimétrica (TGA) 22
Figura 6: Espectro no infravermelho da fibra de bambu <i>in natura</i>
Figura 07: Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra in' natura do bambu, com ampliação
em 500 e 1000 μm
Figura 8: Porcentagem em massa dos principais constituintes da fibra de bambu
Figura 9: Ponto de Carga Zero da fibra <i>in natura</i> de bambu
Figura 10: Influência do pH na pré-concentração em batelada de Ni ²⁺ usando mini coluna de
fibra de bambu impregnada com Br-PADAP 26
Figura 11. Diagrama de distribuição de espécies., para uma concentração de 500 μ L ⁻¹ de
níquel
Figura 12: Concentração do Tampão 27
Figura 13: Tipo do Eluente
Figura 14: Concentração do Eluente na extração do Ni (II), da fibra de bambu impregnada
com Br-PADAP
Figura 15. Vazão da amostra e eluição 29
Figura 16: Avaliação do volume da amostra 29
Figura 17. Isoterma de adsorção de íons Ni ²⁺ , utilizando a fibra de bambu impregnada com
Br-PADAP como bioadsorvente
Figura 18. Linearização da isoterma de adsorção de Ni ²⁺ aplicada ao modelo de Langmuir.
Figura 19. Linearização da isoterma de adsorção de Ni ²⁺ aplicada ao modelo de Freundlich

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Procedimentos de pré-concentração e determinação de níquel 13
Tabela 2: Caracterização física
Tabela 3: Faixa de temperatura dos subcomponentes da biomassa
Tabela 4: De íons e ânions para o Teste de Seletividade 30
Tabela 5. Parâmetros de linearização da isoterma de adsorção segundo os modelos de
Langmuir e Freundlich
Tabela 6. Parâmetro das isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e
Freundlich
Tabela 7: Dados estatísticos relativos as curvas de calibração com pré-concentração / sem
pré-concentração
Tabela 8: Parâmetros Analíticos, para o sistema pré-concentração da fibra de bambu
impregnada com Br-PADAP
Tabela 9: Resultados obtidos na determinação de níquel em amostras de água e sedimento
(n = 3)
Tabela 10: Determinação de Níquel no material de amostra certificado no sistema de fibra
bambu

EQUAÇÃO

Equação 1	1. Parâmetro de Equilíbrio	32
-----------	----------------------------	----

ABREVIATURAS E SIGLAS

5-Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol

PAR: 4-(2-piridilazo)-resorcinol

HCI: ácido clorídrico

HNO3: ácido nítrico

NaOH: hidróxido de sódio

TG/TDA: Termogravimétrica e Análise térmica diferencial

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

PCZ: Ponto de Carga Zero

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica

F AAS: Espectroscopia de absorção atômica com chama

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

RESUMO

A finalidade deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítica para a determinação de níquel (II) em amostras de águas naturais e sedimento utilizando a extração em fase sólida com fibras de bambu como biossorvente modificada com 5-Br-PADAP.

Aplicando-se técnicas de caracterização da fibra *in natura* do bambu como objetivo de definir a morfologia da fibra e suas características físicas. Passando para a otimização das variáveis para o processo adsortivo do níquel (II). Sob as condições analíticas otimizadas apresentando limite de detecção de 0,75 µg L⁻¹, limite de quantificação de 2,50 µg L⁻¹, fator de enriquecimento 78,0, e precisão calculada pelo desvio padrão relativo (RSD) de 3,4 e 3,8% para concentrações de 20,0 µg L⁻¹ e 50,0 µg L⁻¹ respectivamente.

O estudos do sistema da adsorção da fibra de bambu modificada com 5-Br-PADAP, a partir da isoterma de adsorção obteve os seguintes parâmetros: o coeficiente de correlação (r^2) de 0,9743, capacidade máxima adsorvida (Qmáx) de 0,29 mg g⁻¹ e parâmetro de equilíbrio (R_L) de 0,019 apresentando o melhor juste do modelo de Langmuir.

Palavras chaves: fibra de bambu, biossorvente, Isoterma de Langmuir.

ABSTRACT

The purpose of this work is to develop an analytical method for the determination of nickel (II) in natural water and sediment samples using solid phase extraction with biosorbents as bamboo fibers modified with 5-Br-PADAP.

Applying characterization techniques of fresh bamboo fiber aimed to define the morphology of the fiber, and their physical characteristics. Turning to the optimization of the variables for the adsorptive process of nickel (II). Under the analytical conditions used having a detection limit of 0.75 μ g L⁻¹ quantitation limit of 2.50 μ g L⁻¹, 78.0 enrichment factor, calculated by the precisely and relative standard deviation (RSD) 3, 4 and 3.8% for L⁻¹ concentration 20.0 μ g and 50.0 μ g L⁻¹ respectively.

The studies bamboo fiber adsorption system modified with 5-Br-PADAP from the adsorption isotherm obtained the following parameters: the correlation coefficient (r^2) of 0.9743, adsorbed maximum capacity (Qmax) of 0, 29 mg g⁻¹ and balance parameter (RL) of 0.019 presenting the best juste the Langmuir model.

Keywords: bamboo fiber, biosorbent, Langmuir isotherm.

