



Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

**“AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO
DA TORTA DE *MORINGA OLEIFERA* PARA BTEX
EM AMOSTRAS AQUOSAS”**

Dissertação de Mestrado

Orientanda: Ione Lucenir Silva Almeida

Orientadora: Prof^a Dr^a Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia – MG

Fevereiro / 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Federal de Uberlândia
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

**“AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO
DA TORTA DE *MORINGA OLEIFERA* PARA BTEX
EM AMOSTRAS AQUOSAS”**

Ione Lucenir Silva Almeida

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Nívia Maria Melo Coelho

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A447a Almeida, Ione Lucenir Silva, 1985-
Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa*
Oleifera para BTEX em amostras aquosas [manuscrito] / Ione
Lucenir Silva Almeida. - 2010.

86 f.

Orientadora: Nívia Maria Melo Coelho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Água - Purificação - Teses. 3.
Moringa Oleifera - Teses. I. Coelho, Nívia Maria Melo. II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



ALUNO(A): IONE LUCENIR SILVA ALMEIDA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 93824

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**“Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa*
Oleifera para BTEX em amostras aquosas”**

ORIENTADOR(A):

PROFª DRA. NÍVIA MARIA MELO COELHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 5Od, no Campus Santa Mônica, no dia 19 de fevereiro de 2010, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho
(IQUFU)

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior
(UNIOESTE-PR)

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
(IQUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 19 de fevereiro de 2010.

*“ O homem é o obreiro de sua libertação”. [...]
Os obstáculos acumulados em seu caminho são meramente meios de
obrigar a sair da indiferença e a utilizar sua forças latentes.[...]*

(Léon Denis)

Agradecimentos

Agradeço,

Primeiramente à Deus , razão de tudo .

Ao meu esposo Pascoal, pelo incentivo e compreensão.

À minha mãe, irmãos e amigos pelo apoio durante esta caminhada.

À Professora Nívia, pela orientação e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES) da UFG, em especial ao Professor Nelson, pelo apoio e pela infraestrutura oferecida.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Aplicada, Edmar, Vanessa, Cleide, Hélen, Celso, Odilon e ao Ildo do Laboratório de Análises pelo companheirismo, amizade e colaboração.

Á todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

Resumo

Neste estudo a capacidade de adsorção dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e *o*-xileno (BTEX) sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* em soluções aquosas foi avaliada. A torta foi obtida após extração do óleo das sementes com n-hexano. Os compostos BTEX foram selecionados, devido ao impacto ambiental ocasionado pela presença dos mesmos nos cursos d'água e suas elevadas toxicidades. A torta das sementes de *Moringa oleifera* foi caracterizada por análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios X e Ponto de Carga Zero. As variáveis do processo de adsorção, tais como, tempo de contato e pH da solução foram estudados para otimizar as condições de máxima adsorção. Os resultados obtidos, tempo de contato (20 min) e pH da solução (7), foram utilizados para a construção das isothermas de adsorção. Os modelos de isothermas lineares de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais para descrever o processo de adsorção. O processo de adsorção foi satisfatoriamente descrito pela equação de Freundlich. Este estudo mostrou que a torta das sementes de *Moringa oleifera* apresenta boa capacidade de adsorção e pode ser usada para adsorver BTEX em soluções aquosas.

Palavras-chave: BTEX, torta das sementes de *Moringa oleifera*, adsorção.

Abstract

In this study the adsorption capacity of compounds benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene and *o*-xylene (BTEX) on *Moringa oleifera* seeds cake from aqueous solution was evaluated. The cake was obtained after oil extraction from the seeds with n-hexane. The BTEX compounds were selected because of the environmental impact caused by their presence in the water streams and their high toxicity. The *Moringa oleifera* seeds cake was characterized by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X ray diffraction and Point Zero of Charge. The variables of the adsorption process such as contact time and solution pH were studied to optimize the maximum adsorption conditions. The results obtained, contact time (20 min) and solution pH (7) were used for building the adsorption isotherms. The Langmuir and Freundlich linear isotherm models were applied to the experimental data to describe the adsorption process. The adsorption process was described satisfactorily by the Freundlich equation. This study shows that the *Moringa oleifera* seeds cake exhibits the good adsorption capacity and can be used for adsorbs BTEX in aqueous solution.

Keywords: BTEX, *Moringa oleifera* seeds cake, adsorption.

Sumário

Lista de Abreviaturas e Siglas	X
Lista de Tabelas	XI
Lista de Figuras	XII
Lista de Equações	XVI
1 - INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - OS BTEX	3
2.2 - Toxicidade	4
2.2.1 – Benzeno.....	4
2.2.2 – Tolueno.....	5
2.2.3 – Etilbenzeno.....	6
2.2.4 – Xilenos.....	6
2.3 - Legislação	7
2.4 - Adsorção	8
2.4.1 - Processos de adsorção.....	9
2.4.2 - Isotermas de Adsorção.....	10
2.4.2.1 - O Modelo de Langmuir.....	12
2.4.2.2 - O Modelo de Freundlich.....	13
2.5 - A <i>Moringa oleifera</i>	13
2.6 - Determinação dos BTEX	20
2.6.1 - Cromatografia Gasosa.....	20
2.6.2 - Técnicas de preparo de amostras.....	21
2.6.3 - Cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas.....	24

3- OBJETIVO.....	26
3.1 - Objetivo geral.....	26
3.2 - Objetivos específicos.....	26
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.1 - Equipamentos e acessórios.....	27
4.2 - Reagentes e materiais.....	27
4.3 - Material adsorvente.....	28
4.3.1 - Preparo do Material Adsorvente.....	28
4.4 - Caracterização do adsorvente.....	29
4.4.1 - Granulometria.....	29
4.4.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)	29
4.4.3 - Espectroscopia no infravermelho (IR).....	30
4.4.4 - Difratomia de Raios X.....	30
4.4.5 - Ponto de Carga Zero (PZC).....	31
4.5 - Condições cromatográficas.....	32
4.6 - Soluções e curvas de calibração.....	32
4.7 - Extração dos BTEX.....	33
4.8 - Experimentos de adsorção.....	33
4.8.1 - Influência do tempo de contato.....	34
4.8.2 - Influência do pH.....	35
4.8.3 - Isotermas de Adsorção.....	35
4.9- Adsorção comparativa utilizando carvão comercial	36
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 - Caracterização do adsorvente.....	36
5.1.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)	36
5.1.2 - Espectroscopia no infravermelho (IR).....	38

5.1.3 - Difractometria de Raios X.....	39
5.1.4 - Ponto de Carga Zero (PZC).....	40
5.2 - Condições cromatográficas.....	41
5.3 - Otimização do tempo de equilíbrio da solução na extração dos BTEX.....	43
5.4 - Experimentos de Adsorção dos BTEX.....	44
5.4.1 - Influência do tempo de contato.....	44
5.4.2 - Influência do pH.....	45
5.5 - Curvas de Calibração.....	47
5.6 - Isotermas de Adsorção.....	50
5.7 - Adsorção comparativa utilizando carvão comercial	59
6 - CONCLUSÃO.....	63
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

Lista de Abreviaturas e Siglas

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, <i>p</i> -Xileno e <i>o</i> -Xileno
C (mg L^{-1})	Concentração da solução
C_e (g L^{-1})	Concentração do adsorvato na solução, em equilíbrio
C_m (mg g^{-1})	Capacidade máxima de adsorção
C_o (g L^{-1})	Concentração inicial dos adsorvatos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IR	Espectroscopia do infravermelho
K_F (mg g^{-1}). $(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	Constante da equação de Freundlich
K_L (L mg^{-1})	Constante da equação de Langmuir
m (g)	Massa
m/z	Razão massa carga
MMA	Ministério do Meio Ambiente
n (adimensional)	Constante da equação de Freundlich
PZC	Ponto de carga zero
Q_e (mg g^{-1})	Quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente, em equilíbrio
rpm	Rotações por minuto
SFC	Cromatografia de fluido supercrítico
SIM	Monitoramento seletivo de íons
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Micro extração em fase sólida
TGA	Análise Termogravimétrica
TLC	Cromatografia de camada delgada
V (mL)	Volume da solução
V_h (mL)	Volume coletado da fase <i>headspace</i>
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos BTEX	4
Tabela 2 - Limites de potabilidade e padrão de lançamento de efluentes para os BTEX.....	8
Tabela 3 - Porcentagem (massa) de proteínas, lipídeos e carboidratos nas sementes de <i>Moringa oleifera</i>	18
Tabela 4 - Tempo de retenção dos BTEX.....	42
Tabela 5 – Equações e coeficientes da regressão linear das curvas de calibração para os BTEX.....	47
Tabela 6 - Adsorção do Benzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	51
Tabela 7 - Adsorção do Tolueno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	51
Tabela 8 - Adsorção do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	52
Tabela 9 - Adsorção do <i>p</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	52
Tabela 10 - Adsorção do <i>o</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	53
Tabela 11 - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	58

Lista de Figuras

Figura 1 - Formas estruturais dos BTEX.....	3
Figura 2 - Diagrama esquemático descrevendo as relações entre os três componentes do sistema de adsorção.....	9
Figura 3 - Classificação das isotermas, segundo Giles.....	11
Figura 4 - Árvore da espécie <i>Moringa oleifera</i>	14
Figura 5 - Vagens de <i>Moringa Oleifera</i>	15
Figura 6 - Sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	15
Figura 7 - Equivalência da ingestão de 1,0 grama de folhas de <i>Moringa oleifera</i> Comparada com outros alimentos.....	16
Figura 8 - Estrutura do Glicosinato presente na semente de <i>Moringa oleifera</i>	18
Figura 9 – Cartucho típico empregado em SPE.....	22
Figura 10 - Dispositivo da SPME e detalhe da fibra.....	23
Figura 11 - Fases do frasco de <i>Headspace</i>	24
Figura 12 - Torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	28
Figura 13 - Esquema das etapas de adsorção e extração dos BTEX.....	34
Figura 14 - Curva de TG e DTG da torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	37

Figura 15 - Curva de TG e DTG das sementes de <i>Moringa oleifera</i> integral.....	38
Figura 16 - Espectro do infravermelho da torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	39
Figura 17 - Difratoograma de raios X da torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	40
Figura 18 – Valores de pH final versus pH inicial do experimento do ponto de carga zero para a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	41
Figura 19 - Cromatograma de uma mistura de BTEX a 1mg L^{-1}	42
Figura 20 - Otimização do tempo de equilíbrio da solução de BTEX.....	43
Figura 21 - Influência do tempo de contato na adsorção dos BTEX.....	45
Figura 22 - Influência do pH na adsorção dos BTEX.....	46
Figura 23 - Curva de calibração do Benzeno.....	48
Figura 24 - Curva de calibração do Tolueno.....	48
Figura 25 - Curva de calibração do Etilbenzeno.....	49
Figura 26 - Curva de calibração do <i>p</i> -Xileno.....	49
Figura 27 - Curva de calibração do <i>o</i> -Xileno.....	50
Figura 28 - Isoterma de adsorção do Benzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	53
Figura 29 - Isoterma de adsorção do Tolueno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	54

Figura 30 – Isotherma de adsorção do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	54
Figura 31 - Isotherma de adsorção do <i>p</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	55
Figura 32 - Isotherma de adsorção do <i>o</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	55
Figura 33 – Ajuste linear do Benzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i> segundo o modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	56
Figura 34 - Ajuste linear do Tolueno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i> segundo o modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	56
Figura 35 - Ajuste linear do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i> segundo o modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	57
Figura 36 - Ajuste linear do <i>p</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i> segundo o modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	57
Figura 37 - Ajuste linear do <i>o</i> -Xileno sobre a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i> segundo o modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	58
Figura 38 - Comparação da porcentagem de adsorção do Benzeno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	60
Figura 39 - Comparação da porcentagem de adsorção do Tolueno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	60
Figura 40 - Comparação da porcentagem de adsorção do Etilbenzeno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	61

Figura 41 - Comparação da porcentagem de adsorção do <i>p</i> -Xileno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	61
Figura 42 - Comparação da porcentagem de adsorção do <i>o</i> -Xileno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	62

Lista de Equações

- (1) $Q_e = \frac{C_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ 12
- (2) $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L \cdot C_m \cdot C_e}$ 12
- (3) $Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$ 13
- (4) $\text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$ 13
- (5) $Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$ 50

1 - INTRODUÇÃO

A humanidade vem se defrontando nos últimos tempos com uma série de problemas globais – ambientais, financeiros, econômicos, sociais e de mercado. Neste quadro, as preocupações com o ambiente, em geral, e com a água, em particular, adquirem especial importância, pois as demandas estão se tornando cada vez maiores, sob o impacto do crescimento acelerado da população e do maior uso da água, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna. Entretanto, a qualidade das águas da Terra – rios, lagos naturais e represas, em particular – dos ecossistemas e da vida, em geral, vem sendo degradada de uma maneira alarmante, e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo nas áreas mais densamente povoadas dos países emergentes, como o Brasil (REBOUÇAS *et al.*, 2002).

Desde a Antigüidade o homem já lançava os seus detritos na água. Mas com o crescimento das atividades industriais e o aumento das concentrações demográficas o volume de detritos despejados nas águas aumentou bruscamente.

Entre estas substâncias despejadas estão os hidrocarbonetos aromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) considerados produtos não aquosos menos densos do que a água e são utilizados em detergentes, solventes, gasolina, solventes adesivos em plásticos, combustíveis de aviação com alta octanagem, thinner, entre outros. Como matérias-primas são utilizados na síntese de vários compostos como, por exemplo, o estireno e o fenol, além de pesticidas, plásticos, fibras sintéticas e surfactantes. Apesar de sua ampla aplicabilidade, e isto ser uma vantagem, eles estão entre os maiores poluidores ambientais (SILVA, 2004).

A contaminação de grandes volumes de água por BTEX é um problema comum relacionado ao meio-ambiente e assim, se faz necessário um monitoramento rígido sobre a quantidade destes em fontes naturais de água. Devido à alta toxicidade apresentada por estes compostos, os limites toleráveis em fontes naturais de água, estão na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (GAUJAC, 2006).

As técnicas de tratamento de águas fundamentadas em processos físico-químicos como coagulação, seguidos de separação por filtração ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos de baixa solubilidade em água. Para a

remoção de compostos com alta solubilidade é utilizado um processo complementar de adsorção em carvão ativado que apresenta uma eficiência significativamente grande, entretanto, o alto custo, associado às dificuldades de regeneração, limitam seu uso (MOHAMED *et al.*, 2006).

Consequentemente é grande o interesse em encontrar meios que possibilitem a descontaminação do meio ambiente. Uma das alternativas para a descontaminação ambiental é o uso de fitorremediação, que é definida como o uso de sistemas vegetais e de sua microbiota com o fim de remover substâncias tóxicas do ambiente (RUBIO & SCHNEIDER, 2003).

Das muitas espécies de plantas testadas em todo mundo, algumas apresentaram grande capacidade de clarificar (limpar) águas *in natura* (brutas) que contenham impurezas, como por exemplo, a *Moringa oleifera*, pertencente à família das *Moringaceae* (BORBA *et al.*, 2008).

A moringa vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino e parte do cerrado brasileiro, pois é muito resistente ao clima seco e têm sido utilizada no tratamento de água para uso doméstico, na coagulação de materiais sólidos em suspensão, bactérias e outros microorganismos.

Diante do exposto e tendo em vista o grave problema de poluição dos recursos hídricos enfrentado em todo o país, o presente trabalho visa estudar e avaliar o uso da torta das sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente para BTEX em amostras aquosas.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Os BTEX

Os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos formados por moléculas, cuja estrutura é fechada na forma de anel, possuindo ligações simples e duplas intermitentes entre seus átomos de carbono.

O benzeno ou anel benzênico é considerado o composto fundamental de seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), que possuem o hidrogênio do anel do benzeno substituído por grupos metil (-CH₃) ou etil (-CH₂-CH₃) (BAIRD, 1995).

O benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (Figura 1) têm destaque nos grupos dos compostos orgânicos voláteis (VOC's) devido aos seus altos graus de toxicidade, exercendo assim, efeitos sobre a saúde pública (GUELERI & TOMAZ, 2003).

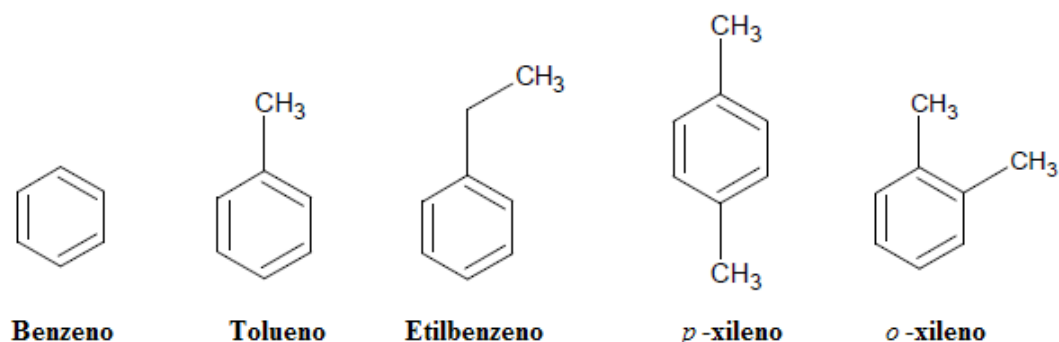


Figura 1 - Formas estruturais dos BTEX.

O termo composto orgânico volátil é muito utilizado como sinônimo de solvente orgânico, sendo definido por diferentes metodologias de acordo com o país ou organização (DEWULF & LANGEHOVE, 1999). No Brasil, os compostos orgânicos voláteis são

definidos como compostos orgânicos que possuem alta pressão de vapor e que são facilmente vaporizados em condição de temperatura ambiente e pressão, possuindo pontos de ebulição na faixa de 50° C a 260° C, com exceção do metano (DE MELO LISBOA *et al.*, 2003). Na Tabela 1, são apresentadas as propriedades dos compostos estudados.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas dos BTEX.

Características	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>p</i>-Xileno	<i>o</i>-Xileno
Massa Molar (g mol⁻¹)	78,11	92,14	106,7	106,7	106,7
Densidade (g cm⁻³) a 20°C	0,8787	0,8669	0,8670	0,8610	0,8802
Pressão de vapor (mmHg)	95,2	28,4	9,50	8,80	6,60
Solubilidade em água (mg L⁻¹) a 25°C	1700	515	152	198	175
Ponto de Ebulição (°C)	80,10	110,6	136,2	138,3	144,8

Fonte: CHRISTENSEN & ELTON, 1998; NIOSH, 1997.

2.2 - Toxicidade

2.2.1 - O Benzeno

A temperatura ambiente, o benzeno é um líquido volátil, estável e incolor. Tem um cheiro característico e um ponto de ebulição relativamente baixo (80,1°C), evaporando-se rapidamente. É altamente inflamável, pouco solúvel em água, mas miscível com a maior parte dos solventes orgânicos (ASTM, 1996; SSTA, 2003).

