



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA
E URBANISMO**

ARTHUR BRAGA DIAS FLORÊNCIO LIMA

**BIOADSORÇÃO DE METAIS PELA SEMENTE DA MORINGA
OLEÍFERA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO EMPREGANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM
RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

**CAMPINAS
2015**

ARTHUR BRAGA DIAS FLORÊNCIO LIMA

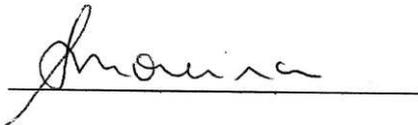
**BIOADSORÇÃO DE METAIS PELA SEMENTE DA MORINGA *OLEÍFERA*:
AVALIAÇÃO DO PROCESSO EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

*Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo da Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil, na Área de Saneamento e
Ambiente.*

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Moreira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA PELO ALUNO
ARTHUR BRAGA DIAS FLORÊNCIO LIMA E ORIENTADO PELA
PROFA. DRA. SILVANA MOREIRA

ASSINATURA DA ORIENTADORA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Silvana', is written over a horizontal line.

**CAMPINAS
2015**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

L628b Lima, Arthur Braga Dias Florêncio, 1990-
Bioadsorção de metais pela semente da Moringa oleífera : avaliação do processo empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron / Arthur Braga Dias Florêncio Lima. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Silvana Moreira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Moringa oleífera. 2. Laboratórios químicos - Resíduos. 3. Metais - Absorção e adsorção. 4. Fluorescência de raios X. 5. Radiação sincrotrônica. I. Moreira, Silvana, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Biosorption of metals by Moringa oleífera seed : evaluation of the process employing an X-ray fluorescence by total reflection radiation synchrotron

Palavras-chave em inglês:

Moringa oleífera

Laboratorios chemicals - Waste

Metals - Absorption and adsorption

X-ray fluorescence

Synchrotron radiation

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Silvana Moreira [Orientador]

Edson Aparecido Abdul Nour

Bruna Fernanda Faria Oliveira

Data de defesa: 31-03-2015

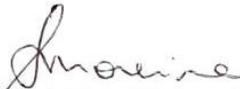
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

**BIOADSORÇÃO DE METAIS PELA SEMENTE DA MORINGA
OLEÍFERA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO EMPREGANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM
RADIÇÃO SÍNCROTON**

Arthur Braga Dias Florêncio Lima

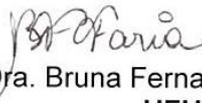
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dra. Silvana Moreira
Presidente e Orientadora / UNICAMP



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
UNICAMP



Prof. Dra. Bruna Fernanda Faria Oliveira
UFU

Campinas, 31 de Março de 2015

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho para todos aqueles que acreditam em um mundo onde possam
coexistir a sabedoria e a paz.

Dedico as minhas sobrinhas Eloá, Stela Maris e Flora, pois é nas próximas gerações
que deposito minha fé e esperança de um mundo mais justo, equilibrado e
harmônico.

Dedico ao meu avô materno Dr. Nabor Dias Neto (*In memoriam*),
por me inspirar na busca constante de ser um cientista.

*“Perseverança para mudar o que é possível ser mudado,
conformação para aceitar o que não pode ser modificado e,
principalmente, sabedoria para distinguir uma da outra”.*

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Sou grato especialmente a Prof. Dra. Silvana Moreira , pela paciência imensurável que teve, acreditando em mim e no trabalho, muitas vezes segurando o leme para que o barco não perdesse o rumo.

Grato ao corpo técnico da FEC, em especial os técnicos do LABSAN, pela presteza, e esclarecimentos de dúvidas.

Grato pelo apoio incentivo, risadas, parceria, aprendizado e claro pela companhia nas longas madrugadas ao vindouro Dr. Felipe Benavente Canteiras.

Sou grato ao Prof. Dr. Jose Euclides Paterniani e ao Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour pelas contribuições a este trabalho no exame de qualificação.

Grato aos meus pais pelo apoio e incentivo.

Grato ao Mestre Dr. Luiz Fernando Milanez pela confiança e por me proporcionar aprendizados infinitamente preciosos.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) onde foram realizadas as medidas de fluorescência de raios X.

Sou grato a todos e todas que depositaram em mim de alguma forma sua confiança.

RESUMO

LIMA, Arthur Braga Dias Florêncio. Bioadsorção de metais pela semente da moringa *oleífera*: avaliação do processo empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2015, 94f. Dissertação de Mestrado.

São muitos os processos naturais e industriais que necessitam da presença da água. Sendo considerada como o solvente universal, a água é responsável pela veiculação de diversos nutrientes necessários para a manutenção da vida, sendo também um dos principais veículos de transmissão de doenças e elementos químicos tóxicos para os seres vivos. Como qualquer outro processo de produção, testes, experimentos, digestões e análises laboratoriais geram resíduos e efluentes. Com o objetivo de avaliar a eficiência de adsorção de metais pela semente da *Moringa oleífera*, foi testada a aplicação do pó dessa semente em efluentes laboratoriais com concentrações de metais provenientes de laboratórios de ensino e pesquisa. Foram realizados testes preliminares empregando a Espectrometria de Absorção Atômica com a finalidade de determinar as melhores condições para a adsorção. Os testes preliminares foram realizados com soluções de concentração conhecida de Ni, Cu e Zn e os melhores resultados de remoção com o pó da semente de moringa foram com o tempo de contato de 20 minutos, dosagem de 10 mg L⁻¹ e pH de 6,0. Esses parâmetros foram empregados para os ensaios realizados com efluentes dos laboratórios de ensino e pesquisa do Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (LABSAN) e da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA). As amostras de efluentes e padrões de referência certificados foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) empregando a técnica analítica da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

Palavras chave: *Moringa oleífera*, Resíduos de Laboratório, Adsorção de Metais, Fluorescência de Raios X, Radiação Síncrotron.

ABSTRACT

LIMA, Arthur Braga Dias Florêncio. Bioadsorption of metals by *Moringa oleífera* seed: process evaluation employing Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence. Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas. 2015, 94f. Master's Degree.

There are so many natural processes that require the presence of water and few industrial processes that don't require. Being regarded as the universal solvent, water is responsible for serving many required nutrients to maintain of life and is also one of the main transmitters of diseases and toxic chemicals on living beings. Like any other production process, tests, experiments, laboratory analyzes and digests that generate waste. In order to evaluate the efficiency of metal adsorption given by the seed of *Moringa oleífera*, was tested the application of seed powder in effluents with metals concentrations from teaching and research laboratory. Preliminary tests were performed in order to determine the best parameters for adsorption phenomenon. These tests were performed with solution of known concentrations of Ni, Cu and Zn and the best results of removal with the powder moringa seed were observed with 20 minutes of contact time, dosage of 10 mg L^{-1} and pH of 6.0. These parameters were established for the tests conducted with real wastewater generated by the Laboratory of Sanitation, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Urbanism and the Faculty of Food Engineering, were also carried out tests with certified standards in order to obtain comparative results. Preliminary results with Ni, Cu and Zn standard solutions were performed by Atomic Absorption Spectrometry. The samples of wastewater of laboratories and standard reference materials were carried out at the National Synchrotron Light Laboratory using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence technique.