SUMÁRIO

1.	.0 IN	ITRODUÇÃO	12
2.	.0 EXPI	ERIMENTAL	15
	2.1 RE	AGENTES E SOLUÇÕES	15
	2.2 IN	STRUMENTAÇÃO	15
	2.3 TR	ATAMENTO DA FIBRA DE BAMBU in natura	16
	2.4 MC	ONTAGEM DA MINICOLUNA DE BAMBU	16
	2.5 CA	RACTERIZA ÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FIBRA in natura DE BAMBU	16
	2.5.	1 Umidade	16
	2.5.2	2 Cinzas	16
	2.5.3	3 Análise Termogravimétrica e Análise térmica diferencial (TG/TDA)	16
	2.5.4	4 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	17
	2.5.5 N	Aicroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
	2.5.6 E	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	17
	2.5.7 F	Ponto de Carga Zero (PCZ)	17
	2.6 DE	SENVOLVIMENTO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	18
	2.7 CC	DLETA E PREPARO DA AMOSTRA	18
	2.7.	1 Local de coleta	18
			19
	2.7.2	2 Coleta de água	19
	2.7.3	3 Sedimentos	19
	2.7.2	2 Digestão Parcial	20
	2.8 IS	DTERMA DE ADSORÇÃO	20
	2.9 PR	COCEDIMENTO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO	20
3.	.0 RES	ULTADO E DISCUSSÃO	21
	3.1 CA	RACTERIZAÇÕES	21
	3.1.1	1 Caracterização Físico-Química	21
	3.1.2	2 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/TDA)	21
	3.1.3	3 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	23

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	24
3.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ):	25
3.2.1 Estudo do efeito do pH	26
3.2.2 Concentração do tampão	27
3.2.3 Natureza e concentração do Eluente	28
3.2.4 Vazão da Amostra	29
3.2.5 Avaliação do Volume da amostra	29
3.2.6 SELETIVIDADE	30
3.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO	30
3.3.1 Linearização da isoterma de adsorção	31
3.4 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	33
3.4.1 Linearidade	33
3.4.2 PARÂMETROS ANALÍTICOS	33
3.4.3 EXATIDÃO	34
4.0 CONCLUSÃO	35
5.0 REFERÊNCIA	36

1.0 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da humanidade na atualidade é apresentar soluções que minimize o impacto ambiental, causado por atividades industriais geradora de resíduos químicos e antrópicas. A busca de novas técnicas de tratamento adequada e/ou remediação na redução de insumos químicos a tratamentos de poluentes tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação ambiental [1].

As atividades antrópicas afetam principalmente os recursos hídricos devido à contaminação por metais tóxicos, sendo estes uma grande preocupação a nível mundial [2]. As principais fontes de metais pesados são mineração, metalurgia, fabricação de produtos químicos, curtumes, indústrias de manufatura da bateria, combustível fóssil, a indústria química [3,4].

O uso de adsorventes naturais ou biossorventes foram utilizados com sucesso nos processos de adsorção de metais. O termo biossorventes é atribuído a qualquer material natural e tem propriedades de sorção de espécies químicas de origens inorgânicas e orgânicas [5]. Sendo este, um método alternativo e eficaz para a descontaminação de corpos d'água.

A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a interação do íon, molécula ou material particulado à biomassa. Dentre os mecanismos envolvidos em biossorção, destacam-se troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização [6]. A utilização da biomassa de Bambu vem sendo bastante estudada por apresentarem resultados satisfatórios na área de adsorção [7,8].

O níquel é um elemento natural muito abundante no meio ambiente e pode ser misturado com outros metais, tais como ferro, cobre, cromo e zinco, para formar ligas. A importância da determinação de íons de elementos de transição, tais como Ni²⁺, em amostras ambientais, é bastante enfatizada devido a sérios riscos que esses elementos causam ao sistema biológico [9]. Em algumas alimentos o Ni²⁺, apresenta ser bioacumuladores, principalmente em cacau e amendoim apresentando concentrações 9,8 mg Kg⁻¹ e 5,1 mg Kg⁻¹ respectivamente [49].

Sendo que a ingestão excessiva deste metal por seres humanos pode causar intoxicação acumulativa, câncer, danos no sistema nervoso e finalmente morte, segundo a Organização Mundial da Saúde o limite aceitável de níquel no organismo humano ao dia é de 65 – 162 µg L⁻¹[48].

Tendo as principais fontes de contaminação de Ni²⁺ em sistemas aquáticos são provenientes da dissolução das rochas, solos e especialmente de processos industriais [9,10]. Por determinação do CONAMA os valores não pode ultrapassar para águas naturais 0,025 mg L⁻¹ e para sedimento 18,0 mg Kg⁻¹ [45,46].

Várias técnicas espectroanalíticas são reportadas na literatura para a determinação de níquel em amostras ambientais [11-16]. Dentre as principais as espectrometria (F AAS, GF AAS e ICP OES) apresentam um maior destaque [9].

O uso de complexante no auxílio nas técnicas espectrométricas demostra um destaque, principalmente na utilização de complexante 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5dimetilaminofenol (5-Br-PADAP) **Figura 1**, auxilia na determinação metais (níquel) através das técnicas de espectrometria, citado em números trabalhos descrito na literatura (**Tabela 1**). Os métodos empregando 5-Br-PADAP apresentar uma faixa de complexação ampla principalmente para os seguintes íons metálicos e pH respectivamente de 3,0 - 8,0 para Cobre, Ferro para 3,8-7,5, 4,5-7,5 para Níquel e 8,5-11,0 para Zinco [12,13].

Técnica analítica	R ²	LD (µa L ⁻¹)	LQ (µa L ⁻¹)	RSD (%)	Metodologia	Ref.
F AAS	0,9999	0,80	2,70	1,50	Extração em fase sólida (EPS) em um sistema por injeção em fluxo (FI) para amostras de água.	[9]
F AAS	0,9988	53,7	129,40	1,2	Pré-concentração e Extração em fase sólida (SPE) em várias amostras.	[13]
F AAS	0,9999	66,0	219	3,6	Sistema de pré- concentração e extração ponto nuvem	[15]
ICP – MS / ICP OES	0,9999	0,237	0,79		Caracterização multielementar	[16]

Tabela 1. Procedimentos de pré-concentração e determinação de níquel

O 5-Br-PADAP e os seus derivados têm sido usados como reagentes nas técnicas analíticas. Eles têm os mesmos átomos de coordenação de Azo e O, como 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), mas os complexos 5-Br-PADAP são duas vezes

mais sensíveis que os complexos de PAR, tendo absortividades molares mais elevadas. Entre os derivados de PADAP, o 5-Br-PADAP é um dos reagentes mais sensíveis, sendo útil para a extração/pré-concentração e a determinação de vários metais [17].