O benzeno é um composto carcinogênico, tóxico, sua inalação pode causar dor de cabeça, náusea vômito, tontura, narcose, sufocação, diminuição da pressão sanguínea e

depressão do sistema nervoso central. A inalação dos vapores pode causar severas irritações ou queimadura do sistema respiratório, edema pulmonar ou inflamação do pulmão. O líquido pode ser irritante para pele e olhos. O contato prolongado com a pele pode resultar em dano temporário da córnea (SILVA, 2004).

O benzeno é produzido em grandes quantidades em todo o mundo, sendo que o seu uso como solvente está sendo reduzido nos países industrializados, representando atualmente menos que 2%. Ainda hoje é usado como solvente em laboratórios científicos, tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, beneficiamento de borracha e couro artificial, indústrias de calçados, etc. Antigamente era usado também na limpeza de carburadores, em cola de carpete, cera de móveis e detergentes líquidos. Emissões de benzeno ocorrem durante o processamento de derivados de petróleo, em coquearias e durante a produção de tolueno, xileno e outros compostos aromáticos, como fenol, estireno, ácido maléico, nitrobenzeno e clorados. É componente da gasolina e assim, o vazamento de tanques em postos de gasolina constitui-se em importante fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1993).

2.2.2 - Tolueno

O tolueno é um líquido incolor, com odor aromático característico, similar ao do benzeno e também altamente inflamável. A sua pressão parcial e a densidade do vapor em relação ao ar levam-no a ser um solvente com alta volatilidade e os seus vapores a permanecerem em baixas alturas, o que aumenta a penetração pela via respiratória (ASTM, 1996; SSTA, 2003).

A aspiração do produto nos pulmões pode produzir pneumonia química, o que pode ser fatal. Sua ingestão pode causar espasmos abdominais e outros sintomas análogos à exposição por inalação. O contato com a pele causa irritação, podendo ainda ser absorvido pela mesma. O contato com os olhos causa severa irritação ocular com vermelhidão e dor (SILVA, 2004).

O tolueno é produzido tanto na forma pura como componente de misturas. O tolueno puro é usado na produção de outras substâncias químicas, como solvente ou removedor de tintas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos e como aditivo da gasolina e cosméticos.

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamentos de petróleo e a fumaça do cigarro (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

2.2.3 - Etilbenzeno

É um líquido inflamável, que flutua na água, produz vapores que são irritantes para os olhos, nariz e garganta, se inalado pode causar tonturas ou dificuldades respiratórias, em estado líquido queimará a pele e os olhos, é prejudicial se ingerido (SILVA, 2004).

O etilbenzeno é um intermediário químico de alto valor comercial, utilizado extensivamente nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica, em diferentes aplicações, tais como solvente na fabricação de tintas e vernizes e como precursor de diversos outros produtos (KIRK & OTHMER, 1984; DEGNAN-JR *et al.*, 2001). O seu maior emprego, entretanto, é na manufatura do monômero estireno, um outro importante intermediário químico usado na produção de polímeros, resinas e borrachas sintéticas (DEGNAN-JR *et al.*, 2001).

2.2.4 - Xilenos

Os xilenos são líquidos inflamáveis e nocivos, a inalação dos vapores pode irritar o nariz e a garganta. A inalação de altas concentrações pode causar náuseas, vômitos, dor de cabeça, tontura e severas dificuldades respiratórias. Altas concentrações do vapor têm efeitos anestésicos e depressores do sistema nervoso central. Quantidades insignificantes aspiradas para os pulmões podem produzir pneumonia hemorrágica severa, com dano pulmonar ou morte. A ingestão causa sensação de queima na boca e estômago, náuseas, vômitos e salivação. O produto atua como desengraxante e produz com freqüência, uma dermatite característica, seu contato com os olhos causa severa irritação, possíveis queimaduras nas córneas e dano ocular (SILVA, 2004).

A maior parte de xileno liberado ao meio ambiente atinge diretamente a atmosfera. Nesta, os isômeros de xileno degradam-se rapidamente, principalmente por foto-oxidação. Os três isômeros volatilizam-se rapidamente da água para a atmosfera. Na água e no solo, os isômeros meta e para degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero orto é mais persistente. As evidências disponíveis são limitadas, mas parecem indicar que a bioacumulação dos isômeros de xileno em peixes e invertebrados é baixa. A eliminação dos xilenos dos organismos aquáticos é bastante rápida a partir do momento em que a exposição é interrompida.

Cerca de 92 % do xileno produzido é usado como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1997).

2.3 - Legislação

No Brasil somente na década de 80 foram criadas legislações que estabelecem os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, sendo que nas décadas anteriores as legislações ambientais se preocupavam com os aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água. Por isso, neste contexto, a Resolução nº 20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente, promulgada em 1986, pode ser considerada um avanço com relação aos padrões de qualidade dos recursos hídricos brasileiros (CONAMA, 1986).

Nesta resolução, os recursos hídricos, são divididos em águas doces, salobras e salinas, são classificados segundo seus usos preponderantes e também são estabelecidos os limites, ou teores máximos permitidos, de várias substâncias potencialmente prejudiciais à saúde.

Após muitas discussões e debates dos órgãos competentes, em 17 de março de 2005, a resolução 020/86 foi revogada por uma nova legislação, a Resolução CONAMA nº 357, que foi promulgada por meio do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que também dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2005).

No Brasil, a primeira legislação que visa o controle de qualidade da água de consumo humano foi promulgada em 19 de dezembro de 2000, sendo denominada de Portaria nº 1.469,

por meio do Ministério da Saúde. Uma nova portaria foi promulgada em 25 de março de 2004, revogando a anterior. Esta portaria foi denominada de portaria nº 518, do Ministério da Saúde, e estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Portaria 518, 2004). Os valores máximos permitidos para os BTEX em água para consumo humano, de acordo com o estabelecido por esta portaria são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites de potabilidade e padrão de lançamento de efluentes para os BTEX.

Composto	Padrão de potabilidade, Portaria 518-Ministério da Saúde ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Padrão de lançamento de efluentes, Resolução 357- CONAMA, Águas doces (Classe 1) - ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	5	5
Tolueno	170	2
Etilbenzeno	200	90
Xilenos	300	300

Fonte: Portaria 518, 2004; CONAMA, 2005.

2.4 - Adsorção

A adsorção envolve a acumulação de moléculas de um adsorvato sobre a superfície de um adsorvente. Este fenômeno de superfície é uma manifestação da complicada interação entre três componentes envolvidos: o adsorvente, o adsorvato e o solvente. A Figura 2 mostra um modelo de adsorção esquemático para os três componentes e suas interações. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação controlando a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) pode também representar um papel importante na adsorção. Por exemplo, em soluções

aquosas, os compostos hidrofóbicos têm baixa solubilidade e tendem a ser retidos na superfície do adsorvente (FURUYA *et al.*, 1997).

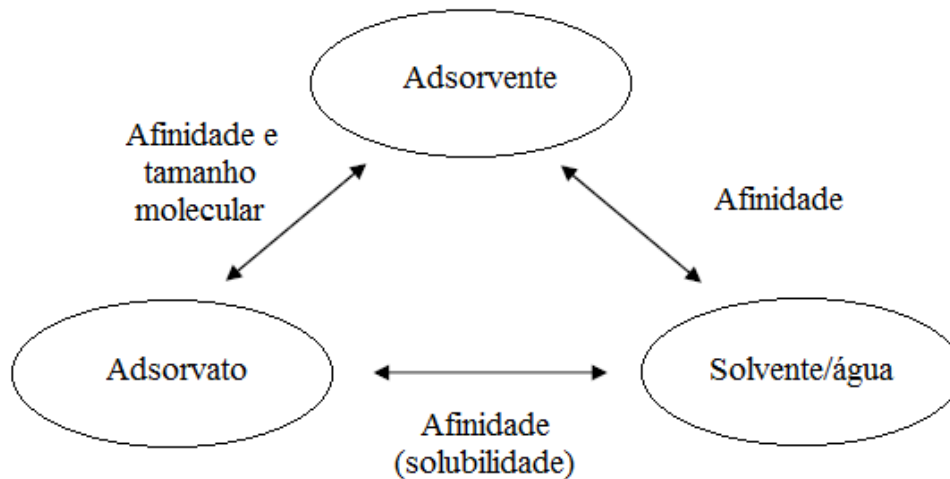


Figura 2 - Diagrama esquemático descrevendo as relações entre os três componentes do sistema de adsorção. Fonte: FURUYA *et al.*, 1997.

2.4.1 - Processos de adsorção

Diferentes tecnologias e processos são aplicados em vários setores industriais, dependendo das substâncias que são utilizadas. Tratamentos biológicos e processos que fazem uso de membranas, processos oxidativos, técnicas eletroquímicas e/ou químicas e procedimentos que envolvam fenômenos de adsorção são os processos mais comumente utilizados para remoção de compostos poluentes de efluentes industriais, sejam eles metais pesados ou de natureza orgânica (CRINI, 2006).

Dentre todos estes processos, a adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens.

A posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação entre adsorvato/adsorvente e, portanto define se o processo é adsorção física ou química (MCKAY, 1996).

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

A adsorção física é causada por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes e os dipolos induzidos, causando então uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de Van der Waals, comportando-se semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás. Esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção são insuficientes em proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisiossorvidas (ADAMSON & CAST, 1997).

2.4.2 - Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_L) e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (C_m) (ADAMSON & CAST, 1997).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Ela pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações sobre o mecanismo de adsorção (Figura 3).

As isotermas de adsorção sólido-líquido podem ser classificadas em quatro classes denominadas *S*, *L*, *H* e *C* baseadas na forma inicial da isoterma (GILES *et al.*, 1960).

- **L** (Langmuir): Concavidade para baixo são as mais comuns e indicam adsorção em monocamadas.
- **S**: Côncavas, seguidas frequentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.
- **H**: correspondem a adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.
- **C**: Comuns em adsorventes microporosos possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

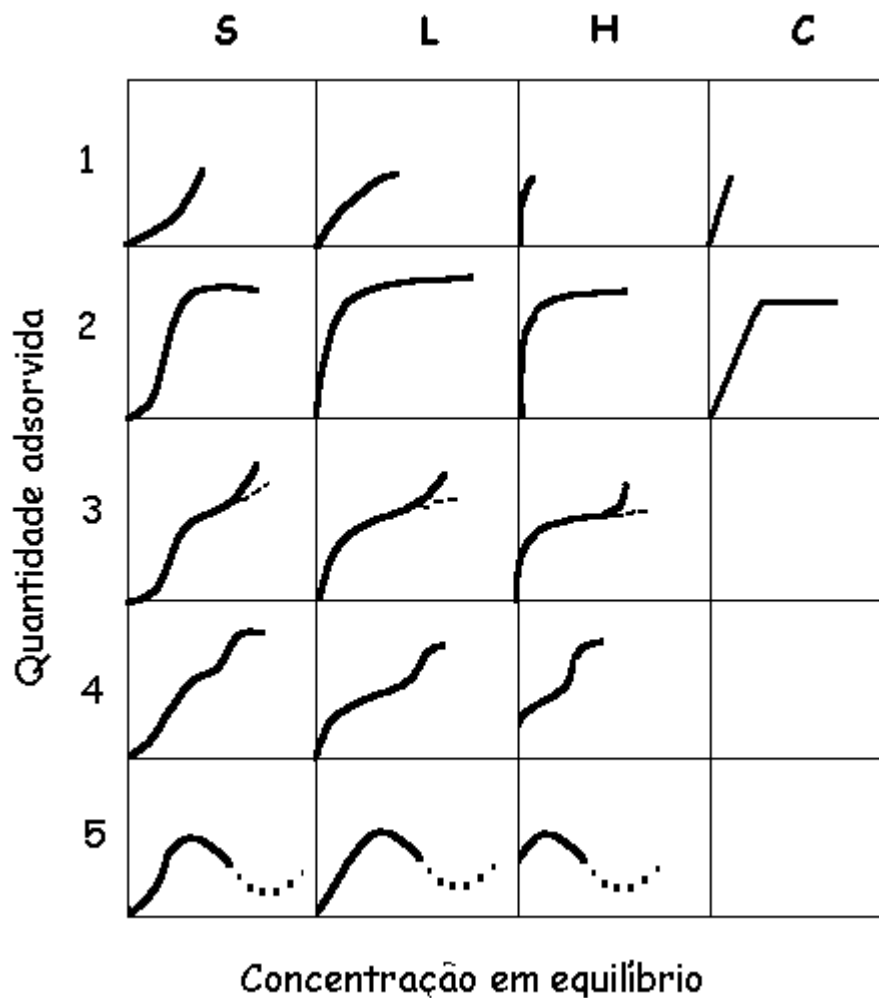


Figura 3 - Classificação das isothermas, segundo Giles.

Fonte: GILES *et al.*, 1960.

A adequação de um modelo teórico adsorptivo aos dados experimentais obtidos propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo.

Dentre os modelos de isothermas mais utilizadas na modelagem da adsorção líquida destacam-se as isothermas de Langmuir e Freundlich.

2.4.2.1 - O Modelo de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir é amplamente utilizada para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (LIU, 2006).

O modelo de adsorção proposto por Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O processo de adsorção atinge o equilíbrio quando a quantidade adsorvida permanece constante independentemente da quantidade do adsorvato.

As equações de Langmuir são obtidas de acordo com as Equações 1 e 2, nas formas normais e linearizadas, respectivamente.

$$Q_e = \frac{C_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L \cdot C_m \cdot C_e} \quad (2)$$

Sendo C_e (mg L^{-1}) a concentração no equilíbrio e Q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L (L mg^{-1}) e C_m (mg g^{-1}) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

2.4.2.2 - O Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios adsorptivos, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo em relação ao eixo da concentração (TAVARES, 2003). Este modelo é representado pela Equação (3):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

que pode ser expressa também pela forma linear (Equação 4):

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (4)$$

Sendo K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n os dois parâmetros de Freundlich. O parâmetro K_F está relacionado com a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade do sólido. A magnitude do expoente " n " dá uma indicação da favorabilidade: valores de " n " entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NASSAR *et al.* (1985) citados por NAMASIVAYAN *et al.* (2001).

2.5 - A *Moringa oleifera*

A *Moringa oleifera* Lam, a espécie mais divulgada da família das *Moringaceae*, é uma planta originária da Índia, mas já se espalhou por todo mundo, principalmente nos países tropicais, como o Brasil (OKUDA *et al.*, 1999).

É uma árvore de porte médio (Figura 4), originária do noroeste indiano, mas também encontrada na porção nordeste da África. São conhecidas pelo menos 13 variedades, com

destaque maior para a *Moringa oleifera*. No Brasil é conhecida como quiabo-de-quina e lírio branco, na Índia, como Sajina e Shekta, e nos Estados Unidos como Horse-radish-tree (GERDES, 1997). Trata-se de uma planta de crescimento rápido, caducifólia, com casca de cor clara, atingindo até 10 metros de altura.

A propagação da moringa é feita por meio de sementes, mudas ou estacas. A planta suporta longos períodos de estio, solos pobres e cresce bem em condições semi-áridas. A espécie é forte, desenvolve rapidamente e não requer tratamentos especiais. A faixa de pH de solo para crescimento da moringa é extensa (5 a 9) e há relatos de cultivo em altitudes de até 2000 m. A planta pode alcançar até 4 m de altura em um ano, sendo cultivada em espaçamento de 3 m. Quando adulta alcança uma produção anual de 3 a 5 toneladas de sementes por hectare (MORTON, 1991).



Figura 4 - Árvore da espécie *Moringa oleifera*.

Foto: ALMEIDA, I. L. S., Uberlândia, 2009.

Os frutos (vagens) são inicialmente verdes claros e finos e se tornam mais largos, na medida em que vão evoluindo de verde escuro até marrom, quando maturados

fisiologicamente. São firmes e podem atingir até 120 cm de comprimento dependendo da variedade (Figura 5).



Figura 5 - Vagens de *Moringa oleifera*.

Foto: ALMEIDA, I. L. S., Uberlândia, 2009.

As sementes (Figura 6) são ricas em proteínas (33,9%) e lipídeos (37,2%) (MACHADO & CARNEIRO, 2000). O óleo extraído das sementes de *Moringa oleifera* apresenta alta resistência à oxidação e contém elevados teores de ácidos graxos insaturados, especialmente o oléico (71,6%), sendo o palmítico e o behênico (ambos com 6,4%) os ácidos graxos saturados dominantes (LALAS & TSAKINS, 2002).



Figura 6 - Sementes de *Moringa oleifera*.

Foto: ALMEIDA, I. L. S., Uberlândia, 2009.

Suas folhas são ricas em vitaminas “A” e “C”, fósforo, cálcio, ferro e proteínas (Figura 7), podendo ser utilizada como suplemento alimentar para pessoas desnutridas e com avitaminose. As folhas da árvore são ricas em Vitamina A, apresentando cerca de 23000 UI por 100g de folhas maduras, um teor mais elevado do que aqueles apresentados pelos brócolis e pela cenoura (KERR & SILVA, 1999). A Figura 7 mostra a equivalência de 1,0 g de folhas de moringa na alimentação humana quando comparada com outros alimentos normalmente consumidos numa dieta alimentar (PEZZAROSSO, 2004).

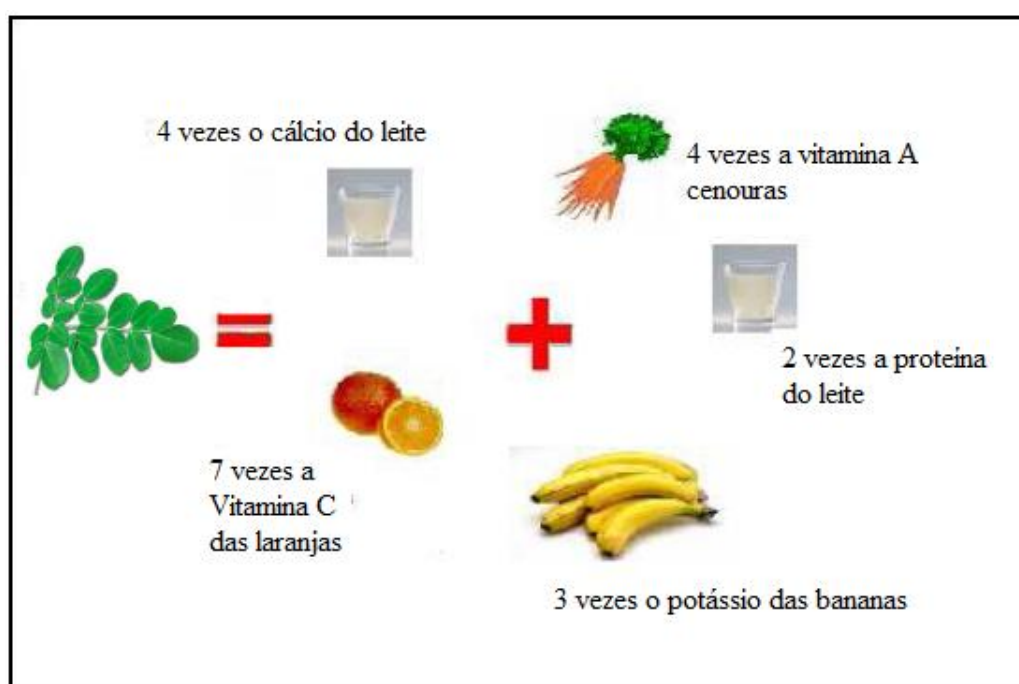


Figura 7 - Equivalência da ingestão de 1,0 gramas de folhas de *Moringa oleifera* comparada com outros alimentos. Fonte: PEZZAROSSO, 2004.