Keywords: *Moringa oleífera*, Laboratory waste, Metal adsorption, X-ray Fluorescence, Synchrotron Radiation.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1. Esquema demonstrativo do fenômeno de excitação de elétrons e emissão de raios X (FAZZA, 2007)	25
Figura 3.2. Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda e por energia. (NASCIMENTO, 1999)	26
Figura 3.3 - Componentes de um anel de armazenamento de elétrons (1. Gerador de elétrons; 2. Acelerador Linear; 3. Booster; 4. Anel de Armazenamento; 5. Dipolos; 6. Cavidades de Radiofrequência; 7. Linha de Luz; 8. Estação Experimental). Fonte: OLIVEIRA, 2010.	31
Figura 3.4. Fluxograma da Gestão dos Resíduos Químicos e laboratoriais adaptado de EcoFEUP (Universidade do Porto, 2014).....	46
Figura 4.1. Semente alada da Moringa <i>oleífera</i> . Fonte: " http://moringaoleifera.com.br/ "moringaoleifera.com.br, 2013).....	54
Figura 4.2. Vista superior do laboratório LNLS com o anel de armazenamento ao centro.	61
Figura 4.3. Linha de Fluorescência de Raios X (1- início da linha; 2- continuação da linha; 3- final da linha com câmara e suporte das amostras).	63
Figura 4.4. Vista interna e externa da câmara de excitação da amostra.	64
Figura 5.1. Sensibilidade relativa (S_{Ri}) experimental e ajustada para os elementos contidos na série K.	70
Figura 5.2. Sensibilidade relativa (S_{Ri}) experimental e ajustada para os elementos contidos na série L.....	71
Figura 5.3. Concentração (mg kg^{-1}) dos elementos presentes na semente de moringa.	74

Figura 5.4. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos presentes no padrão de esgoto doméstico (NIST 2781) com e sem a adição da moringa.	76
Figura 5.5. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos presentes no padrão de elementos traço em águas naturais (NIST 1640) com e sem a adição da moringa.....	78
Figura 5.6. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos presentes no efluente do Laboratório de Saneamento com e sem a adição da moringa.	80
Figura 5.7. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos presentes no efluente do Laboratório da Faculdade de Engenharia Agrícola com e sem a adição da moringa.....	82

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 3.1. Valores máximos de lançamento para parâmetros inorgânico (CONAMA 430, 2011).....	34
Tabela 3.2. Vitaminas e minerais contidos em 100 g de folhas frescas e secas na espécie Moringa.	50
Tabela 4.1 - Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do LNLS.	62
Tabela 4.2 - Características da linha D09B- XRF do LNLS.....	63
Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas durante as análises no LNLS.	64
Tabela 5.1. Influência do tempo de agitação na adsorção de Ni na semente de moringa.	65
Tabela 5.2. Influência da dosagem de semente de moringa na adsorção de níquel.	66
Tabela 5.3. Influência do pH na adsorção de níquel.	67
Tabela 5.4. Concentrações dos metais Ni, Cu e Zn determinadas por AAS no efluente bruto.	68
Tabela 5.5. Influência da dosagem de semente de moringa na adsorção de Ni, Cu e Zn no efluente bruto do LABSAN.....	68
Tabela 5.6. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos contidos nas soluções padrão da série K.	69
Tabela 5.7. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos contidos nas soluções padrão da série L.	70
Tabela 5.8. Comparação dos valores medidos e certificados ($\mu\text{g L}^{-1}$) com os correspondentes intervalos de confiança para a amostra de	

referência contendo poluentes em água potável (DWP) medidos por SR-TXRF.....	72
Tabela 5.9. Comparação dos valores medidos e certificados com os correspondentes intervalos de confiança para a amostra de referência de esgoto doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.....	73
Tabela 5.10. Comparação das concentrações determinadas neste trabalho com outros encontrados na literatura.....	74
Tabela 5.11. Concentrações dos elementos na amostra de referencia certificada de esgoto doméstico (NIST 2781) antes e depois da adição da moringa e, a eficiência de remoção.....	75
Tabela 5.12. Concentrações dos metais no padrão de elementos traços em águas naturais (NIST 1640) antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.....	77
Tabela 5.13. Concentrações dos metais no efluente do LABSAN antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.....	79
Tabela 5.14. Concentrações dos metais no efluente da FEA antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
µL	Microlitro
µm	Micrômetro
Å	Ångström
Al	Alumínio
B	Boro
BG	<i>Background</i>
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cm	Centímetros
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cps	Contagem por segundo
Cr	Cromo
Cr³⁺	Cromo trivalente
Cr⁶⁺	Cromo hexavalente
Cu	Cobre
ED-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
eV	Elétron-volt
F-	Íon flúor
Fe	Ferro

Ga	Gálio
Ge	Germânio
GeV	Giga elétron-volt
GHz	Giga hertz
Hg	Mercúrio
Hg²⁺	Mercúrio iônico bivalente
HP	Hiperpuro
Hz	Hertz
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (<i>International Atomic Energy Agency</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	Potássio
keV	Quilo eletrônvolt
kg	Quilograma
km	Quilômetro
km²	Quilômetro quadrado
L	Litro
LMD	Limite mínimo de detecção
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	Metro
m²	Metro quadrado
m³	Metro cúbico
mA	Miliampère
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
mm	Milímetros

Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mrad	Miliradianos
Na	Sódio
NaI(Tl)	Iodeto de sódio ativado com tálio
Ni	Níquel
Nm	Nanômetro
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
ppmv	Partes por milhão por volume
PR	Paraná
Si(Li)	Silício dopado com lítio
SR-XRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
US/EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
WD-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
WinQXAS	<i>Quantitative X-ray analysis system for Windows software.</i>
XRF	Fluorescência de raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)
Y	Ítrio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivo Geral.....	23
2.2. Objetivos específicos:.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. Fluorescência de Raios X.....	24
3.1.1. Excitação dos elementos.....	24
3.1.2. Dispersão dos Raios X.....	26
3.1.3. Detecção e medida dos Raios X.....	27
3.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total.....	27
3.2.1. Análise Quantitativa por TXRF.....	28
3.2.2. Fonte de Radiação Síncrotron.....	30
3.3. Geração de Efluentes.....	31
3.4. Os Metais e os Efluentes.....	33
3.5. Laboratório de Saneamento (LABSAN).....	34
3.6. Principais Metais de Interesse Toxicológico.....	35
3.6.1. Alumínio.....	35
3.6.2. Cobalto.....	36
3.6.3. Arsênio.....	37
3.6.4. Bário.....	37
3.6.5. Cádmio.....	38
3.6.6. Chumbo.....	39
3.6.7. Cobre.....	39
3.6.8. Cromo.....	40

3.6.9. Manganês.....	41
3.6.10. Mercúrio	41
3.6.11. Níquel	42
3.6.12. Zinco.....	42
3.7. Opções de Tratamento de Efluentes	43
3.8. Gerenciamento de Resíduos	44
3.8.1. Gerenciamento de resíduos de laboratório	45
3.9. O processo de Bio-Adsorção	47
3.10. Características da Moringa oleífera	48
3.11. Adsorção de Metais pela Moringa oleífera	51
4. MATERIAL E MÉTODO	53
4.1. Amostragem	53
4.2. Obtenção das sementes e armazenamento	53
4.3. Preparação e armazenamento do coagulante	53
4.4. Ajuste do pH do efluente.....	55
4.5. Teste Controle.....	55
4.6. Teste de adsorção	55
4.7. Preparação das amostras.....	56
4.8. Leituras das amostras no LABSAN	57
4.9. Preparação das amostras para leitura no LNLS	57
4.10. Testes preliminares.....	57
4.10.1. Estudo do tempo de contato.....	58
4.10.2. Estudo da dosagem da semente de moringa	58
4.10.3. Estudo da influência do pH na adsorção dos metais.....	59
4.10.4. Estudo do efeito da granulometria da semente	59
4.10.5. Preparação da amostra de semente	59
4.10.6. Análise de amostras de referência certificadas	60
4.10.7. Análise Estatística	60
4.10.8. Cálculo da eficiência.....	61
4.11. Análises no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	61