Figura 1. Estrutura 5-Br-PADAP.

Dentre as técnicas de extração/pré-concentração normalmente utilizadas para determinação de analítos em concentração traço, destacam-se a extração líquidolíquido (ELL), a extração com fluido supercrítico (SFE), a extração em fase sólida (EPS) e a micro extração em fase sólida (MEPS) [18]. Estas técnicas de preparação de amostras têm sido automatizadas para uso em análises de rotina, pois eliminam erros humanos de manipulação, diminuem o tempo de assistência do analista durante a análise, evitam o risco de contato com substâncias prejudiciais à saúde e aumentam, significativamente, o número de análises de amostras por tempo. Estas técnicas podem ser subdivididas em dois modos: "off-line" e "on-line" [19].

No off-line, a etapa de extração e/ou concentração do analito é realizada separadamente do sistema analítico e no sistema on-line, a etapa de extração e/ou concentração do analito é realizada no próprio sistema de analítico, onde são inseridos alguns acessórios [19].

O Procedimento desenvolvido neste trabalho foi a extração em fase sólida (SPE), que é baseada na transferência de massa de uma fase líquida para uma fase sólida [20]. Sendo que na etapa de pré-concentração off-line, onde analito é realizada separadamente do sistema de detecção (F AAS), este método é baseada no SPE é uma opção atraente, por minimizarem a exposição e o consumo de solventes, apresentam altos fatores de enriquecimento efetivos e robustez satisfatória para análise de vários tipos de amostras [21].

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

- As soluções de ácido clorídrico (Vetec) e nítrico (Merck) foram preparados por diluição direta das soluções concentradas.
- Solução padrão de níquel (II) (Fluka).
- ✤ 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol, Sigma Aldrich.
- Solução Tampão: Acetato de Sódio (Vetec), (pH 4,0 6,0), Fosfato de Sódio (Vetec), (pH 7,0) e Borato de Sódio (Vetec), (pH 8,0 - 9,0), foram utilizados para ajustar o pH das soluções.

2.2 INSTRUMENTAÇÃO

Na caracterização e análise da fibra de bambu, foram empregados os seguintes equipamentos e acessórios:

- Balança Analítica modelo Ax 200, Shimadzu, Tóquio, Japão.
- Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier modelo IRAffinity – 1, Shimadzu, Tóquio, Japão..
- Picnômetro a gás hélio modelo AccuPyc II 1340, Micromeritics, Estados Unidos.
- Analisador Termogravimétrico modelo DTG/DTA 60H, Shimadzu, Tóquio, Japão.
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo EDX 720, Shimadzu, Tóquio, Japão.
- Mufla 3P-S, EDG equipamentos, São Paulo, Brasil.
- Peneira TYLER, Bertel Industria metalúrgica LTDA, Caieiras, Brasil.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama modelo Analyst 200, PERKIN ELMER, São Paulo, Brasil.
- Lâmpada de catodo oco de níquel PERKIN ELMER, São Paulo, Brasil.
- Bomba dosadora peristáltica, Milan Indústria Brasileira, São Paulo, Brasil.
- Medidor de pH modelo mPA 210, MS Tecnopon Instrumentação, Piracicaba, Brasil.
- Sloco digesto, TECNAL Quip. Para Laboratórios, Piracicaba, Brasil.
- Micropipetas Transferpett S, BRAND, Wertheim, Alemanha.

2.3 TRATAMENTO DA FIBRA DE BAMBU in natura

A fibra de bambu submetida a um processo de descontaminação utilizando ácido nítrico (HNO₃) 0,50 mol L⁻¹, sobre agitação por 4 h e mantido no ácido por 24 h e lavado até o pH 7,0. Dando continuidade com tratamento da biomassa para aumentar a capacidade adsortiva do biossorvente, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) 0,10 mol L⁻¹, durante 1 h [22,23].

Secado em estufa por 24 h a temperatura de 70 a 90 °C. E por fim peneirada, em sistema de peneira de 35, 80, 100, 200 mesh [24].

2.4 MONTAGEM DA MINICOLUNA DE BAMBU

A minicoluna compreende as seguintes medições, com comprimento de 6,0 cm e de diâmetro de 2,0 mm, para evitar o empacotamento da coluna, foram escolhido uma granulometria entre 35 à 80 mesh de massa aproximada de 0,38 g.

2.5 CARACTERIZA ÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FIBRA in natura DE BAMBU

2.5.1 Umidade

Para a determinação do teor de umidade da fibra *in natura* do bambu, obtida a partir da análise gravimétrica. Foram pesados cerca de 2,0 g a uma granulometria na faixa de 35 – 80 mesh, de amostra e transferidos para cadinho previamente tratado e seco. Colocado em estufa por 3 h, retirado e pesado, recolocado na mesma com o intervalo de 24 h fazendo uma nova pesagem. Sendo os resultados expressos em porcentagem (%) [23,25].

2.5.2 Cinzas

Na avaliação do teor de cinzas, utilizo o cadinho remanescente da determinação de umidade. Assim levando em mufla a 600 °C por 3 h para a determinação do teor de cinza, retirado e pesado. Sendo os resultados expressos em porcentagem (%) [25–27].

2.5.3 Análise Termogravimétrica e Análise térmica diferencial (TG/TDA)

Na analise foi utilizado 8,917 mg da fibra de bambu *in natura* sobre uma variação de temperatura de 25 – 1000 °C e a vazão fixada em 50 mL min⁻¹ (gás utilizado nitrogênio) e o tempo de 1h 40 min.