A introdução da *Moringa oleifera* no Brasil deu-se, em 1950, provavelmente através da Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão, que a importou das Filipinas. A sua apresentação ao meio científico ocorreu em 1982, por intermédio do Dr. Warwick Estevam Kerr, o que resultou na plantação de 25.000 mudas em casa de trabalhadores do Maranhão, por estudantes universitários, visando às propriedades nutritivas das suas folhas (KERR & SILVA, 1999). A deficiência desta vitamina constitui a segunda maior carência nutricional mundial e é responsável, em países em desenvolvimento, pela cegueira infantil e por óbitos de

crianças abaixo de cinco anos em consequência de doenças como diarreia e rubéola (DELDUQUE, 2000).

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

A capacidade de coagular e flocular colóides em águas naturais que apresentam cor e turbidez se atribuem a uma proteína encontrada na semente da moringa. Coagulação é o processo de neutralização das cargas negativas das partículas, o que possibilita que as mesmas se aproximem umas das outras, promovendo sua aglomeração, formando, com isso, partículas maiores, que, por sua vez, apresentam maior velocidade de sedimentação (AL-MALACK *et al.*, 1999). Os agentes ativos responsáveis pela coagulação da moringa foram isolados e observaram que se tratava de uma proteína de massa molecular de 6.500 Daltons. Os aminoácidos detectados foram majoritariamente o ácido glutâmico, a prolina, a metionina e a arginina (GASSEN *et al.*, 1990). Mas o mecanismo de coagulação pelos polipeptídicos é ainda desconhecido. A Tabela 3 mostra a porcentagem de proteínas, lipídios e carboidratos nas sementes de *Moringa oleifera* Lam. com casca e sem casca. As sementes de moringa com casca contêm cerca de 10% a mais de proteínas que as sementes sem casca. Neste estudo as sementes foram trituradas em liquidificador de uso doméstico e usadas solventes adequados nas diferentes etapas de extração (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995).

Tabela 3 - Porcentagem (massa) de proteínas, lipídeos e carboidratos nas sementes da *Moringa oleifera*.

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

Fonte: NDABIGENGESERE *et al.*, 1995.

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

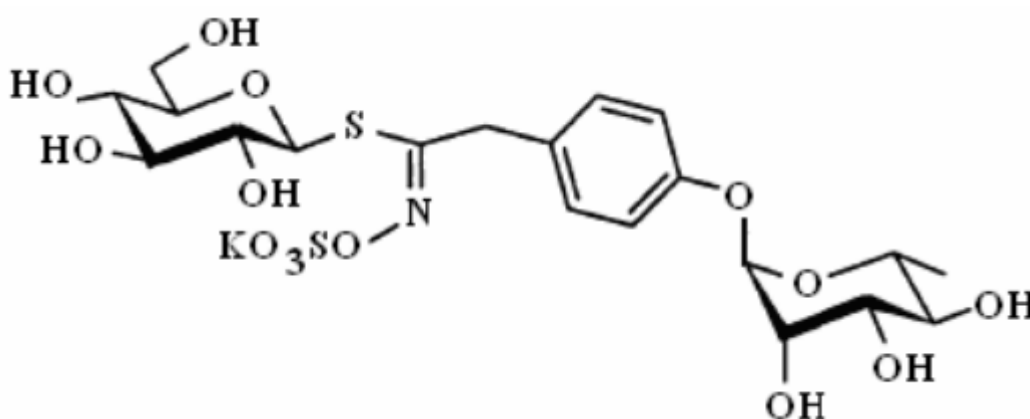


Figura 8 - Estrutura do glucosinolato presente na semente de *Moringa oleifera*.

Fonte: GUEYRARD *et al.*, 2000.

A utilização do agente coagulante da *Moringa oleifera* apresentou resultados muito significativos como coagulante natural, podendo ser considerada como uma técnica alternativa para o tratamento de água produzida (SANTANA, 2009).

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

Após a extração de óleo das sementes de *Moringa oleifera*, o subproduto é uma farinha muito rica em proteínas. Parte destas proteínas (aproximadamente 1%) é constituída por polieletrólitos catiônicos ativos de um peso molecular de 7-17 kDalton. Esses polieletrólitos catiônicos são utilizados para coagular partículas coloidais de águas barrentas ou sujas, que têm uma carga elétrica negativa. Estas proteínas podem ser usadas então como um polipeptídeo natural não tóxico para provocar a sedimentação das partículas minerais e orgânicas nos processos de purificação da água de beber, na filtração de óleo de plantas ou na sedimentação das fibras na produção de cerveja e suco de frutas. Elas agem como um coagulante primário criando pontes naturais permanentes entre as partículas coloidais. Ao contrário dos coagulantes industriais que às vezes são tóxicos, o uso correto desses coagulantes não requer mão de obra qualificada. A maioria dos países em desenvolvimento não tem os meios para produzir coagulantes industriais (FOILD *et al.*, 2001).

O Sulfato de alumínio destaca-se como o coagulante químico mais utilizado no Brasil, pela boa eficiência e pelo baixo custo. Porém, como o alumínio não é biodegradável, elevadas concentrações deste composto podem ocasionar problemas à saúde humana, inclusive o aceleramento do processo degenerativo do Mal de Alzheimer (CLAYTON, 1989).

Os coagulantes naturais têm demonstrado vantagens em relação aos químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodo residual (MORAES, 2004). A moringa é eficiente para tratar água com alta turbidez sem apresentar riscos para o homem (GUEDES, 2004). E quando comparada com o alumínio, não altera significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causa problemas de corrosão nas tubulações.

A capacidade de coagulação do extrato aquoso de sementes de moringa é equivalente ao sulfato de alumínio, podendo atuar também como coadjuvante de coagulação, em associação com sais de ferro e alumínio (FRIGHETO *et al.*, 2007; GUEDES, 2004). Os extratos diminuem a contagem de bactérias contidas em água não tratada (KALOGO *et al.*,

2001). As sementes de moringa apresentaram efeito higiênico por remover 90% de cercaria (*Schistosoma mansoni*, Cercariae) da água utilizada por habitantes da região do Sudão (OLSEN, 1987).

Inúmeros estudos utilizando as sementes de *Moringa oleifera* para a remoção de metais em efluentes aquosos são reportados. Foi verificada a remoção de As (III) e As (V) de soluções aquosas pelo pó de sementes trituradas (KUMARI, 2005). Um biomaterial derivado da *Moringa oleifera* foi usado com eficiência na adsorção de íons cádmio (II) em soluções aquosas (VERSIANI, 2008). As sementes trituradas de *Moringa oleifera* apresentaram ótimos resultados de remoção de íons Ag (I) de efluentes aquosos (ARAÚJO, 2009). ALVES *et al.*, 2010, utilizaram a semente da *Moringa oleifera* para pré-concentração de Cd(II) em matrizes alcoólicas.

2.6 - Determinação dos BTEX

Uma ampla variedade de técnicas instrumentais é atualmente utilizada para identificação de BTEX, como por exemplo, a cromatografia a gás (GC), a cromatografia a gás associada à espectrometria de massa (GC-MS), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a espectroscopia do infravermelho (IR), a cromatografia de fluido supercrítico (SFC), a cromatografia de camada delgada (TLC) e a espectrometria de massa por radioisótopos.

A cromatografia a gás é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de BTEX por ser uma metodologia de alta sensibilidade (VALENTIN, 2006).

2.6.1 - Cromatografia Gasosa

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas. A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial

denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo denominada fase móvel (LANÇAS, 1993).

Como técnica analítica a cromatografia gasosa depende da qualidade da etapa de preparo da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada num cromatógrafo a gás. Este é o caso típico de análise de matrizes de origem ambiental, que via de regra contém além de particulados não voláteis em água, são em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores de GC. Portanto, a viabilização da análise por GC depende de um método adequado de preparo da amostra (PAWLISZYN, 1997; SHIREY, 1997).

2.6.2 - Técnicas de preparo de amostras

Técnicas de preparo de amostras tais como a extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME) têm sido utilizadas com êxito associada à GC-MS visando a determinação de BTEX no ar de ambientes (EOM & PAWLISZYN, 2008).

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão, também conhecida como cromatografia líquida clássica. Do ponto de vista prático, a SPE, na sua forma mais simples e conhecida, comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração (Figura 9), a qual contém a fase sólida (fase estacionária).

Após uma etapa de condicionamento, a solução contendo o composto de interesse é colocada no topo superior do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa de forma a penetrar no cartucho. Após toda a fase líquida haver sido drenada, o composto retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente de forma a coletar-se o composto em uma concentração já apropriada para análise (LANÇAS, 2004).

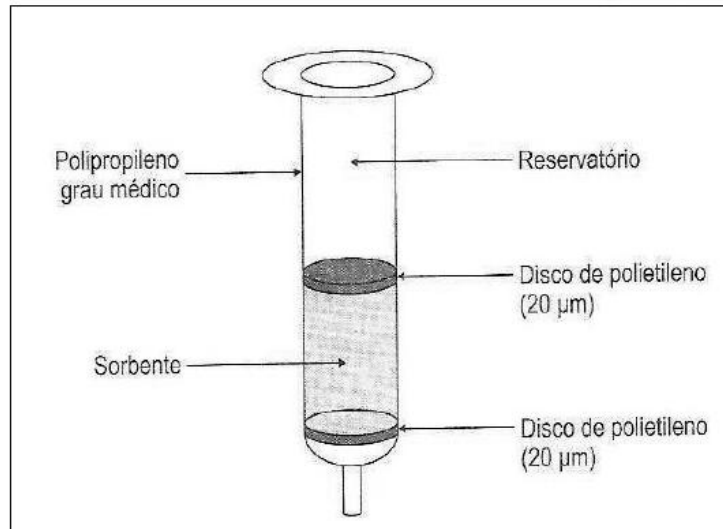


Figura 9 - Cartucho típico empregado em SPE.

Fonte: LANÇAS, 2004.

A SPME é uma técnica baseada na adsorção, e tem sido amplamente usada para análise de substâncias em concentrações a nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, tanto na pré-concentração destes compostos quanto na separação de analitos de uma matriz (YANG & PEPPARD, 1994). O método envolve extração e pré-concentração, utilizando uma fibra de sílica fundida, revestida com um material adsorvente (polímero da fase estacionária) que está protegida dentro da agulha do dispositivo da SPME (Figura 10). Os compostos adsorvidos podem ser dessorvidos termicamente no injetor do cromatógrafo. Baseia-se na cinética de transferência de massa e na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do composto entre as fases (PAWLISZYN, 1997).

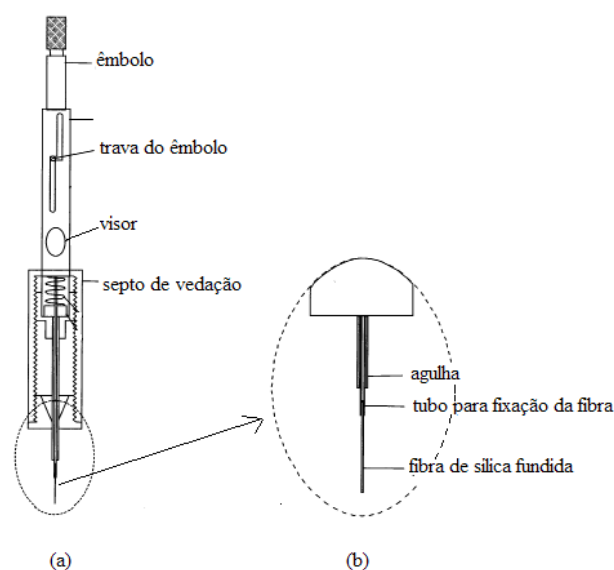


Figura 10- a) Dispositivo da SPME e b) Detalhe da fibra.

Fonte: Adaptado de Lord e Pawliszyn, 2000.

A *Purge and Trap* é uma técnica de extração e concentração, onde a amostra é carregada por um fluxo de gás inerte (*purge*) de alta pureza, extraíndo os compostos de interesse. Estes encontram no caminho um material polimérico de grande afinidade (*trap*) e lá ficam retidos. O fluxo se mantém por certo período de tempo, até que o *trap* começa a ser aquecido para desorver os analitos. Os compostos são arrastados para dentro da coluna cromatográfica onde serão separados e, posteriormente, quantificados (ROSELL *et al.*, 2003).

As técnicas SPME, SPE e *Purge and Trap* requerem equipamentos de custo elevado, e no caso da SPME, a fibra degrada-se com o uso contínuo e tem um tempo de vida limitado (MOHAMMADI & ALIZADEH, 2006). Já a técnica de *headspace* é relativamente simples, menos dispendiosa e de fácil operação (MELQUÍADES *et al.*, 2006).

A principal característica do *headspace* é a possibilidade da determinação de componentes voláteis da amostra a ser estudada de forma direta. Além disso, o *headspace* possibilita a introdução da amostra sem pré-tratamento no cromatógrafo a gás (GOBATO & LANÇAS, 2001).

Na técnica de *headspace*, a amostra é colocada em um *vial* que é posteriormente lacrado com um septo de teflon/silicone e uma tampa de alumínio. Em seguida, o *vial* é aquecido a uma temperatura pré-estabelecida para promover a partição da fase volátil. Assim,

os analitos são extraídos do *vial* por uma seringa própria para gases, também aquecida, que é introduzida no injetor do cromatógrafo gasoso para posterior separação, detecção e quantificação dos compostos (VALENTIN, 2006). A seguir, na Figura 11, é apresentado o *vial de headspace*.

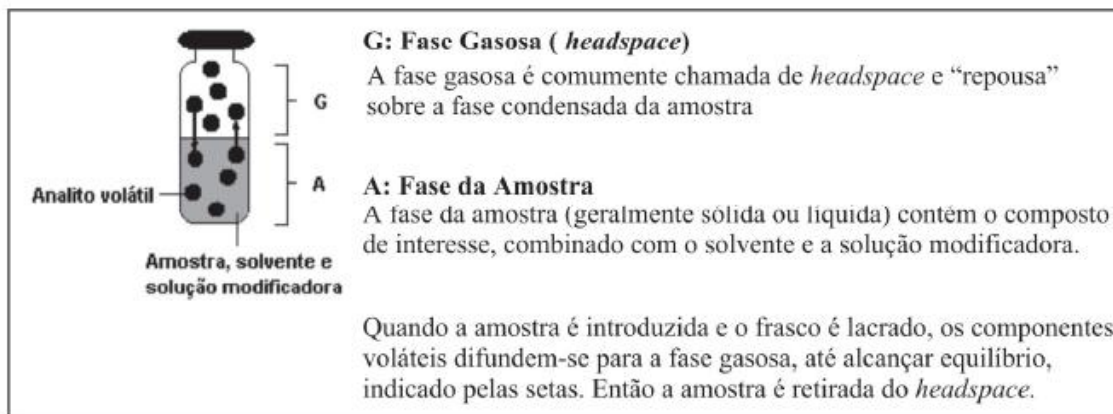


Figura 11 - Fases do frasco de *headspace*.

Fonte: RESTEK CORPORATION.

2.6.3 - Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas

A espectrometria de massa poder ser usada em combinação com a cromatografia a gás, atuando como detector do sistema. É uma ferramenta útil para identificar e quantificar hidrocarbonetos com níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras ambientais.

Ao ser injetada uma amostra, esta é separada na coluna capilar e passa através da interface de transferência para ser introduzida numa caixa de fonte de elétrons onde a amostra é ionizada e seus íons são direcionados para um conjunto de lentes dentro de um filtro quádruplo. Os íons são então detectados por um multiplicador de elétrons. Estas ionizações, a separação de massa e os estágios de detecção são todos realizados dentro do compartimento de análise, em que um supervácuo é mantido por uma bomba turbomolecular (SHIMADZU CORPORATION; 1995).

A fonte de íons do espectrômetro de massas ioniza as moléculas e separa íons de acordo com a razão massa/carga (m/z) e fornece um espectro com as abundâncias relativas de íons individuais com diferentes razões m/z geradas por um composto em condições especificadas. Através deste processo é obtido um padrão de fragmentação característico e informações sobre as características estruturais dos compostos (SOARES, 2001).

3 - OBJETIVO

3.1 - Objetivo Geral

Avaliar a utilização da torta das sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente para os compostos orgânicos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em matrizes aquosas,

3.2. - Objetivos Específicos

- Estabelecer as condições cromatográficas para determinar os BTEX por GC-MS;
- Otimizar as condições experimentais ideais para extração por *headspace* dos BTEX em amostras de água, utilizando o método univariado;
- Caracterizar a torta das sementes de *Moringa oleifera* por Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho (IR), Difractometria de raios X e Ponto de Carga Zero (PZC);
- Avaliar a capacidade de adsorção da torta das sementes de *Moringa oleifera* para BTEX, em soluções aquosas sintéticas, considerando diferentes condições de pH, concentrações de BTEX e tempos de contato;
- Construir isotermas de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* nas condições otimizadas resultantes dos ensaios descritos nos itens anteriores;
- Verificar a adequação dos dados de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich e extrair os parâmetros pertinentes;
- Comparar a capacidade de adsorção da torta das sementes de *Moringa oleifera* com carvão ativado comercial.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Equipamentos e Acessórios

- Cromatógrafo a gás GC-17A (SHIMADZU), acoplado a um espectrômetro de massa GCMS-QP5050 (SHIMADZU) com amostrador automático *Headspace* AOC-5000 (SHIMADZU);
- Coluna capilar de sílica fundida HP-5 de 30 m X 0,25 mm ID X 0,25 µm (Agilent);
- Analisador Termogravimétrico Metler Toledo Modelo TGA/SDTA;
- pHmetro digital da Micronal, modelo B474;
- Balança analítica Metler Toledo® com precisão de 0,01 mg;
- Deionizador de água Milli-Q gradiente Millipore;
- Peneiras Tyler (Bertel – Ind.Metalurgica Ltda);
- Espectrofotômetro de Infravermelho Prestigie Shimadzu;
- Difratorômetro de Raios-X, Shimadzu XRD 6000.