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 Testes Preliminares dos Parâmetros de Adsorção – Análise por Espectrometria de Absorção Atômica	65
5.1.1. Estudo da Influência do tempo de contato	65
5.1.2. Estudo da Influência da dosagem da semente.....	66
5.1.3. Estudo da Influência do pH na adsorção	67
5.1.4. Influência da dosagem da semente no efluente bruto (LABSAN).....	67
5.2. Resultados obtidos por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron	69
5.2.1. Cálculo da Sensibilidade Relativa	69
5.2.2. Validação da metodologia.....	72
5.2.3. Determinação de elementos presentes na semente da moringa	73
5.2.4. Padrão de esgoto doméstico NIST 2781	75
5.2.5. Eficiência de remoção de elementos traços em água	76
5.2.6. Efluente real do Laboratório de Saneamento	78
5.2.7. Efluente da Faculdade de Engenharia de Alimentos	80
6. CONCLUSÕES.....	83
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

A água é um elemento essencial para a existência da vida no planeta, são inúmeros os processos naturais que necessitam da presença da água e são raros os processos industriais que não necessitam. Toda a humanidade é extremamente dependente da água, seja biologicamente ou economicamente. A água é sem dúvida, o principal insumo da vida e da indústria.

Porém, apesar da sua importância somente por volta de 1840 é que se iniciou uma preocupação com esse insumo. Isso após se relacionar a qualidade da água com a qualidade de vida quando houve referências de que as epidemias de febre tifóide e de cólera em Londres estavam relacionadas com águas de má qualidade. Estudos do médico John Snow sobre epidemias anteriores, como a epidemia de cólera de 1854 na mesma cidade, que levou ao óbito mais de 600 pessoas em menos de uma semana, foram decisivos para finalmente demonstrar a veiculação de doenças pela água. O estudo culminou com a segunda publicação do livro desse autor, *On the Mode of Communication of Cholera*, no qual são relatadas evidências da relação entre a contaminação da água com a transmissão da doença e que é considerado o primeiro tratado de Epidemiologia (CEBALLOS, 2009).

Sendo considerada como o solvente universal, a água é responsável pela veiculação de diversos nutrientes necessários para a manutenção da vida, sendo também um dos principais veículos de transmissão de doenças (veiculação hídrica de patógenos). A água também pode veicular elementos químicos tóxicos para os seres vivos.

A contaminação de águas por metais (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à sua toxicidade em relação ao meio aquático e à vida humana (TOREM, 2003).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco, para a realização de funções vitais no organismo. Porém, níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais, como mercúrio, chumbo

e cádmio, não possuem nenhuma função dentro dos organismos e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos (CAMPOS, 2009).

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, umas mais e outras menos, dependendo da dose e da forma química. Assim sendo, a maior preocupação com estes elementos está relacionada à sua bioacumulação pela flora e fauna aquáticas que acaba por atingir o homem, produzindo efeitos subletais e letais, decorrentes de disfunções metabólicas (CAMPOS, 2009).

Os metais sob a forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, etc. e, raramente, como metais em sua forma elementar (TOREM, 2003).

A principal fonte de contaminação de metais em águas advém do despejo da indústria e com a crescente preocupação em se manter uma boa qualidade da água foram desenvolvidas diversas técnicas de tratamentos.

O tratamento clássico de efluentes, contendo metais pesados gerados pelas indústrias, envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser realizada, por exemplo, através da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que ocorra a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas são pouco eficientes e custosas para o tratamento de grandes volumes de efluentes contendo metais em baixas concentrações (NERBITT *apud* TOREM, 2003).

Hoje em dia a preocupação com a qualidade das águas já é pauta de grande relevância a nível mundial seja por consciência, por força das leis ou por real necessidade, as atividades humanas estão cada vez mais dedicadas para a preservação da qualidade das águas.

Apesar dessa necessidade eminente e toda dedicação, o cenário ainda é preocupante e demandam trabalhos que se comprometam em aperfeiçoar processos

existentes, promover novos processos, desenvolver novos insumos para tratamentos, mais acessíveis e eficientes.

Com esse intuito surge o presente trabalho, a fim de apresentar uma alternativa de tratamento para efluentes considerados perigosos que contenham elementos potencialmente tóxicos.

A natureza oferece todos os recursos essenciais para a vida, diversos engenheiros, arquitetos, químicos se inspiram em fenômenos e padrões naturais para desenvolver tecnologias, a exemplo disso é o engenheiro Eiji Nakatsu que observando as proporções anatômicas do bico do pássaro Martin-pescador, desenvolveu um bico de trem bala aperfeiçoado e conseguiu reduzir em 30% a resistência do ar, proporcionando mais velocidade e menos consumo de energia, consequentemente menor custos para a companhia (GREEN BIZ, 2014).

Com esse espírito de investigar coisas simples da natureza foi realizado esse trabalho de avaliação da adsorção de metais pela semente da *Moringa oleífera*. A *Moringa oleífera* possui diversas utilidades e qualidades nutricionais, medicinais, paisagísticas, comerciais e também sua semente pode ser utilizada como coagulante para remoção de turbidez da água, devido a essa característica de coagulante natural, supõe-se que o pó da semente possua grande potencial de uso como bioadsorvente de metais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de metais por adsorção pelo pó de sementes da *Moringa oleífera* empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

2.2. Objetivos específicos:

- a) analisar através da espectroscopia de absorção atômica, quais são os parâmetros ótimos de adsorção de metais pela semente.
- b) avaliar a aplicação destes parâmetros em uma amostra real.
- c) empregar a técnica de SR-TXRF para avaliar quantitativamente e qualitativamente as concentrações dos metais de interesse toxicológico presentes em amostras dos efluentes gerados em laboratórios de ensino e pesquisa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fluorescência de Raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica de análise elementar com ampla aplicação em ciência e indústria. A XRF é baseada no princípio de que átomos individuais quando excitados por uma fonte de energia externa, emitem fótons de raios X, de energia ou comprimento de onda, característicos. A contagem do número de fótons de cada energia emitido pela amostra permite identificar e quantificar os elementos presentes.

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica multielementar, qualitativa, ou seja, é capaz de detectar e quantificar os elementos presentes em uma amostra. De modo resumido, a técnica consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios X e, detecção dos raios X emitidos. (CANTERAS, 2010 e GERALDO, 2011).

A intensidade dos fótons está relacionada com a concentração dos elementos na amostra (JENKINS, 1988 e NASCIMENTO, 1999)

3.1.1. Excitação dos elementos

A excitação dos elementos consiste no fornecimento de energia para o elétron, para que haja a emissão de raios X característicos, essa energia deve ser maior do que a energia de ligação atômica. Como já citado, esse fornecimento de energia acarreta em uma vacância na camada K, a figura 3.1 ilustra esse fenômeno.