2.5.4 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na identificação dos grupos funcionais presente na superfície da biomassa, foi realizada utilizando a análise por Espectroscopia no Infravermelho, sendo que as amostra foram preparadas em pastilha de KBr na proporção de 5:1 (KBr:amostra).

2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é utilizada, principalmente, no estudo da morfologia superficial de materiais sólidos. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (ate 300.000 vezes). As micrografias foram obtidas nas amostras secas, sem nenhum tratamento prévio, em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM–6390, operando a uma corrente de 10kV, e resolução com duas ordens de grandeza maior que a da microscopia ótica e uma ordem de grandeza menor que a da microscopia eletrônica de transmissão.

2.5.6 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A analise da composição química por espectroscopia de raios-X permite identificar e quantificar a composição química global de um solido. O EDX e um equipamento com um dispositivo de estado semicondutor que detecta os raios-X e converte sua energia em cargas elétricas, sendo captadas tanto cargas positivas quanto negativas. Essas cargas são o sinal, que depois de processado identifica o elemento correspondente.

2.5.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 e 11) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram ajustadas com HCI e NaOH a 1,0 mol L⁻¹. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comportase como um tampão.

2.6 DESENVOLVIMENTO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

No procedimento de otimização do sistema de preconcetração "off-line" foram verificados parâmetros como: o efeito do pH, concentração do tampão, natureza e concentração do eluente, vazão da amostra e da eluição, avaliação do volume de saturação da minicoluna e seletividade. Foram utilizados para todos os analises solução de níquel com concentração de 500,0 µg L⁻¹ e determinando o metal utilizando a técnica de espectrometria absorção atômica em chama (FAAS).

2.7 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA

As coletas de água e de sedimento foram realizadas de acordo com as recomendações da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), através do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água [28].

2.7.1 Local de coleta

O estudo de coleta foi realizado no reservatório da cidade de Jequié – Ba, na barragem do Cajueiro, localizada no perímetro rural, como mostra nos seguintes ponto nas **Figura 1, 2 e 3.**



Figura 2. Barragem do Cajueiro, local de coleta de água e sedimento. Foto retirada: mandacaru.blogspot.com.br/2010/01/barragem-do-criciuma-cajueiro-br-330.html



Figura 3. Ponto de coleta A.



Figura 4. Ponto de coleta B.

2.7.2 Coleta de água

Para evitar a introdução de contaminantes superficiais, as amostras de água foram coletadas a uma distância aproximada de 2,0 m da margem, mergulhando frascos de polietileno, até uma profundidade aproximada de 50,0 cm. As coletas realizadas na represa teve-se o cuidado de evitar a formação de uma corrente artificial. Finalmente, inclinou-se o frasco lentamente para cima a fim de permitir a saída do ar e consequentemente o enchimento do mesmo com água. Após a retirada do frasco do corpo de água, desprezou-se uma pequena porção da amostra, deixando um espaço vazio suficiente que permitisse a homogeneização da amostra. A seguir preservou-se a amostra com ácido nítrico concentrado, até pH abaixo de 2,0 (fita de pH), diminuindo assim uma possível perda dos íons metálicos pela adsorção através da superfície do frasco de coleta. Posteriormente, as amostras foram armazenadas a baixa temperatura, até a realização das análises [28].

2.7.3 Sedimentos

As amostras de sedimento foram coletadas entre 1,5 – 2,0 m de distância da margem e a uma profundidade média de 2,0 m, utilizando-se um coletor de PVC de 50,0 mm de diâmetro e 3,0 m de comprimento manufaturado no laboratório. Foram acondicionadas em sacos plásticos, armazenado em ambiente refrigerado e transportadas para imediata secagem e peneiração. Neste processo, foi empregada peneira de nylon de 65 mm de abertura de malha, uma vez que muitos estudos têm demonstrado que as concentrações mais elevadas de metais ocorrem nas frações mais finas do sedimento [29].

2.7.2 Digestão Parcial

Para as análises dos metais parciais, pesou-se cerca de 1,0 g de sedimento seco em um frasco de reação. Em seguida, adicionou-se 10 mL de água régia (HCl p.a. + HNO₃ p.a na proporção de 3:1 v/v). A digestão parcial ocorreu a frio por 16 h em temperatura ambiente e, em seguida, as suspensões foram aquecidas em bloco digestor por 2 h a (90,0 ± 5) °C com os tubos parcialmente tampados. Após esta operação, a suspensão foi filtrada e em seguida o filtrado foi diluído a volume final de 25,0 mL com água ultrapura. Posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100,0 mL e armazenados a 4,0 °C até o momento da análise [29].

2.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas na temperatura ambiente em sistema de leito fixo, usando minicoluna contendo 0,38 g de fibras de bambu modificado com 5-Br-PADAP, utilizando as condições ideais, obtidas na otimização do sistema. A determinação do metal foi realizada utilizando a espectrometria absorção atômica em chama (FAAS), tendo o tempo de análise de 900 minutos retirando alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados.

2.9 PROCEDIMENTO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação é um processo que define uma exigência analítica e confirma que o método sob investigação tem capacidade de desempenhar com consistência o que a aplicação requer [30]. No processo de validação são avaliados os seguintes parâmetros analíticos: linearidade, faixa dinâmica, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão. A seguir serão abordados os parâmetros que foram utilizados para validar este trabalho [30]

3.0 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÕES

3.1.1 Caracterização Físico-Química

Os resultados das características física da biomassa de bambu encontram-se destacados na **Tabela 2**. É possível observar que os valores obtido no teor de umidade e cinzas, são similares as encontrada na literatura [31] **Tabela 2**: Caracterização física.