4.2 - Reagentes e Materiais

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de pureza analítica ou grau cromatográfico. Benzeno (Vetec, 99,5% de pureza), Tolueno (Vetec, 99,5% de pureza), Etilbenzeno (Sigma Aldrich, 98% de pureza), *p*-Xileno (Tedia Company, grau HPLC 99% de pureza), *o*-Xileno (Tedia Company, 98% de pureza) e Metanol (Tedia Company, grau HPLC 99,9% de pureza) foram usados nos experimentos. Toda a vidraria foi lavada com detergente neutro, água corrente, posteriormente submersa em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h e em seguida enxaguada com água deionizada.

4.3 – Material Adsorvente

Utilizou-se como material adsorvente neste estudo a torta das sementes de *Moringa oleifera* após extração do óleo (Figura 12). As sementes de *Moringa oleifera* foram obtidas de árvores cultivadas na cidade de Uberlândia-MG, Bairro Santa Luzia.



Figura 12 - Torta das sementes de *Moringa oleifera*.

4.3.1 - Preparo do material adsorvente

Inicialmente, as sementes de *Moringa oleifera* foram descascadas e trituradas num liquidificador industrial. Logo após foram secas em estufa a 100 °C até peso constante para eliminar a umidade. O óleo contido nas sementes foi extraído com n-hexano, através de um sistema de extração usando Soxhlet. Após 6 h de extração, a torta das sementes de *Moringa oleifera* (Figura 12) foi levada para secagem em estufa a 100 °C por um período de 24 h até peso constante.

4.4 - Caracterização do adsorvente

4.4.1 - Granulometria

Visando a homogeneização do tamanho das partículas da torta das sementes de *Moringa oleifera* a serem utilizadas nas análises, realizou-se a separação granulométrica utilizando-se peneiras com abertura padrão MESH TYLER de 0,42 a 0,85 mm. O procedimento consistiu na adição de determinada massa do adsorvente às peneiras, as quais foram agitadas mecanicamente por 30 minutos. Foram utilizadas partículas com diâmetro \leq 0,42 mm para o estudo de adsorção, visto que, este tamanho representava a maior parte do material adsorvente.

4.4.2 - Análise Termo Gravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica de uma amostra gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura (FIFIELD & KEALEY, 2000). Esta técnica consiste em aquecer uma pequena quantidade de massa da substância sobre uma balança analítica, a fim de poder estabelecer a faixa de temperaturas na qual o material adquire composição química definida ou a temperatura onde inicia o processo de decomposição.

As análises termogravimétricas para caracterização da torta das sementes de *Moringa oleifera* foram realizadas no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES), IQ/UFG, utilizando equipamento Analisador Termogravimétrico Metler Toledo Modelo TGA/SDTA 851.

Os ensaios para obtenção das curvas termogravimétricas foram efetuados em atmosfera de ar sintético com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, utilizando-se aproximadamente uma massa de 5,70 mg da torta de semente da moringa, a qual foi

acondicionada em cadinhos de α -alumina de 140 μL , em uma dinâmica de 25° C até 600 °C com razão de aquecimento de 10° C min^{-1} .

4.4.3 - Espectroscopia no infravermelho (IR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, por ser uma importante ferramenta na elucidação dos grupos funcionais que podem estar presentes nas substâncias (LOPES, 2004). A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 2500 a 15000 μm (4000 a 667 cm^{-1}) (SILVERSTEIN, 1994; ALLINGER et al., 1976). É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto tem frequência característica, e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção, consultas das tabelas e compilações espectrais das literaturas publicadas, pode-se obter informações necessárias para a identificação de estruturas e, conseqüentemente determinar a estrutura da molécula de interesse (CESTEROS, 1993).

As análises de espectroscopia do infravermelho da torta das sementes de *Moringa oleifera* foram realizadas no Laboratório de Multi-Usuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um espectrofotômetro de Infravermelho Prestige Shimadzu. O espectro de infravermelho foi obtido na região de 4000 a 750 cm^{-1} . Para o experimento a amostra foi misturada a brometo de potássio na proporção de 1:100 (m/m) para a produção de uma pastilha por prensagem.

4.4.4 - Difractometria de Raios-X

A difratometria de raios X é uma técnica usada para caracterizar quimicamente os materiais. Baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária que é denominada fluorescência de raios

X. Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado (análise química qualitativa), sendo possível por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa e quantitativa).

Nesta técnica uma amostra convenientemente preparada é irradiada por um feixe de raios X. Este feixe pode deslocar um elétron das camadas mais internas do átomo; para substituir o elétron perdido, um outro elétron pode saltar de uma das camadas mais externas e, assim fazendo liberar energia na forma de raios X fluorescentes, emitidos em comprimentos de onda que são característicos de cada elemento (DANTAS, 1995).

A difratometria de raios X da torta das sementes de *Moringa oleifera* foram realizadas no Laboratório de Multi-Usuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um Difratorômetro de Raios X Shimadzu XRD 6000. As amostras foram expostas a raio X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) com o ângulo 2θ variando entre 5° e 50° . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

4.4.5 - Ponto de Carga Zero (PZC)

A superfície de partículas sólidas caracteriza-se pela existência de cargas positivas e negativas. Dependendo do pH do meio, a densidade superficial de uma ou de outra será maior, resultando em uma carga superficial líquida e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em valores de pH ácidos, há predomínio de sítios positivos, enquanto que em valores de pH básicos, predominam os sítios negativos. O pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos é denominado ponto de carga zero (PZC) e resulta em uma superfície neutra (SACKS, 1995).

O PZC foi determinado para a torta das sementes de *Moringa oleifera*, com o intuito de se verificar a partir de qual pH a superfície do adsorvente muda de predominantemente positiva para negativa. A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PZC é descrita por REGALBUTO & ROBLES (2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em

faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl, 1 mol L⁻¹ e aquelas em meio básico a partir de diluições da solução de NaOH, 1 mol L⁻¹.

4.5 - Condições Cromatográficas

A identificação e quantificação dos BTEX foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC-17A (SHIMADZU), acoplado a um espectrômetro de massa GCMS - QP5050 (SHIMADZU) com amostrador automático Headspace AOC-5000 (SHIMADZU). As corridas foram gerenciadas pelo *software Shimadzu GC Solution*[®]. As amostras foram introduzidas no injetor através do sistema split (split 1:10) a 280 °C utilizando como gás de arraste hélio (0,5 mL min⁻¹). O Espectrômetro de Massa foi operado no modo SIM (*Selective Ion Monitoring*), com monitoramento dos fragmentos m/z = 71 para o Benzeno e m/z = 91 para o tolueno, etilbenzeno, *p*-Xileno e *o*-Xileno. A separação dos compostos foi feita com uma coluna capilar apolar de sílica fundida HP-5 (5% de fenil em 95% de polidimetilsiloxano – comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm, espessura do filme: 0,25 µm), Agilent. A rampa de aquecimento da coluna foi de 60 °C, 15 °C min⁻¹ até 180 °C. A temperatura de interface do MS foi 260 °C. A temperatura da seringa foi de 70 °C. O volume injetado da fase *headspace* foi de 2 mL.

4.6 - Soluções e Curvas de Calibração

Foi preparada uma solução estoque de BTEX com a mistura dos padrões a 5.000 mg L⁻¹ em metanol. A solução estoque foi armazenada a -5 °C, por um período máximo de 1 mês. Por diluição, a partir da solução estoque foram preparadas soluções padrão de BTEX de 0,10 a 30,0 mg L⁻¹ para a obtenção da curva de calibração que será utilizada como referência para a determinação das concentrações das amostras. A curva foi elaborada utilizando a extração por *headspace*, com 5 níveis de calibração e 5 replicatas de cada amostra padrão. Para o ajuste de pH das soluções de trabalho foram utilizadas soluções de 0,100 mol L⁻¹ de NaOH e HCl.

Todos os reagentes utilizados neste estudo são de pureza analítica ou grau cromatográfico. Benzeno (Vetec, 99,5% de pureza), Tolueno (Vetec, 99,5% de pureza), Etilbenzeno (Sigma Aldrich, 98% de pureza), p-Xileno (Tedia Company), grau HPLC 99% de pureza), o-Xileno (Tedia Company), 98% de pureza) e Metanol (Tedia Company, grau HPLC 99,9% de pureza); Ácido clorídrico (Vetec), P.A. e Hidróxido de Sódio (Cromoline-Química Fina), P.A.

4.7 - Extração dos BTEX

Para a extração dos BTEX das amostras aquosas, por *headspace* no modo estático, utilizou-se vials de 20 mL, aos quais foram adicionados um determinado volume de soluções de BTEX. Na seqüência, os vials foram transportados para a incubadora do *headspace* e mantidos sob agitação, à temperatura ambiente por um determinado tempo para que ocorresse a extração dos compostos. Após o tempo de extração, 2 mL da fase *headspace* foram extraídos por uma seringa aquecida, especial para gases, e transportados para o injetor do CG. As extrações foram realizadas em triplicata.

Optou-se por fixar as variáveis velocidade de agitação em 270 rpm, temperatura da solução de BTEX a 25° C e volume da solução em 10 mL, por serem mais adequados a técnica de extração por *headspace* e à característica dos compostos (voláteis) utilizados neste estudo. Foi otimizado somente o tempo empregado no processo de extração, onde os compostos alcançam uma situação de equilíbrio entre as fases envolvidas (fase líquida e fase *headspace*) (WARDENCHKI, 2007). Após este tempo a concentração dos BTEX na fase extrativa (*headspace*) permanece constante. Neste estudo a concentração dos BTEX foi de 1 mg L⁻¹ e os tempos de extração foram: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; e 25,0 minutos.

4.8 - Experimentos de Adsorção

O procedimento de adsorção (Figura 13) foi conduzido adicionando-se a um *vial* de 20 mL, uma massa conhecida de adsorvente juntamente com 10 mL de solução aquosa de BTEX.

Em seguida, o *vial* foi lacrado, transportado até a incubadora e mantido sob agitação para que ocorresse a adsorção. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. As quantidades de BTEX que não ficaram retidas no material adsorvente foram extraídas do *vial* por uma seringa aquecida e transportadas para o injetor do GC. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata.

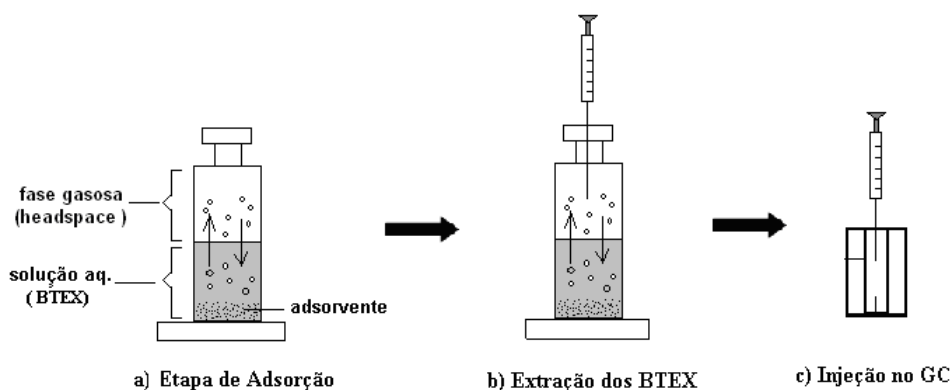


Figura 13 - Esquema das etapas de adsorção e extração dos BTEX.

Os parâmetros que afetam a eficiência de adsorção como tempo de contato e pH da solução, foram otimizados por meio do método univariado. A porcentagem de adsorção de cada composto pela torta das sementes de *Moringa oleifera* foi determinada pela diferença na intensidade do sinal analítico detectado, de uma solução contendo uma mistura dos BTEX (1 mg L^{-1}) sem material adsorvente (branco) e de outra solução (1 mg L^{-1}) com o material adsorvente.

4.8.1 - Influência do tempo de contato

O tempo de contato necessário para que fosse alcançado o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato foi determinado através de experimentos de adsorção da mistura dos compostos em função do tempo de contato.

Neste ensaio, 0,1 g da torta das sementes de *Moringa oleifera* foram colocados em contato com 10 mL de solução aquosa de BTEX, na concentração de 1 mg L^{-1} , à temperatura ambiente e velocidade de agitação de 270 rpm. A água destilada utilizada para preparar as soluções apresentou valores de pH em torno de 5,5. Os tempos de contato investigados foram: 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 min. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.8.2 - Influência do pH

Para determinar a influência do pH no processo de adsorção dos BTEX pela torta das sementes de *Moringa oleifera*, utilizou-se 0,1 g do adsorvente em um vial de 20 mL, com 10 mL de solução de BTEX na concentração de 1 mg L^{-1} . O pH das soluções de BTEX foram ajustados para valores de 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0 com soluções de HCl e NaOH, na concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Realizou-se os ensaios em triplicata, a 270 rpm, por 20 minutos.

4.8.3 - Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados ensaios de adsorção com massas constantes de 0,1 g de torta das sementes de *Moringa oleifera* e variando-se as concentrações iniciais de BTEX de 1,0 a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. O material adsorvente foi colocado em *vials* de 20 mL, juntamente com 10 mL da solução aquosa dos BTEX de diferentes concentrações e submetidos à extração por *headspace*. O pH de todas as soluções foram ajustados para pH 7,0 com soluções de HCl e NaOH, na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sob agitação de 270 rpm por 20 minutos.

As quantidades de BTEX que não ficaram retidas no material adsorvente foram extraídas do *vial* por uma seringa aquecida e transportadas para o injetor do GC.

Avaliou-se os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, de acordo com as equações 1, 2, 3 e 4.

4.9 - Adsorção comparativa utilizando carvão comercial

Sob as mesmas condições experimentais de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado comercial como adsorvente comparativo, tendo em vista a sua elevada capacidade de adsorção e o seu amplo uso na remoção de contaminantes orgânicos em matrizes aquosas. Foi utilizado o carvão ativado em pó (Marca: Dinâmica) com granulometria entre 1 a 2 mm. Para tal, foram colocadas em contato 0,1 g de carvão ativado com 10 ml de solução aquosa de BTEX na concentração de 1 mg L^{-1} . Os tempos de contato investigados foram: 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 min. Os ensaios foram realizados em triplicata, à temperatura ambiente, pH 7,0 e agitação de 270 rpm.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização do adsorvente

5.1.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TG e DTG que representam a perda de massa percentual da torta das sementes de *Moringa oleifera* em função da temperatura são mostradas na Figura 14.

De acordo com as curvas referentes à análise térmica, observam-se três etapas de perda de massa. Na primeira etapa, compreendida entre 25° C e 130° C , ocorreu uma diminuição de 2,5 % da massa, correspondente à perda de umidade adsorvida. A segunda etapa ($163^{\circ} - 253^{\circ} \text{ C}$) e terceira etapa ($265^{\circ} - 458^{\circ} \text{ C}$), relativas às perdas de massa de 28,5 e 34 %, respectivamente, sinalizam a decomposição das proteínas e carboidratos presentes nas sementes de *Moringa oleifera* (ARAÚJO, 2009).

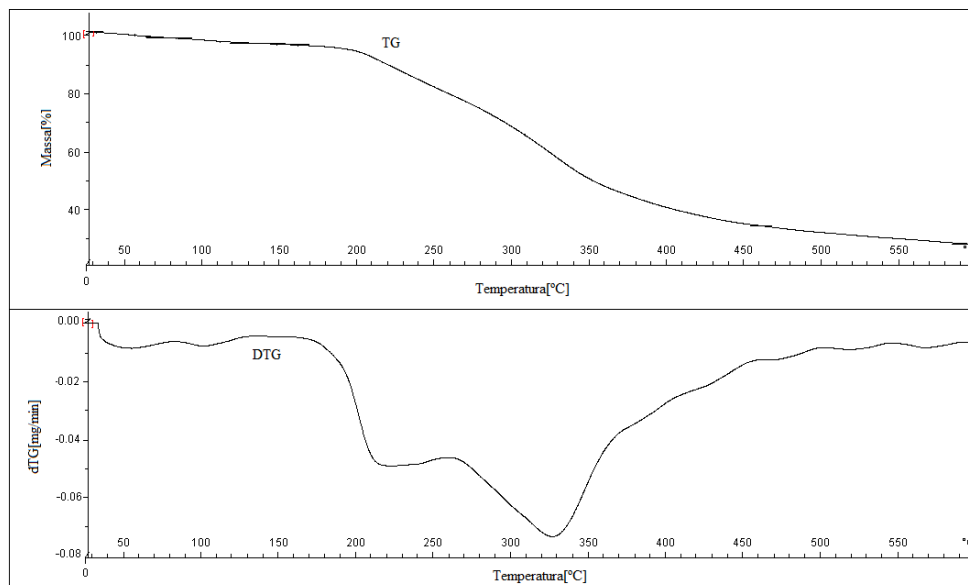


Figura 14 - Curva de TG (superior) e DTG (inferior) da torta das sementes de *Moringa oleifera*.

Amostras de sementes de *Moringa oleifera* integrais, que não foram submetidas à extração do óleo, também foram caracterizadas por análise termogravimétrica (Figura 15).

A curva de TG resultante assemelha-se a curva de TG da torta de *Moringa oleifera*, diferindo apenas com relação ao evento situado na faixa de temperatura entre 346° C e 490° C que sinaliza para a decomposição do componente mais abundante na semente, os óleos de ácidos graxos, como o ácido oléico que possui ponto de ebulição igual a 360 °C (ARAÚJO, 2009).

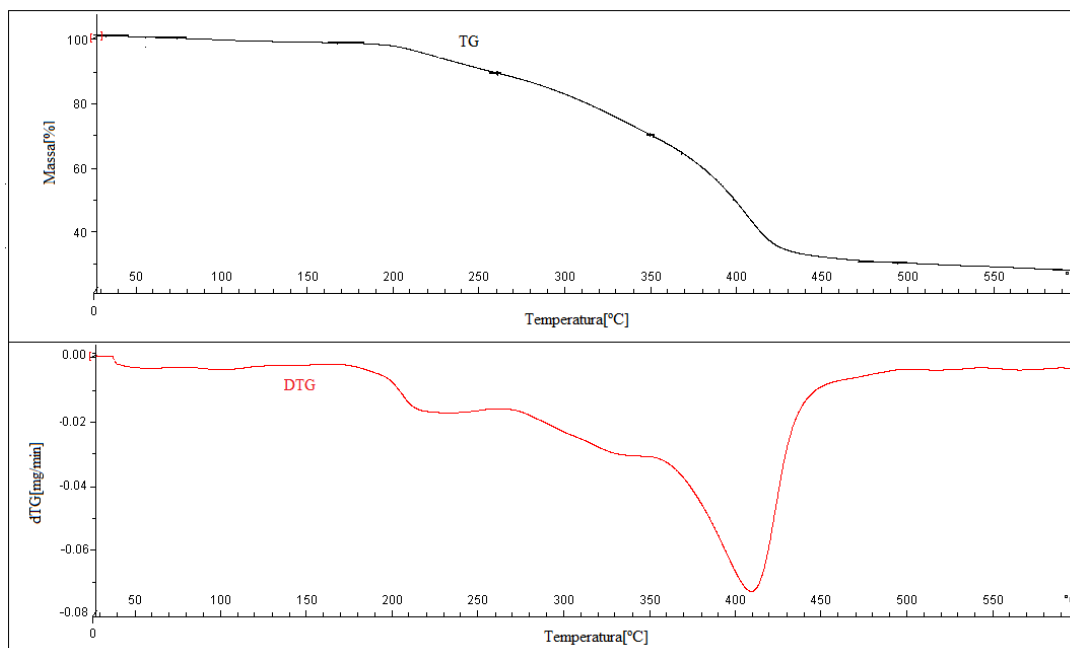


Figura 15 - Curva de TG (superior) e DTG (inferior) da semente de *Moringa oleifera* integral.