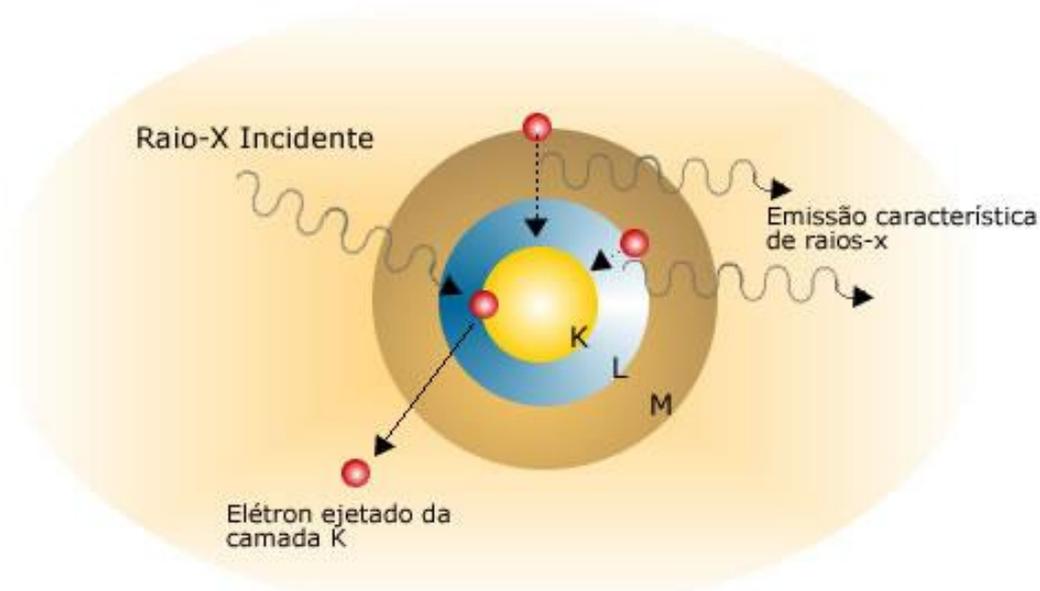


Figura 3.1. Esquema demonstrativo do fenômeno de excitação de elétrons e emissão de raios X (FAZZA, 2007).

A forma de excitação mais comum usada em equipamentos comerciais são os tubos de raios X. Porém existem outras fontes de excitação menos comuns como os radioisótopos emissores de radiação gama (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{153}Gd , e outros), fontes de elétrons, onde a amostra é o ânodo do tubo, e as fontes de radiação síncrotron, que produzem feixes de raios X muito intensos, coerentes e monocromáticos (JENKINS, 2000).

A radiação síncrotron é uma fonte ideal para a análise de alta precisão por fluorescência de raios X para materiais heterogêneos e complexos, devido ao seu pequeno tamanho, baixa divergência, alto fluxo de fótons, e a natureza linearmente polarizada. A análise por SR-XRF está se tornando uma técnica analítica avançada e essencial na área de ciências ambientais, aplicações médicas, nas aplicações da conservação do patrimônio, arqueológico e cultural, química forense, aplicações industriais e ciências da terra (IIDA, 2013).

3.1.2. Dispersão dos Raios X

No caso do método de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), ocorre uma seleção dos raios X característicos por um cristal difrator. Segundo a lei de Bragg da difração, é possível calcular o comprimento de onda selecionado ou difratado. Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector. (NASCIMENTO, 1999 e CANTERAS, 2010)

No caso da Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (ED-XRF), os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X (FARIA, 2007). A figura 4.2 (a) apresenta o esquema simplificado da fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) e na figura 4.2 (b) a fluorescência de raios X por dispersão de energia.

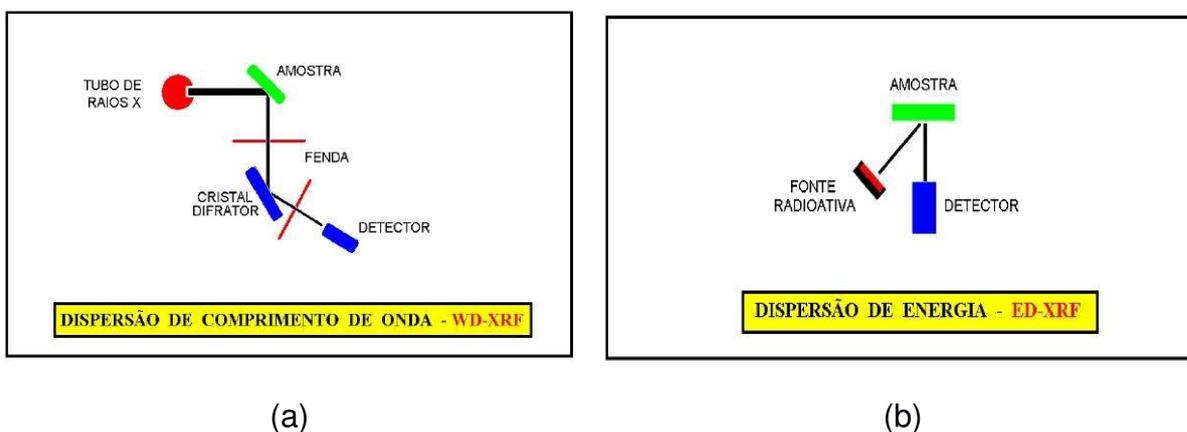


Figura 3.2. Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda (a) e por energia (b) (NASCIMENTO, 1999).

3.1.3. Detecção e medida dos Raios X

Na Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva o detector mais usado é o semicondutor de silício ativado com lítio Si(Li) ou o Germânio hiperpuro (HPGe), com alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X.

Já na dispersão por comprimento de onda, é necessário um cristal analisador que separa os diversos comprimentos de onda gerados (também característicos dos elementos excitados). Dessa forma, o detector não precisa ter uma alta resolução como na dispersão por energia.

O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), enquanto que o de cristal cintilador NaI(Tl) é utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF) é uma variante da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF), que vem recebendo grande atenção últimos anos devido suas aplicações na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas, é utilizada em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, em análises de águas superficiais e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de produtos de alta pureza. A técnica oferece limites de detecção muito mais baixos do que os padrões de lançamento de poluentes, ou seja, é uma técnica com grande sensibilidade e precisão (NASCIMENTO, 1999 e SIMABUCO, 2002).

As amostras sólidas também podem ser analisadas por essa técnica, mas antes é necessário realizar a digestão química e diluição apropriada, analogicamente aos métodos de preparação de amostras a serem analisadas em

fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP/ AES) e a espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP/MS) (NASCIMENTO, 1999).

Consiste, basicamente, na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter a reflexão total dos raios X. A amostra é colocada bem próxima ao detector (cerca de 5 mm), isso faz com que o tempo de resposta seja baixo, tornando o sistema sensível, sendo capaz de detectar concentrações na faixa de picogramas (JENKINS, 1988).

No intuito de diminuir o espalhamento e a excitação dos elementos presentes no material refletor, a técnica de TXRF busca um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido havendo, conseqüentemente, a menor interação possível entre radiação incidente e o material refletor (BELMONTE, 2005 apud CANTERAS, 2010).

3.2.1. Análise Quantitativa por TXRF

Devido à fina camada formada no suporte pela deposição da amostra e a alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência do efeito de absorção (diminuição da intensidade fluorescente) e reforço (intensificação da intensidade fluorescente) na TXRF, e conseqüentemente, a correção para o efeito matriz não é necessária.