Fi	bra in Natura de Bambu
Parâmetro	Grandeza
Umidade	8,78 ± 0,1%
Cinzas	$1,48 \pm 0,1\%$
Densidade	$1,12911 \pm 0,00710 \text{ g/cm}^3$

3.1.2 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/TDA)

A análise para a fibra de Bambu tem como finalidade determinar a volatilização e a perda da massa em relação à temperatura. Sendo observado que cada subcomponente da biomassa se degrada em uma faixa de temperatura [32]. Tendo como principais perdas nas faixas de temperatura indicada na **Tabela 3**.

A pirólise da fibra de bambu inicia-se em cerca de 230,0 °C, em seguida, a taxa de reação aumentou linearmente a 310,0 °C e levantou-se bruscamente para o pico em cerca de 360,0 °C compatível como que apresenta na literatura [33].

Tabela 3: Faixa de temperatura dos subcomponentes da biomassa

Característica de decomposição	Faixas de temperatura °C
Desidratação do material	< 115
Início da decomposição dos extrativos	115 – 250
Predomínio da decomposição da hemicelulose	150 – 350
Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina	275 – 350
Decomposição, fundamentalmente, da lignina	250 – 500

Dados obtidos de (CONNOR e PISKORZ, 1994).

Os resultados apresentado na **Figura 5**, representa a perda de massa global durante a queima das matérias, podendo ser divida nas seguintes etapas: umidade, celulose, hemicelulose e lignina.



Figura 5: Análise Termogravimétrica (TGA)

Em geral, a lignocelulosede biomassa é constituída por três componentes principais: a celulose, hemicelulose e lignina. Estrutura básica de biomassa, sendo está qualitativamente identificada pelo DTGA, neste processo de medição, a amostra foi aquecida de 25 – 1000 °C, com a taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (N₂). Decorrente da deconvolução da fibra de bambu, assim observados a degradação celulose (327,15 °C), a hemicelulose (300,6 °C) e a lignina (360,1 °C) estando coerente com os parâmetros citado na **Tabela 3** [33,34].

3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)



Figura 6: Espectro no infravermelho da fibra de bambu in natura

As semelhanças nas características da biomassa no FTIR podem ser atribuídas aos principais componentes de várias espécies de bambu, que são principalmente de celulose, hemicelulose e lignina.

O espectro do FTIR da fibra *in natura* do bambu representado na **Figura 6** apresentou uma banda larga entre 3200 cm⁻¹ – 3450 cm⁻¹ que representa estiramento da ligação O-H do grupo COOH dímero, envolvendo associações macromoleculares e/ou estiramentos da ligação N-H de amidas levando em consideração a presença de proteínas, ácidos graxos e carboidratos na composição química da fibra de bambu. A banda em cerca de 2915 cm⁻¹ deve ser atribuída à vibração estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH₂. Observase também uma banda em torno de 1650 cm⁻¹ é referente ao estiramento C = C. Uma banda fraca em 1427 cm⁻¹, está associado a uma combinação do estiramento de C-O e a deformação angular de OH, para "dímero"[20, 34, 35].

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):



Figura 07: Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra *in' natura* do bambu, com ampliação em 500 e 1000 µm

A micrografia eletrônica de varredura na **Figura 7**, demostra a morfologia da fibra bambu, apresentando uma estrutura fibrosa demostrando-se uma característica heterogênica. Aspecto ideal na adsorção de íons metálicos, assim nestas condições pode-se concluir que este material possui perfil morfológico apropriado para reter íons metálicos [20, 32].

3.1.5 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX):



Figura 8: Porcentagem em massa dos principais constituintes da fibra de bambu. 24

A análise Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva apresentada na **Figura 8** evidenciou-se os principais elementos químicos encontrado na superfície da fibra de bambu, foram determinado em maior porcentagem o sódio (44 %) e a sílica (23 %).

3.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ):

O estudo do PCZ apresentou pH entorno de 7,0, assim para garantir que a superfície do adsorvente encontra-se com carga nula, de forma que se tornar mais favorável à adsorção de íons metálicos com carga positiva [22,36, 47].



Figura 9: Ponto de Carga Zero da fibra in natura de bambu



3.2.1 Estudo do efeito do pH.

Figura 10: Influência do pH na pré-concentração em batelada de Ni²⁺ usando mini coluna de fibra de bambu impregnada com Br-PADAP.

De acordo com a **Figura 10**, o sinal máximo obtido na determinação do pH no sistema "off-line" para o Ni²⁺, apresenta-se em pH 7,0 utilizando o tampão fosfato. Esse valor está concordante com a literatura, onde o complexante 5-Br-PADAP apresenta uma faixa na formação do complexo com o Ni²⁺ entre 4,5 – 7,5 [13,15]. A partir da faixa de pH 8,0 existe um decréscimo do sinal analítico, devido a formação do hidróxido de níquel, ocasionando uma competição entre o respectivo hidróxido e o complexo 5-Br-PADAP – níquel, assim concordando com a **Figura 11** [18 - 20].



Figura 11. Diagrama de distribuição de espécies. para uma concentração de 500 μ $L^{\text{-1}}$ de níquel.



3.2.2 Concentração do tampão

Figura 12: Concentração do Tampão

De acordo com a **Figura 12**, obtivemos maior sinal na concentração 0,01 mol L⁻¹ para o tampão fosfato de sódio tendo assim a condição ideal para a mesma.



3.2.3 Natureza e concentração do Eluente

Experiências adquiridas em trabalhos anteriores a escolha da natureza do eluente foi HCI.



Figura 14: Concentração do Eluente na extração do Ni (II), da fibra de bambu impregnada com Br-PADAP.

Os resultados obtidos na escolha da concentração do eluente vão de acordo com as **Figura 14**, e na **Figura 15**, temos o valor da vazão da amostra, obtendo o

Figura 13: Tipo do Eluente

maior absorvância para a eluição realizada com ácido clorídrico, no entanto na escolha da concentração ocorreu uma pequena variação na absorvância entre as concentrações de 1,0 à 3,0 mol L⁻¹, assim optando pela concentração de 1,0 mol L⁻¹



3.2.4 Vazão da amostra e eluição

Figura 15. Vazão da amostra e eluição



3.2.5 Avaliação do volume da amostra

Figura 16: Avaliação do volume da amostra.