5.1.2 - Espectroscopia no infravermelho (IR)

Na Figura 16 observa-se o espectro de infravermelho da torta das sementes de *Moringa oleifera* obtido na região compreendida entre 750 – 4000 cm^{-1} .

A banda larga localizada entre 3300 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação OH presente nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e nas unidades da lignina. Devido ao elevado conteúdo de proteínas presentes nas sementes de *Moringa oleifera* existe também uma contribuição nesta região referente ao estiramento da ligação N-H de amidas (STUART, 2004). A superposição de picos tão próximos pode explicar a largura da banda observada nesta região. O pico intenso em 2875 cm^{-1} e o outro pico menor em 2800 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H dos grupos CH_2 . O pico intenso observado em 1625 cm^{-1} é atribuído a carbonila de amidas primárias presentes na porção protéica. Um pico duplo em 1500 e 1550 cm^{-1} é referente à interação entre deformação angular de N-H e alongação da ligação C-N do grupo C-N-H de amida secundária (KWAAMBWA, H. M. & MAIKOKERA, R., 2008). No intervalo entre 1450–1300 cm^{-1} , os picos podem estar associados às deformações angulares de $-(\text{CH}_2)_n-$ e CH_3 , deformação

angular no plano da ligação O-H e deformação axial de C-O, e ainda de grupos -CSNH-. Em 1240 cm^{-1} observa-se uma banda também resultante de interação entre vibrações de torção de grupos N-H e alongação de ligações C-N. Observa-se um pico intenso em 1050 que podem estar associado à alongação de ligação C-O.

O espectro obtido para a torta das sementes de *Moringa oleifera* é muito semelhante aquele observado por ARAÚJO (2009) em sementes “*in natura*” da moringa, com exceção do pico característico de carbonilas de ácidos carboxílicos que desaparece em virtude da remoção dos ácidos graxos na forma de óleo e do formato da banda larga localizada entre $3500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ relativa a grupos OH.

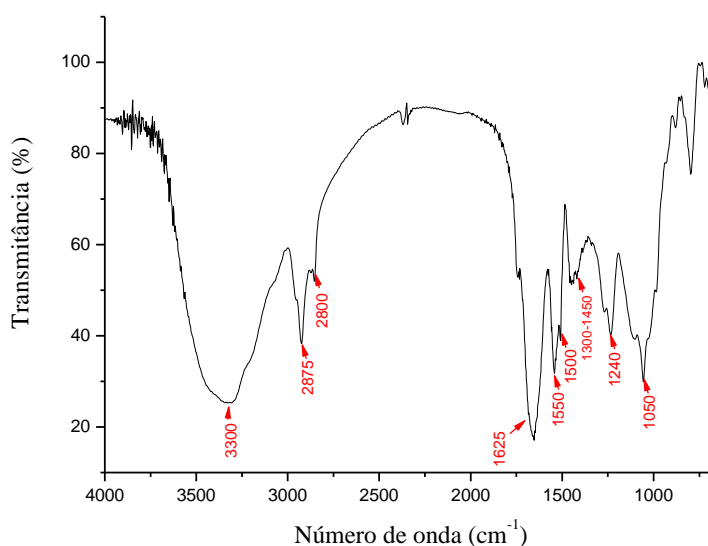


Figura 16 - Espectro do infravermelho da torta das sementes de *Moringa oleifera*.

5.1.3 - Difratomia de Raios X

A Figura 17 corresponde ao difratograma obtido para a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

O difratograma obtido para a torta das sementes de *Moringa oleifera* apresentou dois picos largos próximos a 2θ igual a 10° e 20° . Estes picos são pouco definidos e com

abundantes ruídos, este aspecto é característico de materiais amorfos onde o estado desarranjado das moléculas produzem bandas dispersas. Tal explicação se fundamenta, uma vez que a torta das sementes de *Moringa oleifera* é constituída de uma grande variedade de substâncias como: proteínas, açúcares e carboidratos (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995), o que contribui para o aspecto observado no padrão de raios X em estudo.

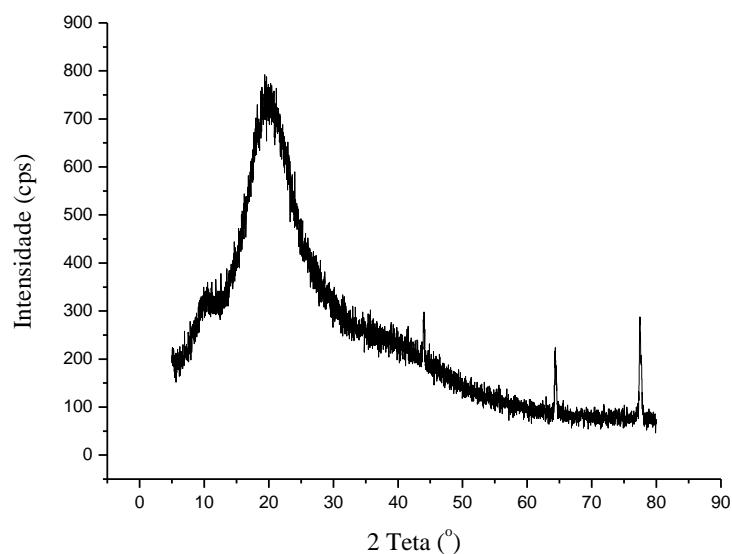


Figura 17 - Difratograma de raios X da torta das sementes de *Moringa oleifera*.

5.1.4 - Ponto de Carga Zero (PZC)

A Figura 18 mostra o gráfico da variação do pH inicial versus pH final, obtido a partir dos experimentos para determinação do ponto de carga zero da torta das sementes de *Moringa oleifera*.

Os grupos funcionais tais como as aminas e ácidos carboxílicos, existentes na superfície da torta das sementes de *Moringa oleifera* podem ganhar ou perder prótons ocasionando uma variação da carga líquida superficial com a variação do pH. A partir dos ensaios realizados, observou-se que a torta das sementes de *Moringa oleifera* apresentou PZC

entre 7,09 e 8,13; ou seja, nessa região ocorreu um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente. Em valores de pH abaixo do PZC, os sítios superficiais do adsorvente estavam protonados e a superfície carregada positivamente. Em valores de pH acima do PZC, os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície do adsorvente tornou-se negativamente carregada (CASTILLA, 2004).

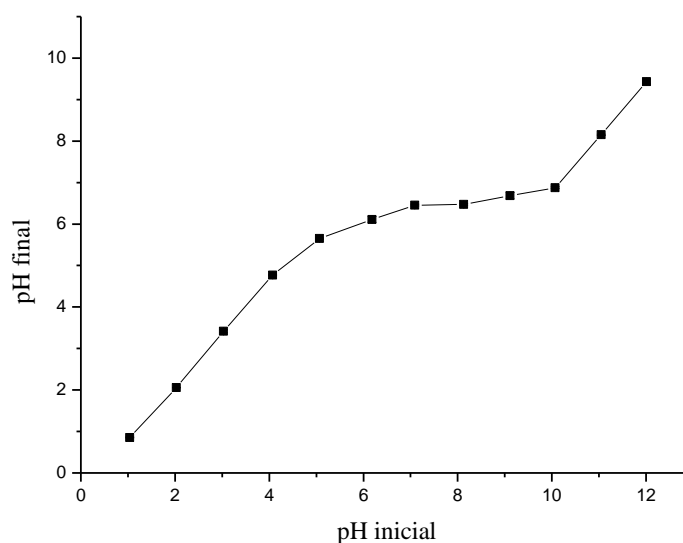


Figura 18 – Valores do pH inicial versus pH final do experimento do ponto de carga zero com a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

5.2 - Condições Cromatográficas

Inicialmente, foi feito um estudo para determinar as condições ideais para análise dos BTEX, buscando-se uma boa separação cromatográfica e um menor tempo de corrida. O tempo de retenção de cada composto (Tabela 4) foi determinado através de injeções diretas de soluções individuais dos BTEX em metanol. A identificação dos BTEX foi realizada por comparação com os dados da biblioteca do software Shimadzu GC Solution[®]. A partir do intervalo de temperatura limitado pelos pontos de ebulição dos compostos (Tabela 1), várias programações de temperatura foram testadas dentro deste domínio, a fim de se obter um

resultado satisfatório para a separação das substâncias de interesse. Estabeleceu-se as melhores condições com rampa de temperatura de 60 °C (0 min), 15 °C min⁻¹ até 180 °C(0 min). Foi obtida uma boa separação cromatográfica para a mistura dos BTEX, o que pode ser observado pela Figura 19. A sequência de eluição dos compostos foi a seguinte: benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e *o*-xileno, sendo esta determinada pela ordem crescente de volatilidade.

Tabela 4 - Tempo de retenção dos BTEX.

Compostos	Tempo de Retenção (min)
Benzeno	2,68
Tolueno	3,49
Etilbenzeno	4,77
<i>p</i> -Xileno	4,91
<i>o</i> -Xileno	5,36

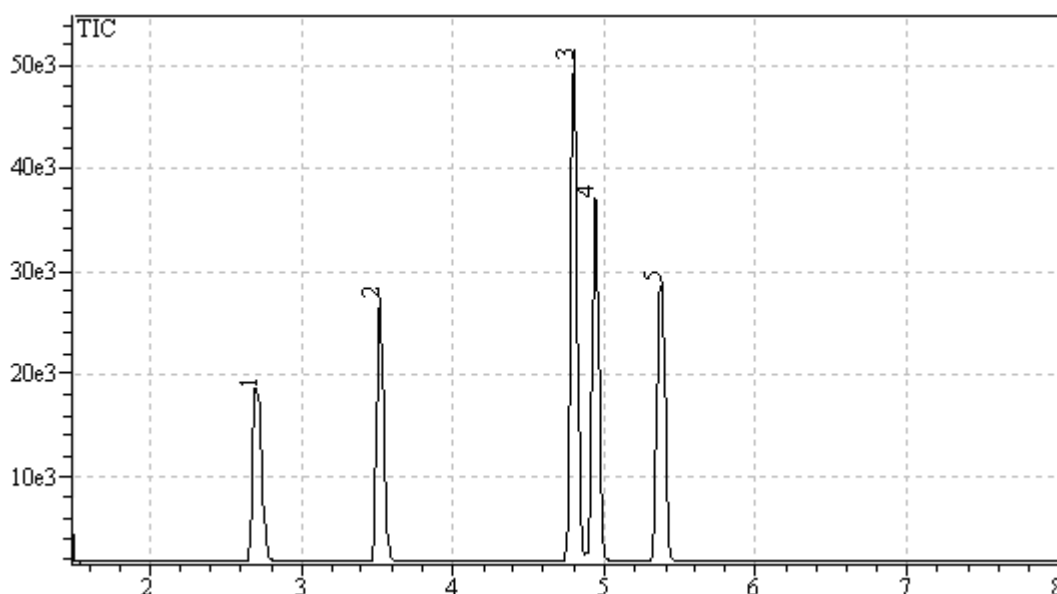


Figura 19 - Cromatograma de uma mistura de BTEX a 1mg L⁻¹. 1) Benzeno; 2) Tolueno; 3) Etilbenzeno; 4) *p*-Xileno; 5) *o*-Xileno.

5.3 - Otimização do Tempo de Equilíbrio da Solução na Extração dos BTEX

A Figura 20 representa a eficiência da extração dos BTEX (expressa pelas áreas dos picos) em função do tempo empregado para que ocorresse o equilíbrio entre a solução e a fase gasosa (*headspace*). Verificou-se que as quantidades dos BTEX extraídas aumentaram com o tempo de extração até atingirem uma situação de platô, no tempo de 15 minutos. Neste ponto, o equilíbrio foi atingido e a distribuição dos compostos entre as fases líquida e gasosa permaneceu constante. Estabeleceu-se o tempo de 15 minutos como sendo ótimo para a etapa de extração.

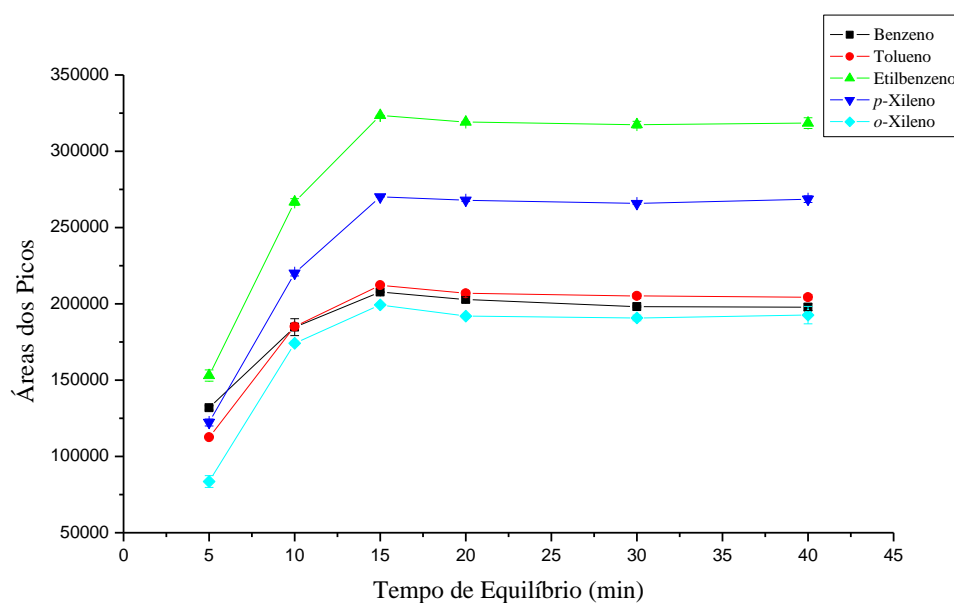


Figura 20. - Otimização do tempo de equilíbrio da solução de BTEX. C: 1 mg L⁻¹; V: 10 mL; V_h: 2mL; pH: 5,5; 270 rpm; 25° C.

5.4 - Experimentos de Adsorção dos BTEX

5.4.1 - Influência do tempo de contato

Observou-se a partir da Figura 21, que as porcentagens de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* apresentaram aumentos consideráveis até o tempo de 20 minutos, entretanto, no intervalo de 15 a 20 minutos, estes aumentos foram pouco significativos para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e *o*-xileno. Já para *p*-xileno, este aumento foi crescente até o tempo de 20 minutos. O tempo de contato de 20 minutos foi escolhido como sendo ótimo, a fim de se garantir a adsorção máxima de todos os compostos, já que o tempo mínimo para que se estabeleça o equilíbrio de transferência dos compostos entre as fases líquida e gasosa é de 15 minutos (estudo realizado no item 5.3).

O estudo apresentou a seguinte ordem de adsorção: benzeno < tolueno < etilbenzeno < *o*-xileno < *p*-xileno. No trabalho de adsorção de BTEX sobre carvões ativados, de DAIFULLAH & GIRGIS (2003), esta mesma ordem de adsorção foi observada e foi associada ao aumento da massa molar (maior área de contato) e a solubilidade dos BTEX. A diferença de adsorção observada entre o benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e o *p*-xileno, pode ser explicada pelas diferenças eletrônicas (efeito indutivo) e estéricas entre as moléculas destes compostos (LOURENÇO, 2006).

A quantidade de BTEX adsorvida depende da fórmula estrutural de cada composto, ou seja, das posições do grupo metila ligado ao anel aromático. O efeito indutivo doador do grupo metila gera maior densidade eletrônica sobre o anel aromático, favorecendo assim a adsorção. Já o efeito estérico, relaciona-se às interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos metila dos BTEX e justifica a menor adsorção do *o*-xileno quando comparada ao *p*-xileno, pois a posição favorável do grupo metila deste último diminui o impedimento estérico sobre o centro reativo do anel aromático (SOLOMONS & FRYLE, 2000). O comportamento semelhante foi observado em estudos de adsorção de aminas aromáticas sobre vermiculita (WANDERLEY, 2009) e de compostos fenólicos sobre carvão (SCHNEIDER, 2008).

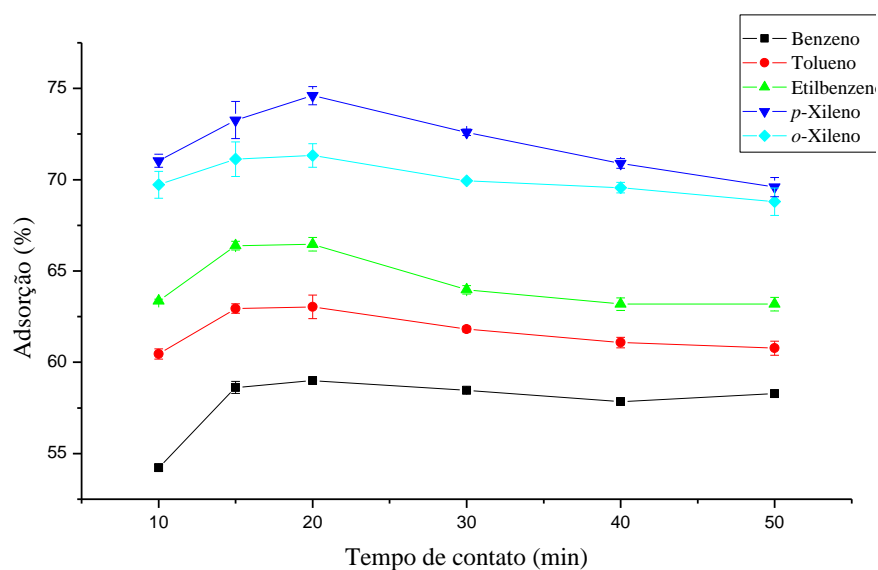


Figura 21 - Influência do tempo de contato na adsorção dos BTEX. C: 1 mg L^{-1} ; 0,1 g de adsorvente; V_h : 2 mL; pH: 5,5; V: 10 mL; 270 rpm; 25° C .

5.4.2 - Influência do pH

Verificou-se que a adsorção da torta das sementes de *Moringa oleifera* aumentou com o aumento pH até um valor de pH 7,0, a partir desse ponto houve uma diminuição da adsorção com o aumento do pH, conforme mostra a Figura 22. Os valores de adsorção em pH 7,0 para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno foram de 74,92 %; 85,18 %; 86,53 %; 88,05 % e 87,3 %; respectivamente.