A análise quantitativa se baseia na equação que relaciona a intensidade fluorescente da linha característica (K_{α} ou L_{α}) do elemento com a concentração do elemento na amostra como mostra a equação 3.1.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.1)$$

Onde:

I_i = intensidade fluorescente do elemento i (contagens por segundo = cps);

S_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps mL μg^{-1});

C_i = concentração do elemento i ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Na análise TXRF geralmente adiciona-se um padrão interno nas amostras a fim de minimizar efeitos como: instabilidade do sistema, flutuações no gerador de raios X, na corrente do anel (radiação síncrotron), na emissão de raios X pelo anodo, perturbações no sistema de detecção dos raios X, variações nos refletores e erros operacionais, como a pipetagem e o posicionamento das amostras (NASCIMENTO FILHO, 1999 *apud* FARIA, 2012).

Os elementos indicados para serem adicionados como padrões internos são aqueles ausentes na matriz ou presentes em baixas concentrações. Os elementos mais utilizados como padrão interno são o germânio (Ge), o gálio (Ga), o cobalto (Co) e o trio (Y).

A relação entre a intensidade do elemento (I_i) e a intensidade do padrão interno (I_p)  dada pela equao 3.2.

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{S_i}{S_p} \cdot \frac{C_i}{C_p} \quad (3.2)$$

Onde:

I_p = intensidade fluorescente do padrão interno (contagens por segundo = cps);

S_p = sensibilidade elementar do sistema para do padrão interno (cps mL μg^{-1});

C_p = concentração do padrão interno ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

Rearranjando a equao acima temos:

$$\frac{I_i}{I_p} \cdot C_p = \frac{S_i}{S_p} \cdot C_i \quad (3.3)$$

Considerando:

$$R_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot C_p \quad \text{e} \quad S_{Ri} = \frac{S_i}{S_p} \quad (3.4)$$

Onde:

R_i = contagem relativa para o elemento i (cps);

S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i (adimensional).

Temos:

$$R_i = S_{Ri} \cdot C_i \quad (3.5)$$

Ao construir um gráfico relacionando R_i com C_i , o coeficiente angular da reta formada representa a sensibilidade relativa do elemento i (S_{Ri}). A concentração do elemento i , pode ser calculada utilizando-se a equação 3.6.

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_{Ri}} \quad (3.6)$$

A partir de soluções multielementares contendo elementos em concentrações conhecidas determina-se a sensibilidade relativa experimentalmente. Em seguida ajustam-se os valores experimentais da sensibilidade relativa em função do número atômico para então calcular a concentração nas amostras desconhecidas.

3.2.2. Fonte de Radiação Síncrotron

Uma fonte de excitação deve ser estável, eficiente e suficientemente energética para poder excitar os elementos de interesse. A radiação síncrotron é gerada em um anel de armazenamento, por onde orbita um feixe de elétrons com aceleração (energia cinética) da ordem de milhões de eletrovolts entre pólos de um ímã através de várias estruturas de campo magnético. A órbita é definida por ímãs defletores que a fecham e produzem um espectro contínuo. A Figura 3.3 mostra um esquema representativo de um anel de armazenamento de luz síncrotron.

Produzidos em canhões com um sistema de alta voltagem, os elétrons são lançados em um acelerador linear, acelerados na velocidade próxima à da luz no anel injetor e inseridos no anel de armazenamento. Nesse anel, os elétrons perdem energia ao formarem a radiação síncrotron depois de serem desviados pelo campo eletromagnético dos dipolos. Para repor a energia, os elétrons recebem uma alta frequência eletromagnética nas cavidades de radiofrequência. A luz síncrotron é captada nas linhas de luz e utilizada nas estações de trabalho (OLIVEIRA, 2010).

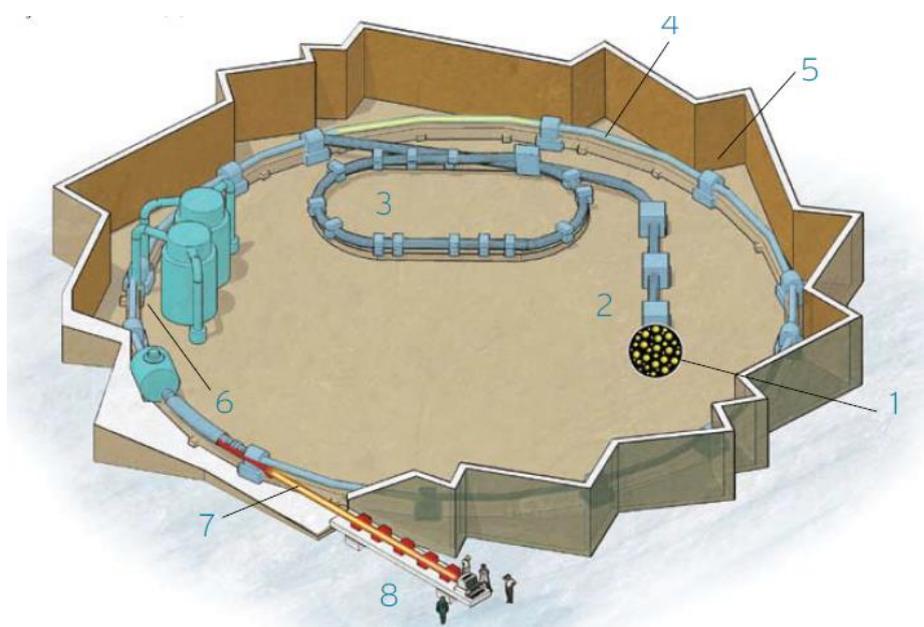


Figura 3.3 - Componentes de um anel de armazenamento de elétrons (1. Gerador de elétrons; 2. Acelerador Linear; 3. Booster; 4. Anel de Armazenamento; 5. Dipolos; 6. Cavidades de Radiofrequência; 7. Linha de Luz; 8. Estação Experimental). Fonte: OLIVEIRA, 2010.

3.3. Geração de Efluentes

O desenvolvimento tecnológico acelerado, durante todo o século XX, trouxe significativos benefícios ao homem como maior conforto e qualidade de vida

de maneira geral, mas também gerou degradações ecológicas e problemas sociais e econômicos globais (BRAUM, 2008).

A poluição emitida por processos industriais é uma das causas das degradações no ambiente. Qualquer poluição gerada sejam na forma sólida, emissão de gases ou efluentes necessitam de atenção objetivando a redução da geração e o controle da toxicidade.

Os efluentes industriais possuem diferentes características entre si, sua tipologia depende dos insumos utilizados em cada processo, resultando em um cenário complexo para o controle ambiental. Diante desse cenário e com a necessidade eminente de se conhecer, otimizar processos já existentes, tratar e controlar esses diferentes tipos de poluição, são necessárias pesquisas e preparação de técnicos aptos para esse trabalho.

Rejeitos podem ser considerados, subprodutos de algum processo, que não possuem serventia no processo onde foram gerados, ou seja, produtos que não possuem nenhum tipo de aproveitamento e que, a princípio, não geram recursos financeiros. Com leis que obrigam o gerador a assumir a responsabilidade pelo tratamento e destinação final pelo resíduo gerado (responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos¹), os resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos), a geração de resíduos torna-se também uma etapa do processo produtivo que pode gerar prejuízos financeiros, já que o gerenciamento adequado exige recursos humanos, tecnologia e espaço físico. Esse é um dos aspectos que faz com que a redução da geração de resíduos seja cada vez mais interessante do ponto de vista do capital. Ou seja, se o gerador for responsabilizado pelo resíduo gerado, o mesmo terá prejuízos caso não providencie a solução adequada, isso se torna um incentivo do ponto de vista financeiro para a realização de práticas de produção mais limpa.

1

Conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, dos consumidores e dos titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, para minimizar o volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como para reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos (BRASIL, 2010).