De acordo com a **Figura 16**, tem-se o sinal máximo na avaliação do volume de amostragem para 100,0 mL, assim apresentando uma melhora em relação ao volume de 50,0 mL de 21% do sinal. Devido a alta vazão consegue-se manter uma frequência analítica sem perda considerável.

3.2.6 SELETIVIDADE

Tabela 4: De íons e ânions para o Teste de Seletividade			
Cátions Mg ⁺ ; Ca ²⁺ ; Na ⁺ ; Cu ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Mn ²⁺ ; Fe ³⁺			
Ânions	SO ₄ ²⁻ ; Cl ⁻ ; HCO ₃ ⁻ ;		

Na determinação da seletividade dos cátions e ânions para, utilizou-se uma solução contendo 500,0 µg mL⁻¹ Ni²⁺, juntamente com os supostos interferentes com a um concentração de 2000,0 µg mL⁻¹. Não apresentando interferência na concentração estimada.



3.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO

Figura 17. Isoterma de adsorção de íons Ni²⁺, utilizando a fibra de bambu impregnada com Br-PADAP como bioadsorvente.

De acordo com a **Figura 17**, podemos identificar a isoterma de adsorção do íon Ni²⁺, pela fibra de bambu impregnada com Br-PADAP, isoterma do tipo L, que possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta [20].



3.3.1 Linearização da isoterma de adsorção

Modelo de Langmuir

Figura 18. Linearização da isoterma de adsorção de Ni²⁺ aplicada ao modelo de Langmuir.





Figura 19. Linearização da isoterma de adsorção de Ni²⁺ aplicada ao modelo de Freundlich

As constantes da isoterma da Langmuir $Q_{máx}$ é a capacidade de adsorção máxima correspondente a monocamada e b é um parâmetro relacionado com a energia de adsorção. O gráfico representado na **Figura 18** é a linearização da isoterma de adsorção para o níquel, onde Ce dá uma reta com o coeficiente de correlação (R²) **Tabela 5**, esse dados foram utilizados para calcular o Qmáx , b e K_L para o modelo de Langmuir e K_f e n para o modelo de Freundlich, representados na **Tabela 6** [38,39].

Tabela 5. Parâmetros de linearização da isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

	Analito	Equação da regressão linear	Coeficiente de Correlação
Langmuir	Ni ²⁺	y = 0,02x + 3,3683	0,9743
Freundlich		y = 0,1965x +2,7957	0,8084

Tabela 6. Parâmetro das isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Analito	Langmuir			Freundlich	
Ni ²⁺	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	К	R∟	K _f	n
	0,29	169,15	0,019	6,25 10 ²	5,09

As características essenciais da isotérmica de Langmuir pode ser expressa em termos de um parâmetro adimensional equilíbrio (R_L), a qual é definida pela Equação 1:

 $RL = \frac{1}{1 + K. Ce}$

Equação 1. Parâmetro de Equilíbrio

em que b é a constante de Langmuir e Ce a mais elevada concentração de corante (mg g⁻¹). O valor de R_L indica o tipo da isotérmica podendo ser desfavorável (R_L> 1), linear (R_L = 1), favorável (0 <R_L <1) ou irreversível (R_L = 0). Valor de R_L verificou-se ser 0,019 e confirmou que o a fibra de bambu impregnada com 5-Br-PADAP é favorável para a adsorção de níquel nas condições utilizadas neste estudo [40].

3.4 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

3.4.1 Linearidade

A linearidade é a habilidade que o método tem de produzir resultados que são diretamente, ou através de transformações matemáticas, proporcionais à concentração da substância em análise na amostra, dentro de uma variação determinada. A partir da relação matemática entre o sinal medido e a concentração obtemos a equação de reta y = ax + b e o coeficiente de determinação R². Neste estudo foram obtidas duas curvas analíticas, para determina a concentração do analito no sistema em batelada, uma pré-concentrada e outra sem pré-concentrar e realizando a leitura no FAAS expressado na **Tabela 6** [41,42].

Tabela 7: Dados estatísticos relativos as curvas de calibração com pré-concentração / sem préconcentração

Tipo da curva analítica	Equação da regressão linear	Coeficiente de correlação	
Com pré-concentração	Abs. = 0,0039[Ni ²⁺] + 0,0042	0,9938	
Sem pré-concentração	Abs = 0,00005[Ni ²⁺] + 0,0090	0,9995	

As curvas obtidas estão de acordo com os parâmetros exigidos pela ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90, quanto mais próximos de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados [42].

3.4.2 PARÂMETROS ANALÍTICOS

Tabela 8: Parâmetros Analíticos, para o sistema pré-concentração da fibra de bambu impregnada com Br-PADAP.

Parâmetro		Resultado	
Limite de detecção (µg L ⁻¹)		0,75	
Limite de quantificação (µg L ⁻¹)		2,50	
Fator de enriquecimento		78,0	
Desvio padrão	20 μg L ⁻¹	3,4	
relativo RSD (%)	50 μg L ⁻¹	3,8	

3.4.3 EXATIDÃO

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados por ele obtidos comparados ao valor verdadeiro. Estes resultados são calculados pela diferença entre o valor da concentração considerado como verdadeiro e o valor experimental, obedecendo aos intervalos de confiança [10, 12]. A exatidão foi avaliada pela a adição e recuperação e pela amostra certificada SRM 1944.

Os valores encontrados na análise das amostras de água e sedimento está dentro da faixa estabelecida pelo CONAMA de 0,025 mg L⁻¹ e 18, 0 mg kg⁻¹ respectivamente [44,45].