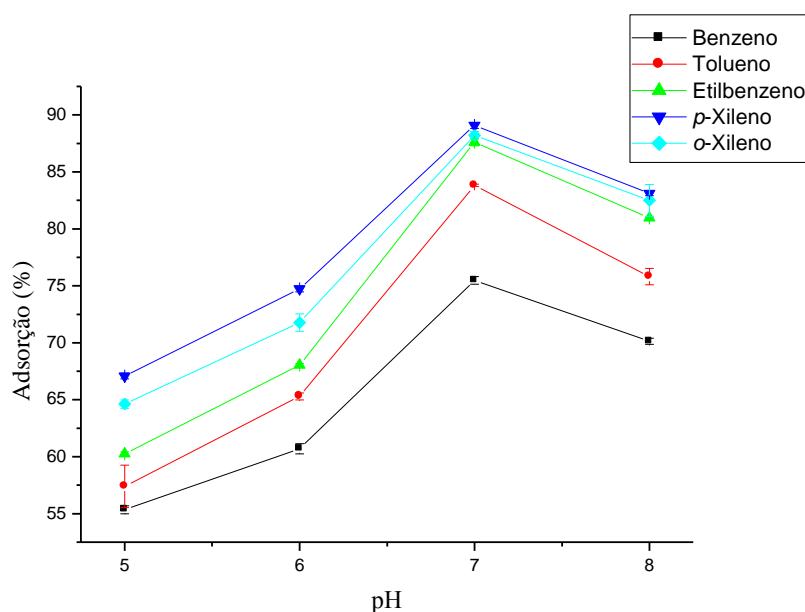


Figura 22 - Influência do pH na adsorção dos BTEX. C: 1 mg L⁻¹; V: 10 mL; 0,1 g de adsorvente; Tempo de contato: 20 min.; V_h: 2 mL; 270 rpm; 25° C.

O pH mostrou-se como parâmetro importante no desempenho da capacidade de adsorção da torta das sementes de *Moringa oleifera* para os BTEX.

A semente de *Moringa oleifera* é composta por lipídios, carboidratos e proteínas, sendo que estas últimas se encontram em maior proporção, cerca de 40 %. Segundo GASSEN *et al.* 1990, essas proteínas são os agentes responsáveis pela capacidade de coagulação da semente da moringa. Provavelmente as proteínas também podem ser responsáveis pelos processos de adsorção, já que os α -aminoácidos que as compõem, apresentam funções químicas (ácido carboxílico e amina) que podem adquirir caráter anfótero, dependendo do pH do meio. Em meio ácido a maioria das proteínas adquirem carga positiva e, em meio básico, elas ganham carga negativa. Porém, em determinado pH, haverá somente uma forma dipolar (ou seja, positiva e negativa ao mesmo tempo), os *zwitterions*, onde será observada uma neutralidade elétrica na molécula (NELSON *et al.*, 2006).

O comportamento observado neste estudo de adsorção em função da variação do pH, pode estar relacionado às interações hidrofóbicas entre os BTEX e a superfície da torta de *Moringa oleifera*. Como os BTEX são compostos apolares e, portanto, hidrofóbicos, eles

tenderão a se transferirem da solução aquosa para a superfície do adsorvente, que apresenta grupos hidrofóbicos (hidrocarbonetos).

No ponto de carga zero (PZC), pH entre 7,09 e 8,13, a densidade de cargas na superfície da torta das sementes de *Moringa oleifera* é igual a zero, apresentando máxima interação eletrostática entre os grupos carregados e interação mínima com a água ocorrendo, portanto, maior adsorção dos BTEX. Para valores de pH elevados ou menores que o PZC a proteína apresenta cargas elétricas negativas e positivas, respectivamente e as moléculas de água podem interagir com estas cargas, diminuindo a adsorção dos BTEX (DAMODARAN, 1996; ORDÓÑEZ et al., 1995).

5.5 - Curvas de Calibração

Foram realizadas as curvas de calibração para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno, as quais apresentaram um comportamento linear para a faixa de concentração de 0,10 a 30,0 mg L⁻¹, com coeficientes de correlação acima de 0,9970, demonstrando uma excelente relação de linearidade entre a concentração e o sinal analítico.

As equações das retas e os coeficientes das regressões para cada composto podem ser observados na Tabela 5 e as respectivas curvas de calibração nas figuras de 23 a 27.

Tabela 5 – Equações e coeficientes da regressão linear das curvas de calibração para os BTEX.

Compostos	Equação da Curva	Faixa linear (mg L ⁻¹)	(r)
Benzeno	Área=85.041,41+185.924,98.Benzeno(mg L ⁻¹)	0,10-30,0	0,9984
Tolueno	Área=90.206,33+177.871,86.Tolueno(mg L ⁻¹)	0,10-30,0	0,9970
Etilbenzeno	Área=102.956,47+278.207,83.Etilbenzeno(mg L ⁻¹)	0,10-30,0	0,9994
p-Xileno	Área=78.907,55+219.874,66.p-Xileno(mg L ⁻¹)	0,10-30,0	0,9998
o-Xileno	Área=60.137,19+163.229,48.o-Xileno(mg L ⁻¹)	0,10-30,0	0,9990

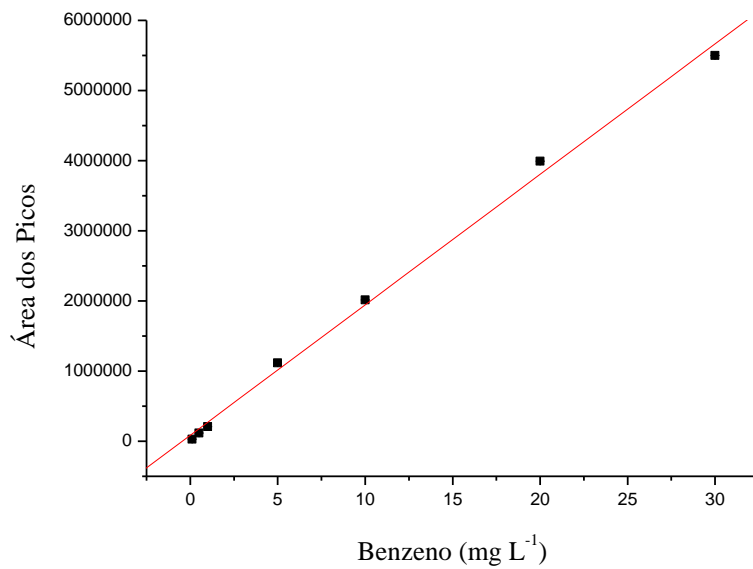


Figura 23 - Curva de calibração do Benzeno.

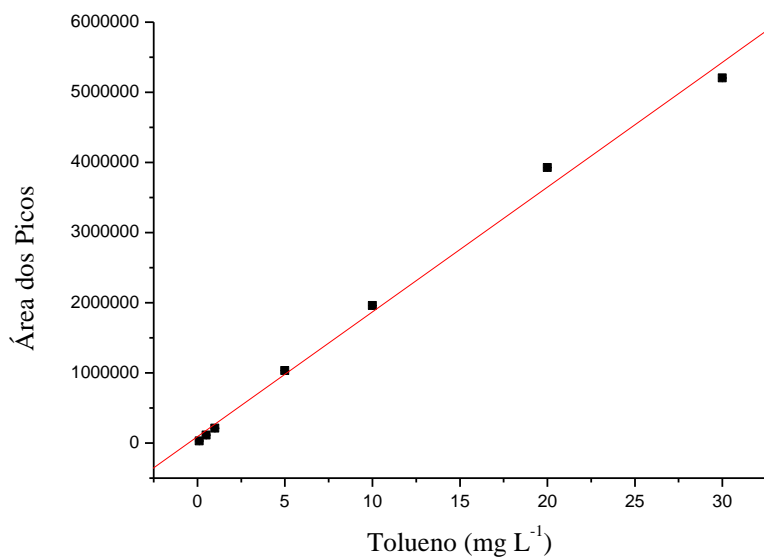


Figura 24 - Curva de calibração do Tolueno.

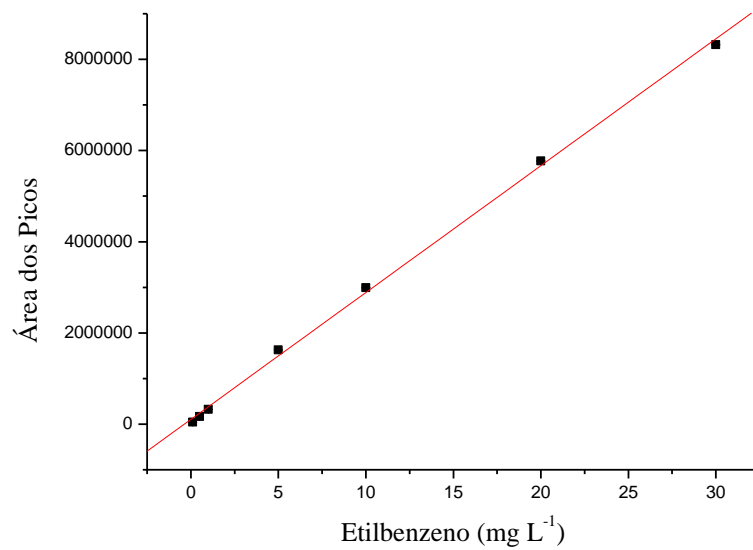


Figura 25 - Curva de calibração do Etilbenzeno.

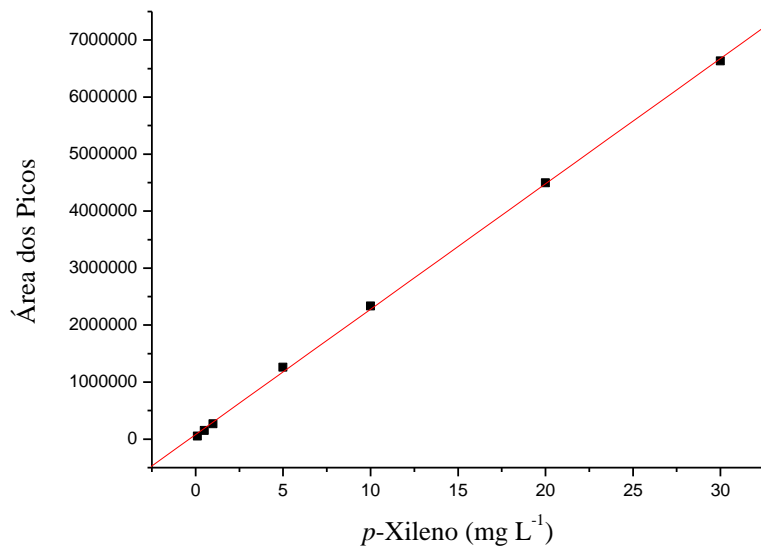


Figura 26 - Curva de calibração do p-Xileno.

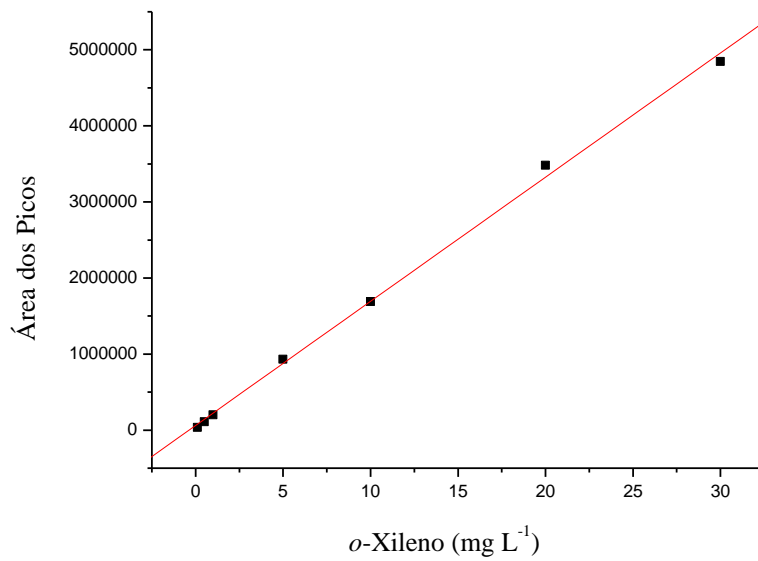


Figura 27 - Curva de calibração do *o*-Xileno.

5.6 - Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorvatos interagem com o material adsorvente, sendo, portanto, de grande importância para a compreensão dos processos adsorptivos.

As isotermas de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* foram determinadas através de experimentos de equilíbrio onde determinada massa do adsorvente foi colocada em contato com concentrações crescentes de solução das espécies de interesse. A quantidade adsorvida de cada BTEX foi determinada utilizando-se a Equação 5:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (5)$$

onde Q_e é a quantidade de BTEX adsorvida na superfície do adsorvente (mg g^{-1}), C_o é sua concentração inicial (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio ou final (mg L^{-1}), V é o volume em litros de solução empregada no estudo de adsorção e m é a massa do adsorvente em gramas.

Nestes ensaios, 0,1 g do adsorvente foram agitadas a 270 rpm durante 20 minutos com 10 mL de solução de BTEX (pH 7,0), nas concentrações de 1,0 a 20,0 mg L^{-1} , à temperatura ambiente.

A partir dos resultados das análises das fases *headspace* pode-se calcular os valor de Q_e e C_e através da equação (5). As Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10, mostram os valores encontrados.

Tabela 6 - Adsorção do Benzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

m_{ads} (g)	C_o (mg L^{-1})	C_e^* (mg L^{-1})	Q_e (mg g^{-1})
0,1004	1,00	$0,251 \pm 0,053$	0,075
0,1002	3,00	$1,569 \pm 0,030$	0,143
0,1005	5,00	$2,957 \pm 0,056$	0,204
0,1001	10,0	$6,493 \pm 0,050$	0,350
0,1002	15,0	$10,43 \pm 0,050$	0,456
0,1003	20,0	$14,41 \pm 0,037$	0,559

*Número de medidas: n=3

Tabela 7 - Adsorção do Tolueno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

m_{ads} (g)	C_o (mg L^{-1})	C_e^* (mg L^{-1})	Q_e (mg g^{-1})
0,1005	1,0	$0,148 \pm 0,016$	0,085
0,1004	3,0	$1,460 \pm 0,025$	0,154
0,1002	5,0	$2,869 \pm 0,069$	0,213
0,1003	10,0	$6,465 \pm 0,622$	0,353
0,1004	15,0	$10,37 \pm 0,737$	0,462
0,1005	20,0	$14,02 \pm 0,381$	0,597

*Número de medidas: n=3

Tabela 8 - Adsorção do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

m_{ads} (g)	C_o (mg L ⁻¹)	C_e^* (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)
0,1003	1,0	0,135 ± 0,044	0,086
0,1005	3,0	1,144 ± 0,023	0,185
0,1004	5,0	2,309 ± 0,023	0,269
0,1004	10,0	5,208 ± 0,204	0,479
0,1003	15,0	8,068 ± 0,068	0,692
0,1005	20,0	11,21 ± 0,049	0,878

*Número de medidas: n=3

Tabela 9 - Adsorção do *p*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

m_{ads} (g)	C_o (mg L ⁻¹)	C_e^* (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)
0,1004	1,0	0,120 ± 0,020	0,088
0,1001	3,0	1,103 ± 0,019	0,190
0,1002	5,0	2,300 ± 0,012	0,269
0,1003	10,0	4,930 ± 0,035	0,507
0,1002	15,0	7,604 ± 0,036	0,738
0,1006	20,0	10,68 ± 0,056	0,931

*Número de medidas: n=3

Tabela 10 - Adsorção do *o*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

m_{ads} (g)	C_o (mg L ⁻¹)	C_e^* (mg L ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)
0,1002	1,0	0,127 ± 0,029	0,087
0,1005	3,0	1,200 ± 0,018	0,180
0,1003	5,0	2,338 ± 0,050	0,266
0,1002	10,0	4,952 ± 0,068	0,504
0,1004	15,0	7,588 ± 0,706	0,740
0,1003	20,0	10,61 ± 0,021	0,938

*Número de medidas: n=3

A partir dos valores de C_e versus Q_e , obtiveram-se as isotermas de adsorção do Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *p*-Xileno e *o*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* (Figuras 28 a 32).

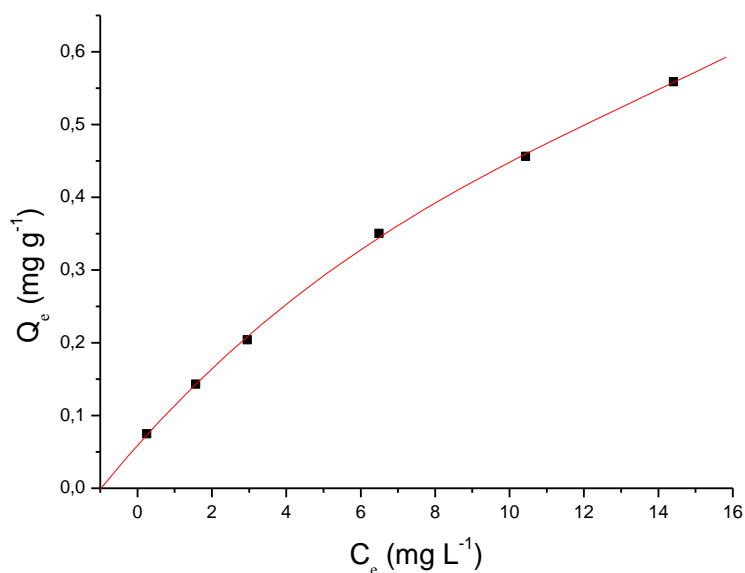


Figura 28 - Isoterma de adsorção do Benzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

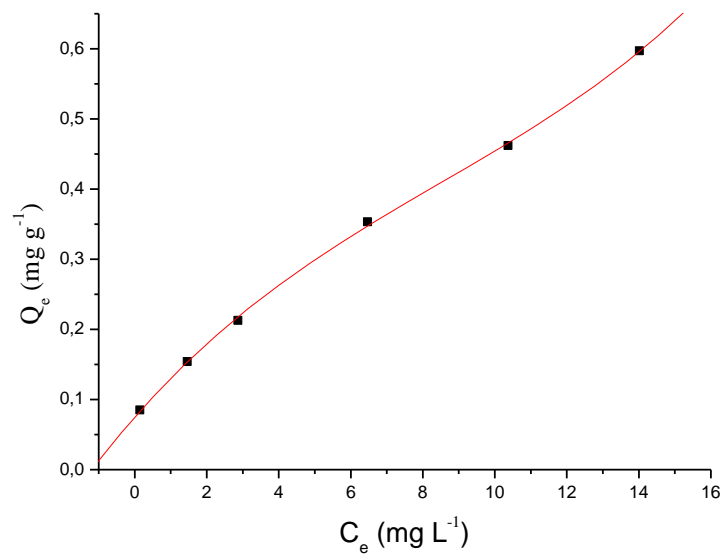


Figura 29 - Isotherma de adsorção do Tolueno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