3.4. Os Metais e os Efluentes

O conceito que define o que são metais pesados ainda é incerto, diversos autores procuram descrever os metais pesados utilizando critérios variados.

Hawkes (1997) observou que, além da elevada massa específica, existiam outras propriedades importantes para a sua definição: a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos.

Duffus (2002) constatou que, nas últimas décadas, o conceito metal pesado tem sido usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações e potencial toxicidade e ecotoxicidade. Concluiu também que não há relação entre o peso específico de elementos com seu potencial toxicológico. Porém muitos dos metais que possuem elevado peso específico são tóxicos (Pb por exemplo), isso fez com que o termo metal pesado se tornasse relacionado a toxicidade, mas vale ressaltar que diversos elementos que não possuem elevado peso atômico também demonstram potencial toxicológico.

Não só os metais possuem importância quando se fala de efluentes, a remoção de outros elementos, também é de grande importância para o saneamento ambiental. Porém, o foco do presente trabalho são os metais potencialmente tóxicos. O acelerado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas e o notável aumento no consumo de toda sorte de recursos naturais tem provocado graves problemas ambientais. Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que são elementos tóxicos e poluentes não-biodegradáveis liberados no meio ambiente como resultado, principalmente, de atividades industriais, de mineração e também atividades agrícolas (PINO, 2011).

A tabela 3.1 mostra os valores máximos dos parâmetros inorgânicos permitidos para o lançamento de efluentes no corpo receptor estabelecido na resolução CONAMA 430 (2011), incluindo os elementos potencialmente tóxicos mais preocupantes do ponto de vista ambiental.

Tabela 3.1. Valores máximos de lançamento para parâmetros inorgânico (CONAMA 430, 2011).

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

3.5. Laboratório de Saneamento (LABSAN)

O LABSAN está localizado na Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e tem como objetivo dar apoio à pesquisa e ao ensino, através do desenvolvimento de análises

químicas, físicas e biológicas de águas de abastecimento, águas residuárias, efluentes industriais e resíduos sólidos e participação em prestação de serviços à comunidade (FEC, 2014).

O LABSAN realiza diversas análises de interesse para o Saneamento Ambiental, como leituras de valores de DBO, DQO, análises de metais por adsorção atômica, turbidez, coliformes fecais, condutividade, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, cor, dureza, ácidos orgânicos voláteis, fósforo, amônia, NTK, nitrito, nitrato, óleos e graxas, cloro, cloretos, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, sólidos totais.

Sendo um local onde se realizam atividades que envolvem insumos químicos, o LABSAN geram efluentes, e assim sendo, frente ao papel importante que as universidades desempenham na nossa sociedade, frente à importância ambiental que estes resíduos podem apresentar, e por uma questão de coerência de postura, faz todo o sentido que as universidades implantarem programas de gestão de resíduos mantendo a coerência do trabalho realizado no próprio laboratório (JARDIM, 1998).

Alguns laboratórios da UNICAMP fazem a gestão dos resíduos gerados como, por exemplo, o LABSAN da FEC.

3.6. Principais Metais de Interesse Toxicológico

A seguir apresentados um breve resumo com as características e toxicidade de alguns elementos de interesse.

3.6.1. Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre. Ocorre naturalmente no ambiente como silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado

com outros elementos, como sódio e flúor, e como complexos com matéria orgânica. Os sais de alumínio são empregados como coagulantes no tratamento da água para reduzir matéria orgânica, cor, turbidez e microrganismos.

Estudos epidemiológicos sugerem uma possível associação entre Mal de Alzheimer e alumínio na água, como um fator de risco para o desenvolvimento ou aceleração da doença.

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o alumínio no Grupo 1 (cancerígeno para o ser humano) (CETESB, 2012) .

3.6.2. Cobalto

É um elemento metálico relativamente raro, mas que ocorre na natureza associado a outros minérios, como prata, chumbo e cobre.

As fontes antropogênicas incluem queima de combustíveis fósseis, uso de biossólidos e fertilizantes fosfatados, mineração e fundição de minérios contendo cobalto e processos industriais que utilizam compostos de cobalto. O cobalto liberado para a atmosfera é depositado no solo e água superficial por deposição seca e úmida. No solo, o metal geralmente apresenta baixa mobilidade e forte adsorção, porém a adsorção aumenta em solos ácidos. A exposição aguda a altos níveis de cobalto no ar resulta em efeitos respiratórios, como diminuição da função ventilatória, congestão, edema e hemorragia dos pulmões.

O cobalto é um nutriente essencial em pequenas quantidades para mamíferos, incluindo o ser humano, e a forma essencial é a cobalamina, um componente da vitamina B12 usada no tratamento de anemia, porém estudos com animais mostraram que o cobalto causou câncer quando colocado diretamente no músculo ou sob a pele. A IARC classifica o cobalto e seus compostos no Grupo 2B – possíveis cancerígenos para o ser humano (CETESB, 2012).

3.6.3. Arsênio

Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*², Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), o Arsênio é classificado como a substância de maior periculosidade dentre 855 substâncias listadas em “SUMMARY DATA FOR 2013 PRIORITY LIST OF HAZARDOUS SUBSTANCES”.

É um subproduto do beneficiamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto e ouro. É aplicado industrialmente na produção de ligas não-ferrosas, semicondutores, diodos de emissão de luz, lasers, circuitos integrados, células solares. O ácido arsênico e o trióxido de arsênio são usados como descolorante, clareador e dispersante de bolhas de ar na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias (CETESB, 2012).

A exposição não ocupacional ao arsênio ocorre principalmente por ingestão de alimentos e água. A exposição crônica ao arsênio por ingestão de água potável está relacionada com aumento do risco para câncer de pele, pulmão, bexiga e rins, bem como outras alterações dérmicas (CETESB, 2012).

3.6.4. Bário

A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico que é usado na fabricação de plásticos, vidros, cerâmicas, produtos eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha. O sulfato de bário é usado na clínica médica como contraste em radiografias.

Emissões antropogênicas de bário podem ocorrer a partir da mineração, refino e tratamento de minérios de bário e da fabricação de produtos de bário, pela queima de combustíveis fósseis. A contaminação de corpos hídricos pode ocorrer

2

Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças - com sede em Atlanta, Geórgia, é uma agência federal de saúde pública do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA. ATSDR serve o público, usando o melhor da ciência, realiza ações de saúde pública rápidas, e fornece informações confiáveis de saúde para prevenir riscos e doenças relacionadas a substâncias tóxicas nocivas. (ATSDR, 2014)

durante a purificação do minério barita e o subsequente descarte dos efluentes. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento (CETESB, 2012).

3.6.5. Cádmi

O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado. O sulfeto de cádmio como pigmentos em plásticos e os compostos de cádmio na fabricação de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares.

As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição final de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e outros produtos onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. O Cd se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Carnes, peixes, ovos e laticínios contêm relativamente pouco cádmio, porém órgãos internos, especialmente fígado e rins, podem conter concentrações mais elevadas. Em geral os produtos vegetais contêm mais cádmio que os produtos de origem animal.

O hábito de fumar aumenta a exposição ao cádmio já que as folhas de tabaco acumulam altas quantidades do metal. Estima-se que fumantes estão expostos a 1,7 µg de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma.

A IARC classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1) (CETESB, 2012).

3.6.6. Chumbo

O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente de soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e em vários tipos de ligas. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha. Os sais de chumbo formam a base de tintas e pigmentos.

Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos.

O chumbo (Pb) é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias.