Amostra	Concentração de Níquel (µg L ⁻¹)		R (%)
	Adicionada	Encontrada	
Água			
	0,0	$6,30 \pm 0,4$	
Α	20,0	27,4 ± 1,2	106
	50,0	$53,2 \pm 2,9$	94
	0,0	4,0 ± 0,1	
В	20,0	24,1 ± 1,5	101
	50,0	49,7 ± 1,1	91
Sedimento			
	0,0	$3,70 \pm 0,4$	
Α	20,0	$23,5 \pm 0,9$	99
	50,0	$55,8 \pm 0,5$	104
	0,0	4,0 ± 0,1	
В	20,0	24,1 ± 1,4	100
	50,0	50,4 ± 2,3	93

Tabela 9: Resultados obtidos na determinação de níquel em amostras de água e sedimento (n = 3).

Intervalo de confiança de 95%; LQ, limite de quantificação.

Tabela 10: Determinação de Níquel no material de amostra certificado no sistema de fibra bambu.

Material de amostra	Valor certificado	Valor Obtido
certificada	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
Standard Reference Material SRM 1944	76,1 ± 5,6	$71,2 \pm 2,9$

4.0 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de novos métodos na determinação de Ni²⁺, em amostras ambientais (água e sedimento) utilizando a minicoluna contendo fibras de bambu impregnada com Br-PADAP. No controle de metais em traço, no centro de abastecimento de água de Jequié e também utilizada na irrigação de manufatura do cacau sendo este um bioacumlador de níquel surgindo a necessidade da determinação deste metal. Os resultados obtidos experimentalmente na caracterização e na otimização da adsorção foram satisfatórios e coerentes com a literatura.

O sistema proposto apresenta parâmetros analíticos favoráveis na determinação Ni²⁺ em amostras de água naturais e sedimento. A concentração de níquel nas amostras de água e sedimento não ultrapassaram os limites permitidos e recomendados, segundo a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 para águas naturais e nº 344, de 25 de março de 2004 para sedimentos do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

5.0 REFERÊNCIA

[1] LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.da C. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quimica Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

[2] OLIVEIRA, P.B. C.; SOUZA, T.Z.de; BORTOCAN, R. METODOLOGIA NA DOSAGEM DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS NA CALHA DO RIO UBERABA. Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos, João Pessoa - PB, p. 1–20, 2014.

[3] GUPTA, V.K.; PATHANIA, D.; SHARMA, S.. Adsorptive remediation of Cu(II) and Ni(II) by microwave assisted H₃PO₄ activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

[4] DIAS, F.de S.; BONSUCESSO, J.S.; ALVES, L.S., FILHO, D.C.da S.; COSTA, A. C.; SANTOS W. N. L. dos. Development and optimization of analytical method for the determination of cadmium from mineral water samples by off-line solid phase extraction system using sisal fiber loaded TAR by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 363–367, 2013.

[5] ARAÚJO, C.S.T.; ALVES, V.N.; REZENDE, H.C.; COELHO, N.M.M. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using Moringa oleifera seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 82–85, 2010.

[6] SOUZA, J.I.de; CRUSIUS-SCHOENELEIN, I.H.; PIRES-ZOTTARELLI, C.L.A.; SCHOENELEIN, N.C. Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de Saprolegnia subterranea (Dissmann) R.L.Seym. e Pythium torulosum Coker e P.Patt. (Oomycetes). Acta bot. bras. v. 22, n. 1, p. 217–223, 2008.

[7] LO, S.-F.; WANG, S.-Y.; TSAI, M.-F; LIN, L.-D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 9, p. 1397–1406, 2012.

[8] WANG, F.Y.; WANG, H.; MA, J.W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent--bamboo charcoal. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 300–6, 2010.

[9] BIANCHIN, J.N.; MIOR, R.; MARTENDAL, E.; CARLETTO, J.S.; CARASEK, E.. Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO 2 -Nb2O5 para determinação em linha de Ni (II) em matriz aquosa. Elc. Quím v. 33, n.4, p. 25-32, 2008. [10] ONUNDI, Y.B.; MAMUN, A. A.;AL KHATIB, M.F.; AHMED, Y.M.;. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 4, p. 751–758, 2010.

[11] ANTUNES, P. A.; BREVIGLIERI, S. T; CHIERICE, G. O.; CAVALHEIRO, É.T.G. Determinação simultânea de cobalto e níquel. Química Nova, v. 21, n. 3, p. 289– 299, 1998.

Sasaki, M.K. **Projeto e desenvolvimento de um sistema de análises químicas por injeção em fluxo para determinação espectrofotométricas simultâneas de cobre e de níquel explorando cinética diferencial e calibração multivariada**. Dissertação (Mestre em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, São Paulo, Universidade de São Paulo, 2011.

[13] PANCRAS, J.P.; PURI, B.K. Column preconcentration and FAAS determination of copper, iron, nickel and zinc using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol-tetraphenylborate-naphthalene adsorbent. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 374, n. 7-8, p. 1306–11, 2002.

[14] FERREIRA, S. L. C.; JESUS, D.S. DE The Spectrophotometric and Derivative Spectrophatometric determination of cobalt in the presence of large amounts of nickel using Br-PADAP. J. Braz. Chem Soc., v. 7, p. 109–114, 1996.

[15] Maniasso, N; Nascentes, C. C.; Arruda, M.A.Z.. Experimento didático em química analítica envolvendo separação de fases e pré-concentração. Química Nova v. 25, n. 3, p. 483–489, 2002.

[16] PEDRO, A.; MAGACHO, H. Determinação de metais por ICP-MS e ICP OES em diferentes matrizes ambientais. 2013.