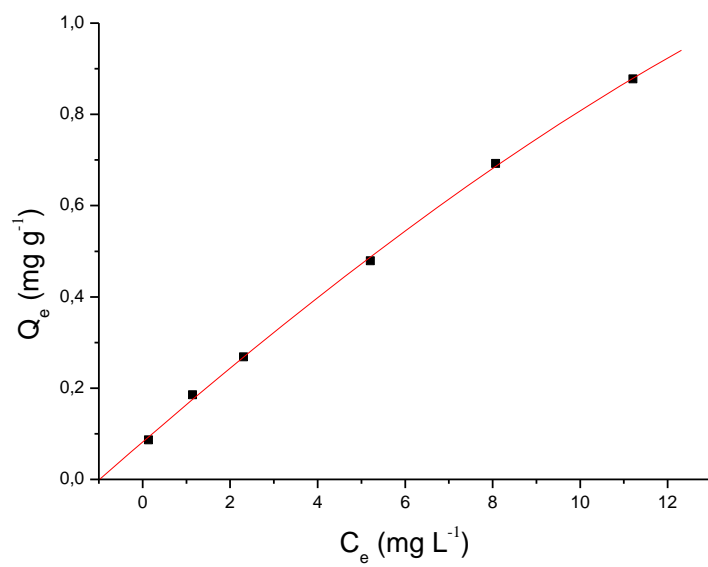


Figura 30 - Isotherma de adsorção do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

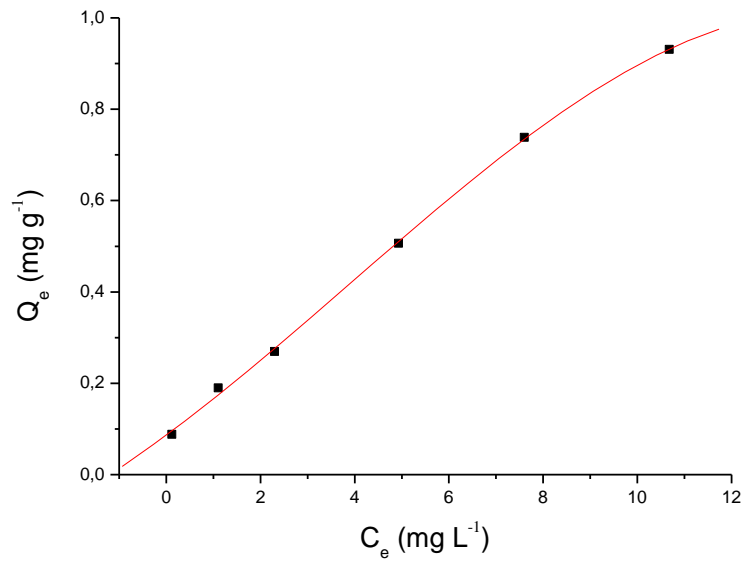


Figura 31 - Isotherma de adsorção do *p*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

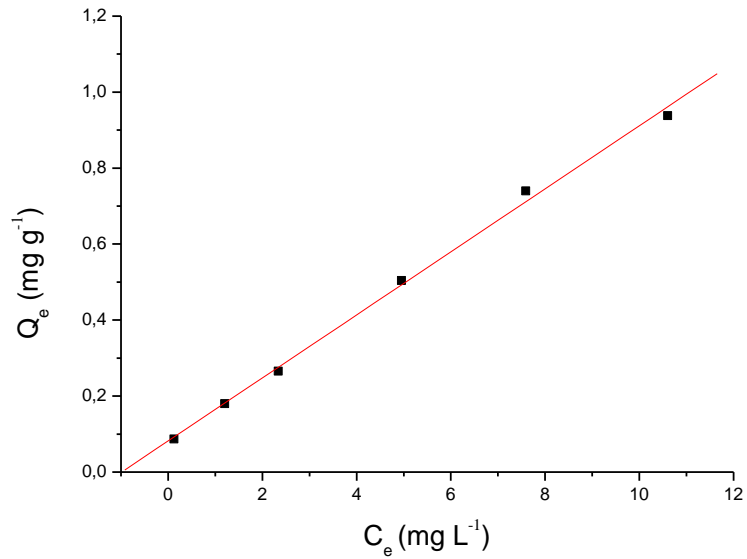
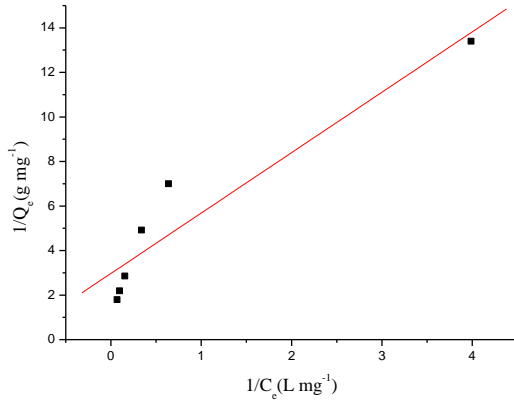


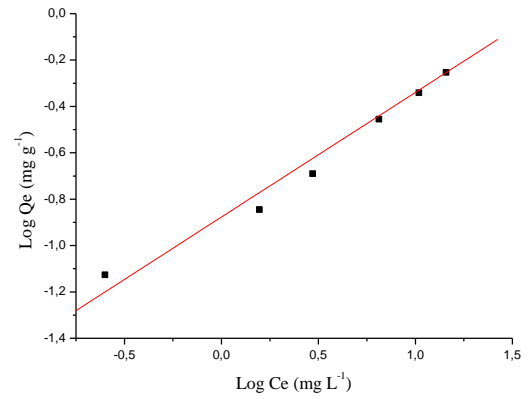
Figura 32 - Isotherma de adsorção do *o*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

Observou-se que as isotermas de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* (Figuras 28 a 32) apresentaram comportamentos lineares para toda a faixa de concentração estudada (1,0 a 20,0 mg L⁻¹), o que sugere que o número de sítios disponíveis para adsorção dos BTEX permaneceu constante (GILES *et al.*, 1960).

A linearização das isotermas dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* foram efetuadas tanto para o modelo de Langmuir quanto para o modelo de Freundlich (Figuras 33 a 37), utilizando-se as equações 2 e 4 citadas nos itens 2.5.2.1 e 2.5.2.2, respectivamente.

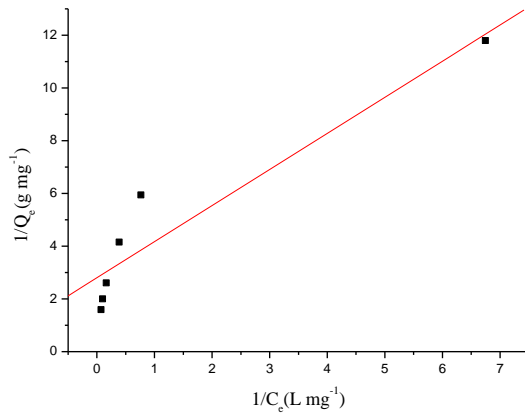


(a)

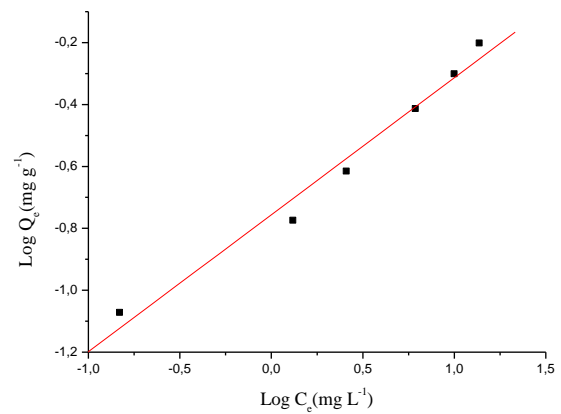


(b)

Figuras 33 – Ajustes lineares do Benzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

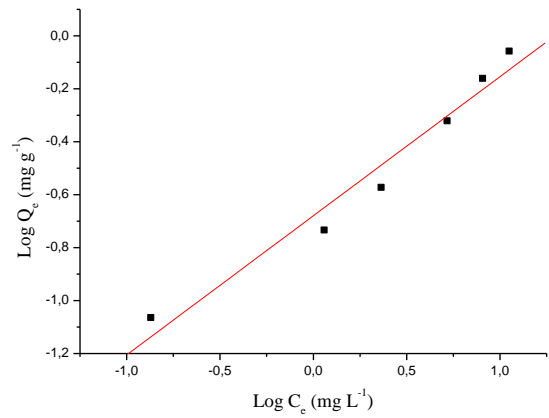
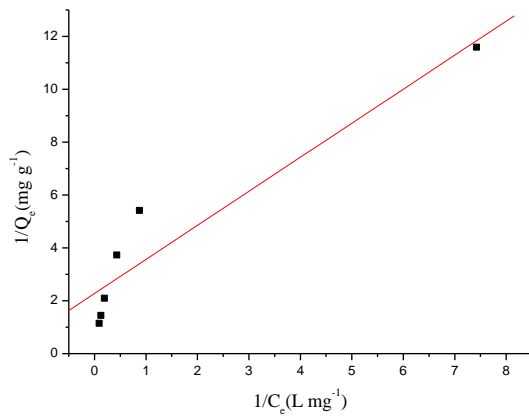


(a)



(b)

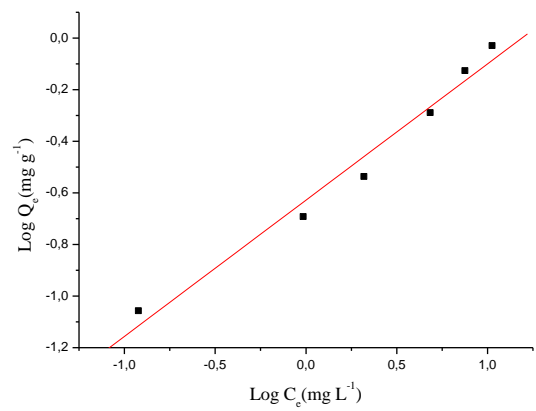
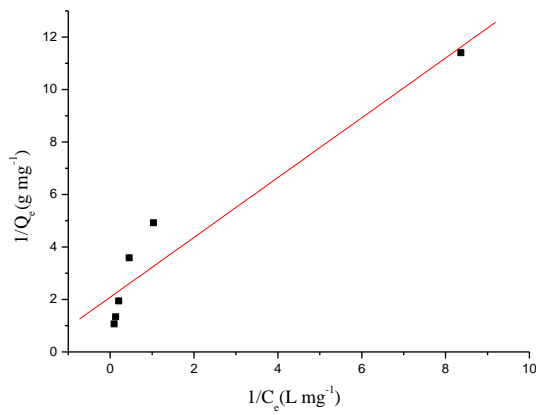
Figuras 34 – Ajustes lineares do Tolueno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).



(a)

(b)

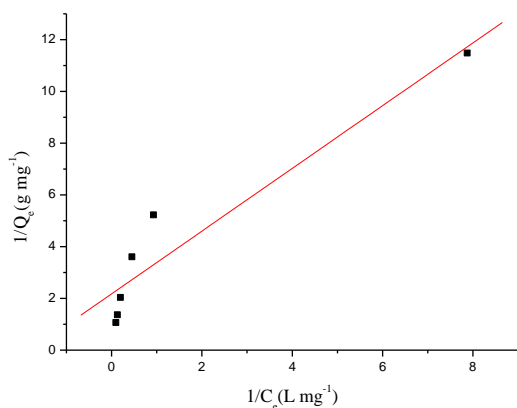
Figuras 35 – Ajustes lineares do Etilbenzeno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).



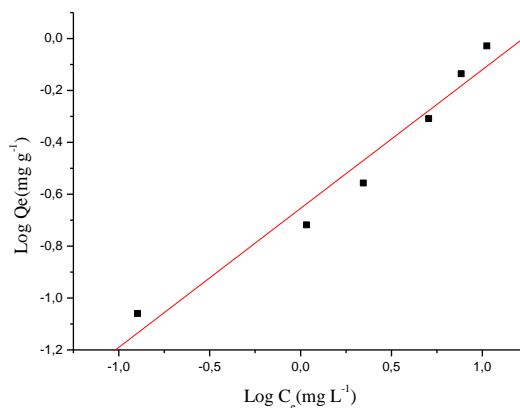
(a)

(b)

Figuras 36 – Ajustes lineares do *p*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).



(a)



(b)

Figuras 37 – Ajustes lineares do *o*-Xileno sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* segundo os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

A Tabela 11 mostra os parâmetros obtidos e os respectivos coeficientes de correlação para o ajuste linear dos dados de adsorção, segundo as equações de Langmuir e Freundlich.

Tabela 11 – Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

Composto	Langmuir			Freundlich		
	C_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	r	K_F (mg g^{-1})(L mg^{-1}) $^{1/n}$	$1/n$	r
Benzeno	0,336	1,096	0,948	0,133	0,507	0,988
Tolueno	0,357	2,047	0,945	0,175	0,443	0,989
Etilbenzeno	0,439	1,767	0,950	0,209	0,526	0,981
<i>p</i> -Xileno	0,479	1,833	0,960	0,235	0,528	0,988
<i>o</i> -Xileno	0,460	1,795	0,953	0,221	0,535	0,981

Os dados experimentais de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*, foram melhores descritos pelos modelos de isothermas de Freundlich, haja visto, que estes modelos apresentaram maiores valores de coeficientes de correlação do que aqueles obtidos para o modelo de Langmuir (Tabela 11). Este fato sugere que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, ou seja, existem sítios com diferentes energias adsorptivas.

Analisando o parâmetro $1/n$ observou-se que os processos de adsorção dos BTEX sobre o adsorvente estudado são favoráveis, visto que, os valores obtidos foram menores que 1.

Os valores das constantes de Freundlich (K_F) para os BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* variaram de 0,133 a 0,235 $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ e apresentaram a seguinte ordem: *p*-Xileno > *o*-Xileno > Etilbenzeno > Tolueno > Benzeno. Esta sequência de adsorção pode ser associada à característica de cada composto e à forma de interação com o adsorvente (estrutura química, posições dos grupos substituintes).

5.7 - Adsorção comparativa utilizando carvão ativado comercial

Foram comparados os dados experimentais obtidos da adsorção dos BTEX sobre carvão ativado comercial com os obtidos da adsorção destes mesmos compostos sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* utilizada neste estudo. Os resultados são mostrados nas Figuras 38 a 42.

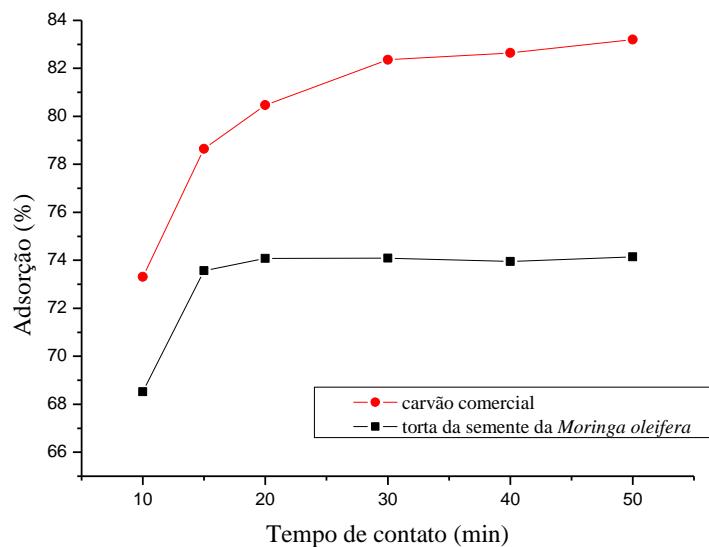


Figura 38 – Comparação da porcentagem de adsorção do Benzeno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de *Moringa oleifera*. C: 1 mg L⁻¹; 0,1 g de adsorvente; V_h: 2 mL; V: 10 mL; pH: 7,0; 270 rpm; 25° C.

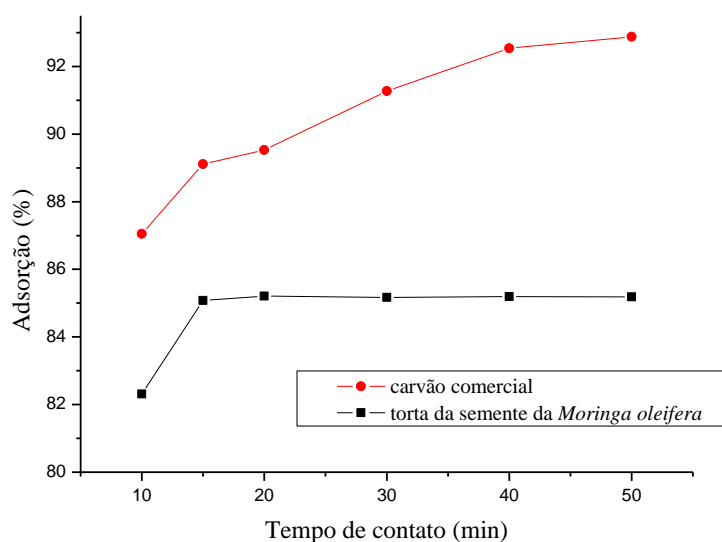


Figura 39 – Comparação da porcentagem de adsorção do Tolueno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de *Moringa oleifera*. C: 1 mg L⁻¹; 0,1 g de adsorvente; V_h: 2 mL; V: 10 mL; pH: 7,0; 270 rpm; 25° C.

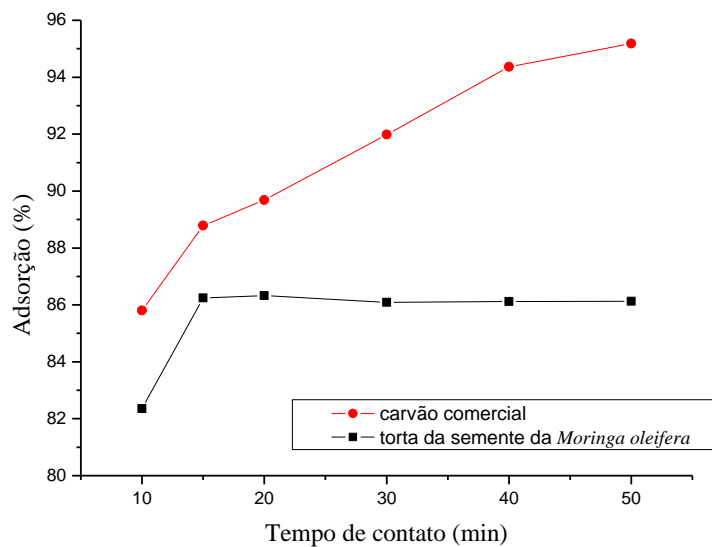


Figura 40 – Comparação da porcentagem de adsorção do Etilbenzeno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de *Moringa oleifera*. C: 1 mg L⁻¹; 0,1 g de adsorvente; V_h: 2 mL; V: 10 mL; pH: 7,0; 270 rpm; 25° C.