A IARC classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta (CETESB, 2012).

3.6.7. Cobre

O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza. Trata-se, no seu estado puro, de um metal maleável com ampla aplicação na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos para água quente, e para a produção de ligas e chapas metálicas. Os compostos de cobre são usados na agricultura, no tratamento da água para controle de algas (sulfato de cobre pentahidratado), na preservação de madeira, couro e tecido e como aditivo em alimentos.

O cobre é um elemento essencial aos organismos vivos em pequenas quantidades, porém a ingestão de água contendo altas concentrações do metal pode produzir náusea, vômito, dor abdominal e diarreia. Crianças são mais sensíveis

aos efeitos da exposição ao cobre. A exposição prolongada a concentrações elevadas do metal em alimentos ou água pode causar dano ao fígado de crianças (CETESB, 2012).

3.6.8. Cromo

A forma metálica não é encontrada naturalmente, mas obtida após o processamento industrial do minério de cromo. O cromo é usado principalmente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, pois confere resistência à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Os compostos de cromo possuem diversos usos industriais, como tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservante de madeira e galvanoplastia.

As principais formas de emissão são industriais, como produção da liga ferrocromo, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% do metal está disponível na forma hexavalente. Ele é derivado da oxidação industrial do cromo obtido da mineração e possivelmente da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel.

A exposição ocupacional ocorre por inalação de ar contaminado com partículas de poeira contendo as formas tri e hexavalente, principalmente em atividades de mineração, soldagem, galvanização e fabricação de cimento. O cromo, especialmente na forma de cromato, tem significativa responsabilidade em causar dermatites de contato em trabalhadores.

Por ser corrosivo, pode causar ulcerações crônicas na pele e perfurações no septo nasal. A ingestão acidental de altas doses de compostos de cromo hexavalente pode causar falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina.

A toxicidade do cromo depende de seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI) mais tóxico que o cromo (III).

Os compostos de cromo hexavalente são classificados como cancerígenos pela IARC (CETESB, 2012).

3.6.9. Manganês

O minério de manganês (inorgânico) é usado na fabricação de ligas metálicas, especialmente aços, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil, e como fertilizante. O permanganato de potássio é usado como oxidante, branqueador e no tratamento de doenças da pele. As formas orgânicas são usadas em fungicidas e inibidores de fumaça, entre outros usos.

O manganês é um nutriente essencial em pequenas quantidades para muitos organismos vivos, incluindo o ser humano, principalmente em processos reprodutivos, manutenção da estrutura óssea e funcionamento do sistema nervoso.

Trabalhadores expostos cronicamente a aerossóis e poeiras contendo altas concentrações do metal apresentaram tosse, náusea, cefaléia, fadiga, perda do apetite, insônia e inflamação nos pulmões que podem levar a pneumonia química. A exposição a níveis muito elevados pode resultar em efeitos neurológicos e neuropsiquiátricos, como alucinações, instabilidade emocional, fraqueza, distúrbios de comportamento e da fala, que culminam em uma doença, semelhante ao Mal de Parkinson, denominada manganismo (CETESB, 2012).

3.6.10. Mercúrio

O mercúrio metálico é um líquido a temperatura ambiente usado em termômetro, amálgama odontológico, lâmpada fluorescente, interruptor elétrico, mineração e em alguns processos industriais. Os compostos inorgânicos de mercúrio são formados quando o mercúrio combina-se com outros elementos, como enxofre e oxigênio, formando compostos ou sais, e podem ocorrer naturalmente no

ambiente. São usados em alguns processos industriais e na produção de outras substâncias químicas.

No caso do mercúrio orgânico, a principal via de exposição humana é o consumo de pescados (e mamíferos marinhos) contaminados por metilmercúrio (MeHg). O MeHg, que é a forma mais tóxica do mercúrio, bioacumula nos animais, havendo biomagnificação na cadeia alimentar (CETESB, 2012).

3.6.11. Níquel

O níquel é utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável, por ser um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, álcalis e sais, na galvanoplastia do cromo para conferir adesão do cromo ao ferro e como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Também é usado na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias.

Efeitos graves, como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais, foram observados em trabalhadores de refinarias e indústrias de processamento de níquel. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico e ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1) (CETESB, 2012).

3.6.12. Zinco

O zinco e seus compostos têm muitos usos na indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. É usado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço. Os principais compostos de zinco são os óxidos (ZnO), utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha e

tintas; o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco; e o cloreto de zinco usado para preservar madeiras e em pilhas secas e tintas. Outros compostos são empregados na indústria farmacêutica para fabricação de bloqueadores solares, desodorantes, preparações para tratamento de micoses, acne e xampu anticaspa.

A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, dano ao pâncreas e diminuição do colesterol HDL (CETESB, 2012).

3.7. Opções de Tratamento de Efluentes

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados: a precipitação química, a evaporação, a troca iônica (colunas ou resinas), as tecnologias com membrana (ultrafiltração e osmose inversa) e os processos de sorção (adsorção em carvão ativado, bioadsorção).

Em complementação ao processo de precipitação, podem ser empregados os processos de filtração com membranas e os de sorção. Entretanto, pelo fato do processo de filtração com membranas apresentar elevado custo para a maioria das empresas, os processos de sorção têm recebido maior atenção nos últimos tempos, principalmente no que diz respeito à busca de materiais alternativos (zeólitas, turfa, alguns resíduos industriais e biomassas diversas) de custo reduzido e capazes de remover metais pesados em baixas concentrações em meios aquosos (KLEINUBING, 2009).

A capacidade de adsorção de vários adsorventes de baixo custo é objeto de estudo de diversos trabalhos, os bioadsorventes são obtidos de fontes renováveis, apresentando um custo relativamente baixo e seletividade para adsorver íons metálicos (VIEIRA, 2008).

Comparando com os métodos convencionais usados para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais, o processo de bioadsorção oferece

vantagens no seu baixo custo operacional, minimização do volume de lodo químico gerado e alta eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos. Essas vantagens têm servido como um dos principais incentivos para o desenvolvimento de processos de biossorção em larga escala aplicados ao tratamento de efluentes contendo metais pesados (KRATOCHVIL, 1998).

A água consumida pelo ser humano deve obedecer a critérios de qualidade definidos pelas normas vigentes. A obediência a esses critérios determina que a seleção da tecnologia de tratamento a ser adotada considere, além da qualidade da água a ser tratada, a própria característica da comunidade a ser beneficiada, se é uma pequena comunidade, uma comunidade prevalentemente rural ou se possui muitas plantas industriais instaladas na região, cada tipo de assentamento humano, seja rural, urbano ou se a água for destinada para a indústria, exigirá características específicas da qualidade da água. Em muitos países em desenvolvimento, não há disponibilidade de recursos financeiros para construir estações de tratamento sofisticadas, exigindo dos pesquisadores que difundam as tecnologias apropriadas, visando convertê-las em projetos realistas, econômicos e confiáveis (DI BERNARDO, 1999).

3.8. Gerenciamento de Resíduos

É no gerenciamento de resíduos que se define diretrizes tecnológicas e estratégias para atender aos objetivos de prevenção, redução, segregação, reutilização, acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final de resíduos e poluentes (CASTILHOS, 2003 e SANTOS, 2004) .