[17] MATSUMOTO, A.; FUKUMOTO, T.; ADACHI, H.; WATARAI, H. Electrospray ionization mass spectrometry of metal complexes . Gas phase formation of a binuclear copper (II) ± 5-Br-PADAP complex. Analytica Chimica Acta, v. 390, p. 193–199, 1999.

[18] BARRIONUEVO, W.; LAÇAS, F. Solid-phase extraction (SPE) and solid-phase microextraction of pyrethroids in water. Quimica Nova, v. 24, n. 2, p. 172–175, 2001.
19 QUEIROZ, S.C.N.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. Quimica Nova, v. 24, n. 1, p. 68–76, 2001.

[20] Alves, V.N. Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera

como bioadsorvente Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando semente. Tese (Doutorado em Química) - Institudo de Química, Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

[21] BISCARO, P. A.; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO P. S.; CALDORIN, R. Préconcentração de cádmio com Saccharomyces cerevisiae e determinação em águas fluviaias usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.**Química Nova,** v. 30, n. 2, p. 323–326, 2007.

[22] BUARQUE, H. L. DE BRITO; CHAVES, K. O.; GOMES, R. B.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C.R. A dsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger A dsorption of indigo carmine on dead biomass of aspergillus niger. Eng. Sant. Ambient., 2008.

[23] Moreira, S.A.; Sousa, F.W. Remoção de metais de soluções aquosa usando Bagaço de Caju, **Química Nova,**. v. 32, n. 7, p. 1717–1722, 2009.

[24] Analyses, C. & Fuels, W.. Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels 1. 93(Reapproved 2006), 8–9, 2012.

[25] Instituto Adolfo Lutz; Métods Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 4 ed., São Paulo, 2004.

[26] Standard Test Method for Ash in Biomass. 01(Reapproved 2007), 1–3, 2012.

[27] HOJO, O.; ERNESTO, V.A.R.T.; RIBEIRO, C.A.; FISCARELLI, P.; FERTONANI, F.L. Comparação metodológia entre mufla convencional e automática para análise de umidade e cinzas em bagaço de cana. Congresso da Qualidade em Metrologia Rede Metrológica do Estado de São Paulo, São Paulo, p. 4–7, 2008.

[28] Cetesb Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, p. 326p, 2011.

[29] SANTOS, M.J. DOS. Avaliação Espacial E Temporal De Poluentes No Rio De Contas No Município De Jequié - Bahia No Rio De Contas No Município De Jequié - Bahia. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2007.

[30] ARAGÃO, N.M. DE; VELOSO, M.C.D.C.; ANDRADE, J.B. Validação de métodos cromatográficos de análise- Um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida DE alta eficiência (CLAE) e os princípios da "química verde" na determinaç ão de metilxantinas em bebidas. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2476–2481, 2009.

[31] DIAS, F.do.S. Determinação de compostos fenólicos em vinhos e caracterização de vinhos elaborados na região do Vale do São Francisco Pernambuco. Tese (doutorado em Química Analítica) - Instituto de Químca, Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2010.

[32] MAIA, C. M. B. F.; BARATTO, R. L.; GUIOTOKU, M.; SIQUEIRA; F. C. J.; MADARI, B. E.; LEAL, W.G.O. Efeito da temperatura de carbonização sobre a características físico-químicas dos carvões de duas espécies de bambu. Químca Nova v. 6, p. 324–327, 2013.

[33] KALITA, P.; MOHAN, G.;. Determination and comparison of kinetic parameters of low density biomass fuels. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 1, n. 2, p. 023109, 2009.

[34] ZENG, Y.; YANG, X.; . The delignification effects of white-rot fungal pretreatment on thermal characteristics of moso bamboo. **Bioresource technology**, v. 114, p. 437–42, 2012.

[35] Mohd, T.B.M.; Bhat, I.U.H..Thermal and FT-IR Characterization of Gigantochloa levis and Gigantochloa scortechinii Bamboo, a Naturally Occurring Polymeric Composite. Journal of Polymers and the Environment, v. 21, n. 2, p. 534–544, 2012.

[36] BARBOSA, L.C. de A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: 2007.

[37] REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. 2004.

[38] MENEK, N.; EREN, E. Thermodynamic studies of 2- (5-bromo-2-pyridylazo) - 5diethylamino) phenol Cu (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) complexes. **Dyes and pigments,** v. 50, p. 29–33, 2001.

[39] Santana, D. de A. Aplicação de espumas de poliuretano graftizadas e funcionalizadas com ácido cromatrópico na pré-concentração de cádmio, cobalto, chumbo e níquel. (2010).

[40] LALHRUAITLUANGA, H.; JAYARAM, K. Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of Melocanna baccifera Roxburgh (bamboo)--a comparative study. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 311–8, 2010.

[41] MUI, E.L.K.; CHEUNG, W.H.;. Dye adsorption onto char from bamboo. **Journal** of hazardous materials, v. 177, n. 1-3, p. 1001–5, 2010.

[42] HAMEED, B.H.; DIN, A T.M. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, v. 141, n. 3, p. 819–25, 2007.

[43] BARROS, C. DE Validação de métodos analíticos. **Biológico. São Paulo**, v. 11, n. 2, p. 26–31, 2002.

[44] Salazar, R.F.D.S.; Alcântara, M.A.K. De. Evaluation of sample preparation methods and optimization of nickel determination in vegetable tissues. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 241–248, 2011.

[45] Brasil; Ambiente, C.N.D.M. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial**, p. 605–612, 2004.

[46] Brasil; Ambiente, C.N.D.M. Resolução CONAMA nº 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, p. 58–63, 2005.

[47] CARNEIRO, C. N.; Caracterização e aplicação de casdas de arroz com bioadsorvente na remoção de íons de cobre e chumbo em meio aquoso. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Roraima, 2010.

[48] Brasil, Ministerio da Saúde, Portaria nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011.

[49] Cetesb, Ficha de Informação Toxicológica. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, 2012.