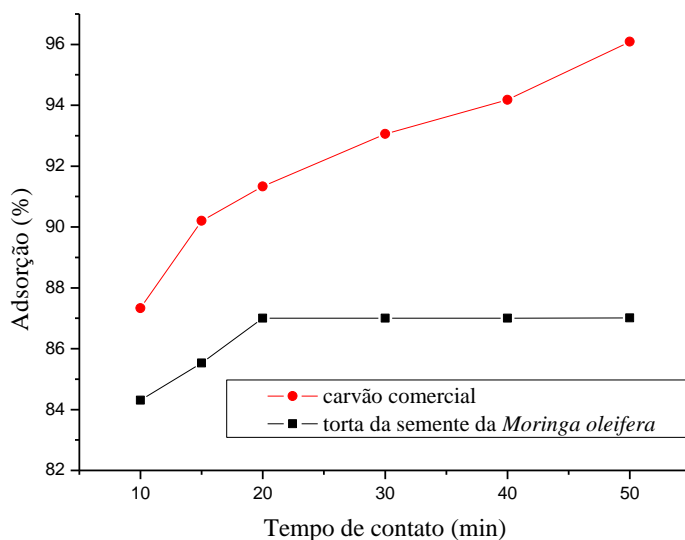


Figura 41 – Comparação da porcentagem de adsorção do *p*-Xileno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de *Moringa oleifera*. C: 1 mg L⁻¹; 0,1 g de adsorvente; V_h: 2 mL; V: 10 mL; pH: 7,0; 270 rpm; 25° C.

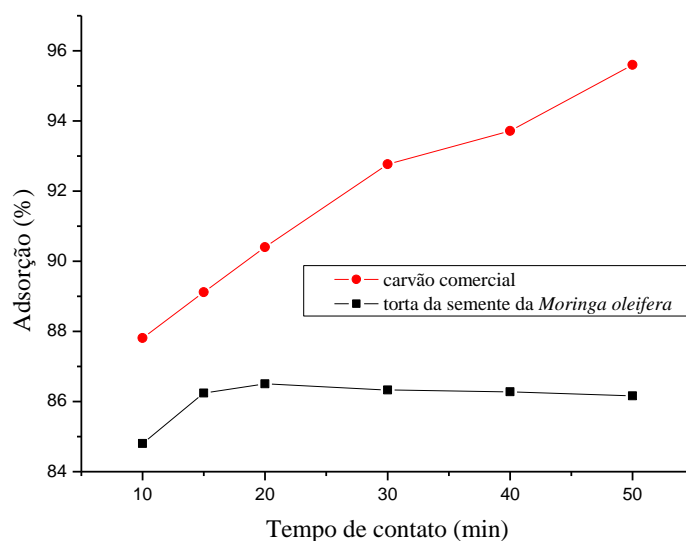


Figura 42 – Comparação da porcentagem de adsorção do *o*-Xileno entre o carvão ativado comercial e a torta das sementes de *Moringa oleifera*. C: 1 mg L⁻¹; 0,1 g de adsorvente; V_h: 2 mL; V: 10 mL; pH: 7,0; 270 rpm; 25° C.

De acordo com as Figuras 38 a 42, observou-se que o carvão comercial apresentou maior porcentagem de adsorção dos BTEX, quando comparado com a torta das sementes de *Moringa oleifera*.

Os valores máximos de adsorção obtidos dos BTEX sobre o carvão comercial, dentro da faixa de tempo estudada, foram de 83,30 %; 92,83 %; 95,27 %; 96,11 % e 95,54 %; respectivamente. Para a adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*, os valores apresentados foram: 74,26 %; 85,24 %; 86,31 %; 86,92 % e 86,92%; respectivamente.

No entanto, deve-se ressaltar que apesar de a capacidade de adsorção da torta das sementes de *Moringa oleifera* ser menor que a capacidade de adsorção do carvão comercial, o fato da mesma ser um sub-produto, de baixo custo e não ter sofrido qualquer tipo de tratamento químico ou térmico prévio, representam uma grande vantagem para que seja utilizada em processos de adsorção de BTEX.

6 - CONCLUSÃO

A técnica de extração por headspace acoplada ao GC-MS foi eficiente para a obtenção dos dados de adsorção. O método é simples, rápido e requer volumes reduzidos de amostra e solventes orgânicos.

Os resultados obtidos neste estudo mostraram a possibilidade de utilização da torta das sementes de *Moringa oleifera* como material adsorvente para compostos orgânicos como os BTEX.

No estudo de pH, constatou-se que a adsorção dos BTEX aumentou com o aumento do pH até um valor de pH igual a 7,0, a partir desse ponto houve uma diminuição da adsorção com o aumento do pH. Os valores de adsorção em pH igual a 7,0 para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e *o*-xileno foram de 74,92 %; 85,18 %; 86,53 %; 88,05 % e 87,3 %; respectivamente.

No intervalo de concentração estudado, 0,10 a 20,0 mg L⁻¹, a adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Freundlich. Este fato sugere que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, ou seja, existem sítios com diferentes energias adsorptivas.

Os valores das constantes de Freundlich (K_F) para os BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera* variaram de 0,133 a 0,235 (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n} e apresentaram a seguinte ordem de seletividade: *p*-Xileno > *o*-Xileno > Etilbenzeno > Tolueno > Benzeno.

Os parâmetros 1/n mostraram que os processos de adsorção dos BTEX sobre o adsorvente estudado são favoráveis, visto que, os valores obtidos foram menores que 1.

O mecanismo do processo de adsorção dos BTEX sobre a torta das sementes de *Moringa oleifera*, pode estar relacionado às interações hidrofóbicas entre os BTEX e a superfície da torta de *Moringa oleifera*.

Em comparação com o carvão ativado comercial, a torta das sementes de *Moringa oleifera* apresentou resultados inferiores de adsorção dos BTEX, mas relativamente próximos, entretanto, visto que é um sub-produto e não foi submetida previamente a tratamento químico ou térmico, esta pode ser considerada uma opção eficiente e de baixo custo para adsorção de BTEX em matrizes aquosas.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P., “*Physical Chemistry of Surfaces*”. 6th ed., New York, John Wiley & Sons, **1997**.

ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. D. P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. "Determination of cadmium in alcohol fuel *Moringa oleifera* seeds a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. *Talanta* (Oxford), 80, 1133-1138, **2010**.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Resolução 899 de 29 de maio de 2003 – *Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH; LEBEL D.G; STEVENS, N. A. “*Química Orgânica*”. 2. ed., Livros Técnicos e Científicos. Editora S. A., Rio de Janeiro, 961p, **1976**.

AL-MALACK, M. H.; ABUZOID, N.S; EL-MUBARAK, A.H., “*Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory*”. *Water Research*, 33, 521-529, **1999**.

ARAÚJO, C. S. T., “*Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag(I) utilizando a Moringa oleifera Lam*”. Tese de Doutorado, p.95, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, **2009**.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS) - D 4790 – “*Standard Terminology of Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals*”. 4p, **1996**.

BAIRD, C., “*Environmental Chemistry*”. New York, EUA, Ed.WH, Freeman and CO, **1995**.

BORBA, L. R.; GADELHA, C. L. M.; NÓBREGA, C. C.; FILGUEIRA, A. J. A.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B., “*Clarificação da água utilizando a Moringa oleifera Lam. como coagulante*”. Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental; Trabalho apresentado no XXXI CONGRESSO INTERAMERICANO AIDIS; Santiago - Chile, outubro de **2008**.

CASTILLA, M. C. “*Eliminación de contaminantes orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón*. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, **2004**.

CESTEROS, L. C.; ISASI, J. R.; KATIME, I. “*Blends of etheric polyitaconates and polyacrylates with acidic polymers*”. *Macromolecules*, 26, 7256-7262, **1993**.

CHRISTENSEN, S.; ELTON, J. “*Soil and groundwater pollution*”. Civil and Environmental Engineering Department Virginia Technology, 1998. Disponível em: <http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>. Acesso em: 10/12/2009.

CLAYTON, B. E. “*Report of the lowermoor incident advisory group*”. *Journal of Industrial Medicine*, 40 (3), 301-304, **1989**.

CONAMA, Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em novembro, **2009**.

CONAMA, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em novembro, **2009**.

CRINI, G. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review". *Bioresource Technology*, 97 (9), 1061-1085, **2006**.

CROW, D. R., "*Principles and applications of electrochemistry*". Blackie Academic & Professional, London, 282p, **1994**.

DAIFULLAH, A.A.M.; GIRGIS, B.S., "*Impact of surface characteristics of activated Carbon on Adsorption of BTEX*". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 214, 181-193, **2003**.

DAMODARAN, S. "Functional properties". In: NAKAI, S., MODLER, H.W(Ed). "*Food proteins: properties and characterization*". New York: VCH Publishers, Inc., 167-234, **1996**.

DANTAS, E. S. K.; Introdução à Absorção Atômica. Curso IPEN, São Paulo, **1995**.

DEGNAN-JR, T.F.; SMITH, C. M.; VENKAT, C. R.; "*Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes*". *Applied Catalysis*, 221, 283, **2001**.

DELDUQUE, M., "*Moringa*". *Revista Globo Rural*, São Paulo: Editora Globo, 15 (175), 89-91, maio de **2000**.

DE MELO LISBOA, H.; BELLI FILHO, P.; SCHIRMER, W. N.; QUEIROZ, N. "*Amostragem e análise físico química de compostos orgânicos voláteis e odorantes*". In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas – RS, **2003**.a. CD-Rom.

DEWULF, J.; LANGEHOVE, H. V. "*Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements*". *Journal of Chromatography A*, 843, 163-177, **1999**.

EOM, I.; TUGULEA, A.; PAWLISZYN, J. "*Development and application of needle trap devices*". *Journal of Chromatography A*, 1196–1197, **2008**.

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

FOIDL, N.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. "Potential de *Moringa oleifera* en agriculture Et dans l'industrie". *Dar es Salaam, Tanzanie*, **2001**.

FRIGHETO, R. S.; FRIGHETO, N.; SCHNEIDER, R. P.; LIMA, P. C. L., "*O potencial da espécie Moringa oleifera (Moringaceae). A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar*". *Revista Fitos*, 3 (2), **2007**.

FURUYA, E. G.; CHANG, H. T.; MIURA, Y.; NOLL, K. E. A., Fundamental analysis of the isotherm for adsorption of phenolic compounds on activated carbon. Sep. Purif. Technol., 11, 69-79, **1997**.

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

GAUJAC, A., "Otimização e validação de método para determinação de BTEX em amostras ambientais aquosas empregando microextração em fase sólida e GC-FID". Dissertação de Mestrado, p.21, Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, **2006**.

GERDES, G., "Como limpar e tratar água suja com sementes de moringa". ESPLAR, Centro de Pesquisa e Assessoria, Fortaleza, Boletim Técnico, 18p, **1997**.

GHELERI, L. C.; TOMAZ, E. "Determinação de compostos orgânicos voláteis selecionados na Vila Carioca, em São Paulo". In: III Congresso Interamericano de Qualidade do ar da AIDIS, Canoas - RS, **2003**.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". Journal of the Chemical Society, 3973-3993, **1960**.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. "Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água". Química Nova, 24 (2), 176-179, **2001**.

GUEDES, C. D. "Coagulação/floculação de águas superficiais de minerações de ferro de turbidez elevada". Tese de Doutorado, p.159, Departamento de Geografia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, **2004**.

GUEYRARD, D.; BARILLARI, J.; IORI, R.; PALMIERIB, S.; ROLLINA, P. "First synthesis of an O-glycosylated glucosinolate isolated from *Moringa oleifera*. Tetrahedron Letters". London, 41 (43), 8307-8309, **2000**.

KALOGO, Y.; M'BASSINGUIE SEKA, A.; VERSTRAETE, W.; "Enhancing the start-up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of *Moringa oleifera* seeds". Applied Microbiology Biotechnology, 55, 644-651, **2001**.

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

KIRK, R. E.; OTHMER, R. F.; "Encyclopedia of Chemical Technology". Ed. Wiley Interscience: New York, 15, **1984**.

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

KWAAMBWA, H. M., MAIKOKERA, R. "Infrared and circular dichroism spectroscopic characterization of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds". Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1-8, **2008**.

LALAS, S.; TSAKINS, J., "Characterization of *Moringa oleifera* seed oil variety "Periyakulam I". Journal of Food Composition and Analysis, 15, 65-77, **2002**.

LANÇAS, F. M. "Cromatografia em Fase Gasosa". 1.ed. São Carlos: Acta Eventos, 1, 240p, **1993**.

LANÇAS, F. M. "Extração em Fase Sólida (SPE)". 1.ed. São Carlos: RiMa Editora, 1, 96p, **2004**.

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

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

LORD, H.; PAWLISYRN, J. "Evolution of solid-phase microextraction technology". Journal of Chromatography A, 885, 153-193, **2000**.

LOURENÇO, E. S. O., "Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX". Dissertação de Mestrado, Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, **2006**.

MACHADO, L. S., CARNEIRO, J. G. M. "Semente de moringa: avaliação das farinhas integral e desengordurada, caracterização da fração lipídica e ação coagulante da farinha desengordurada sobre a água turva do Rio Poti". Relatório final PIBIC/UFPI, Teresina - PI, UFPI, **2000**.

MCKAY, G., "Use of adsorbents for the removal of pollutants form wastewaters". Florida, CRC Press, **1996**.

MELQUÍADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B. ; PINTO, J. P. "Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama". Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina - PR, 27 (2), 113-120, **2006**.

MOHAMED, F. S.; KHATER, W. A.; MOSTAFA, M. R. "Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid". Water Research, 116, 47-52, **2006**.

MOHAMMADI, A.; ALIZADEH, N., "Automated dynamic headspace organic solvent film microextraction for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene renewable liquid film as a sampler by a programmable motor". Journal of Chromatography. A, 1107 (1-2), 19-28, **2006**.

MORAES, L. C. K., "Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável". Dissertação de Mestrado, Pós Graduação em Química, Universidade Estadual do Paraná, Maringá - PR, **2004**.

MORTON, J. F., “*The horseradish tree, Moringa pterygosperma (Moringaceae): a boon to arid lands?*”. Economic Botany, Ypsilanti, 45 (3), 318-333, **1991**.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. “*Waste Coir Pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters*”. Biomass & Bioenergy, 21, 477-483, **2001**.

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

NELSON, D. L.; LEHNINGER, A.L.; COX, M. M.; “*Lehninger Princípios de Bioquímica*” . Tradução de Arnaldo Antônio Simões e Wilson Roberto Navega Lodi, 4ª Ed. São Paulo: Sarvier, 1.201p, **2006**.

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health. 1997. “Pocket Guide to Chemical Hazards.” U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. Cincinnati, Ohio. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-e.html>. Acesso em agosto, **2009**.

OKUDA, T.; BAES, A.U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M., “*Improvement of extraction method of coagulation active components from Moringa oleifera seed*”. Water Resource, 33 (15), 3373-3378, **1999**.

OLSEN, A.; “*Low technology water purification by betonies clay and Maringa oleifera seeds flocculation as performed in sudanese villages: effects on Schistosoma Mansoni cercarie*”. Water Research, 21 (5), 517-522, **1987**.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUES, M. S. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MIGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. “*Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos*”. Tradução de Fátima Murad, Porto Alegre: Editora Artmed, 1, 294p, **2005**.

PAWLISZYN, J. In: “*Solid Phase Micro Extraction: Theory and Practice*”. New York: Wiley-VHC, Inc, 247p, **1997**

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

Portaria 518. Ministério Da Saúde, 25 de março de 2004. Disponível em: <http://drt2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-18.htm>, Acesso em: novembro, **2009**.

REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G., “*Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*”. 2.ed. São Paulo: Escrituras Editora, **2002**.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation". University of Illinois, Chicago, **2004**.

RESTEK CORPORATION. "A Technical guide for static headspace analysis using GC". Disponível em: <<http://www.restekcorp.com/restek/images/external/59895A.pdf>>. Acesso em: setembro, **2009**.

ROSELL, M; LACORTE, S; GINEBRED, A; BARCELO, D. "Simultaneous determination of methyl tert.-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in catalonian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry". Journal of Chromatography A, 995, 171-184, **2003**.

RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H. "Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas". Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (XIX Prêmio Jovem Cientista), **2003**.

SACKS, M. D. "Principles of dispersion of powders in liquids". Apostila do curso oferecido ao PPG-CEM da UFSCar em novembro de **1995**.

SANTANA, C. R. "Tratamento de Água Produzida Através do Processo de Flotação Utilizando a Moringa oleifera Lam. como Coagulante Natural". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, São Cristóvão - SE, **2009**.

SCHNEIDER, E.L., "Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão". Dissertação de Mestrado, p.59, Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, **2008**.

SHIMADZU CORPORATION, "Gas Chromatograph Spectrometer-GCMS: QP5000", ver.2, System User's Guide, Kyoto, Japan, Shimadzu, **1995**.

SHIREY, R. E.; MANI, V. Pittcon Conference, Atlanta, GA, **1997**.

SILVA, C. C. G., "Otimização de uma unidade de air stripping para remover BTEX de águas residuárias". Campinas, p.26, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **2004**.

SILVA, R.G.C.; AUGUSTO, F. "Highly porous solid-phase microextraction fiber coating based on poly(ethylene glycol)-modified ormosils synthesized by sol-gel technology". Journal of Chromatography A, 1072, 7-12, **2005**.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos". 5. Ed., Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, **1994**.

SSTA - SISTEMA DE SEGURANÇA DO TRABALHO E AMBIENTE. "Benzeno e Tolueno". Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://ssta.quimica.ufpr.br/>>. Acesso em agosto, **2009**.

SOARES, L. M. V., "Como Interpretar resultados confiáveis em cromatografia". Revista Instituto Adolfo Lutz. 60(1), p.79-80, **2001**.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYLE, C. B., 74^a ed., V.1., “*Química Orgânica*”. Rio de Janeiro: LTC, **2001**.

STUART, B. “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*”. 1. ed. John Wiley & Sons, Inc. **2004**.

TAVARES, C. R. G; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M.”*Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta*”. Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção- EBA, Rio de Janeiro - RJ, 24-31, **2003**.

VALENTIN, L. A. ”*Boas práticas de laboratório: aplicação para avaliar o impacto ambiental causado pelo derrame de derivados de petróleo*”. Dissertação de Mestrado, p.48, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, **2006**.

VERSIANI, L. C. F., “*Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da moringa oleifera*”. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, **2008**.

WANDERLEY, A. F.”*Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, amins alifáticas e aromáticas para fins adsorptivos*”. Tese de Doutorado, p.120, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, **2009**.

WARDENCHKI, W.; CURYLO, J.; NAMIESNIK, J., “*Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis*”. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 70, 275-288, **2007**.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “*Environmental Health criteria 150 – benzene*”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, **1993**.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “*Environmental Health Criteria 190 – xylenes*”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, **1997**.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “*Environmental Health Criteria 52 –toluene*”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, **1985**.

YANG, X.; PEPPARD, T. “*Solid-phase microextraction for flavor analysis*”. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 1925-1930, **1994**.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)