O gerenciamento de resíduos deve ser planejado sob um olhar sistêmico de todo o processo produtivo, pois é necessário avaliar quais são as etapas críticas de geração e quais tipos de resíduos são gerados em cada etapa. Sob esse olhar, é possível, verificar se existem alternativas que diminuam a poluição gerada no processo como um todo, como por exemplo, substituição de insumos, otimização da produção, separação na fonte, mudança de tecnologia e treinamento da mão de

obra. São prioridades as diretrizes voltadas para a redução da geração de resíduos, posteriormente se considera a reutilização, o tratamento e por ultimo a destinação final adequada.

Os benefícios da minimização da geração de resíduos incluem a redução dos gastos com tratamento, custos relativos à responsabilidade legal, a melhoria das condições de trabalho e segurança (trabalhadores expostos a menores quantidades de materiais tóxicos), a melhoria da imagem pública da corporação e o cumprimento da legislação relativa à prevenção da poluição (BACKUS apud MICARONI, 2002).

3.8.1. Gerenciamento de resíduos de laboratório

No atual cenário onde vários segmentos da sociedade vêm cada vez mais se preocupando com a questão ambiental, as universidades não podem mais sustentar esta medida cômoda de simplesmente ignorar sua posição de geradora de resíduos, mesmo porque esta atitude fere frontalmente papel que a própria universidade desempenha quando avalia (e geralmente acusa) o impacto causado por outras unidades de geradoras de resíduo fora dos seus limites físicos (JARDIM, 1998) .

Da mesma maneira em que uma indústria fabrica seus produtos com insumos, equipamentos e mão de obra, um laboratório de ensino e pesquisa, possui sua produção, nesse caso o produto gerado é o conhecimento. Como qualquer outro processo de produção, testes, experimentos, digestões, análises geram resíduos.

Diante da necessidade de se administrar os resíduos gerados dentro da universidade foram criados o grupo gestor de resíduos da UNICAMP (GGR) com o objetivo primordial de definir normas e procedimentos no âmbito da universidade, de maneira a garantir que as pesquisas aqui desenvolvidas, não venham a degradar o meio ambiente através da emissão indevida de resíduos poluentes (COORDENADORIA GERAL DA UNICAMP, 2014).

Segundo a ABNT 10004 (2004) os resíduos perigosos são assim classificados de acordo com os níveis de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade.

E grande parte dos resíduos gerados em laboratório é classificada como sendo perigosa segundo esses critérios.

A Figura 3.4 ilustra através de um fluxograma as ações voltadas para o gerenciamento de resíduos de laboratório.

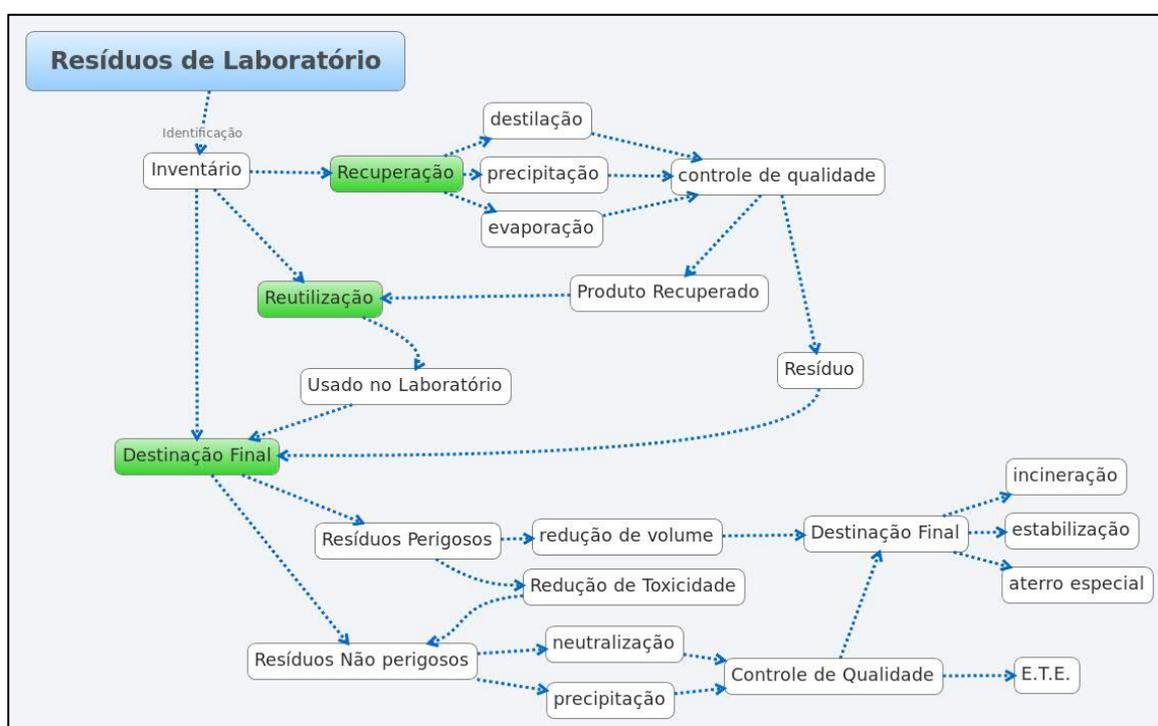


Figura 3.4. Fluxograma da Gestão dos Resíduos Químicos e laboratoriais adaptado de EcoFEUP (Universidade do Porto, 2014).

Nos laboratórios de ensino e pesquisa o volume de efluentes perigosos gerado é menor do que aquele gerado em uma indústria, mas, por outro lado, as características dos resíduos são muito variadas e mudam ao longo do tempo em função dos diferentes tipos de pesquisas.

O gerenciamento de resíduos é um conjunto de diretrizes para atender as necessidades referentes à adequação ambiental, social e da legislação.

Segundo Santos (2011) as etapas da gestão de resíduos praticadas em laboratórios de ensino e pesquisa são: minimização; segregação; acondicionamento; identificação; reuso e reciclagem; armazenamento; coleta e transporte; tratamento; e disposição final;

A bio-adsorção dos resíduos pela semente da moringa proposta neste trabalho contribui para a redução de volume do resíduo, e caso os resíduos sejam encaminhados para a incineração, o tratamento com o pó da semente também iria aumentar o potencial de combustão, já que os metais a serem tratados estariam contidos no pó da semente (em estado sólido).

3.9. O processo de Bio-Adsorção

O fenômeno da adsorção consiste na transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido usado como adsorvente. A operação de adsorção é complexa, pois envolve problemas difusionais, termodinâmicos e cinéticos em uma interface fluido/sólido. Como a bio-adsorção é uma reação físico/química entre íons metálicos carregados positivamente ou negativamente, grupos aniônicos ou catiônicos da superfície celular respectivamente, espera-se que a captação metálica pelo bio-adsorvente seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tais como pH e temperatura, que afetam a especificação do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do bio-adsorvente sejam específicos a certos metais (GASPAR, 2003).

Segundo Volesky (1998) a bio-adsorção consiste em uma remoção passiva baseada na composição química da célula, dada pelo emprego de biomassa morta.

A bio-adsorção de metais não se baseia em um único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de

acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento (Volesky e Holan, 1995).

Além de serem obtidos de uma forma mais natural (com menos processos químicos e industriais) os bio-adsorventes são também, recursos naturais renováveis, ou seja, quando geridos adequadamente a oferta poderá sempre ser maior do que a demanda.

A bioadsorção é um processo alternativo aos métodos convencionais e tem como principal vantagem a utilização de um material de baixo custo para tratamento de soluções aquosas com baixas concentrações. Entretanto, as diferentes interações no fenômeno de bioadsorção são ainda pouco conhecidas. Diferentes mecanismos físicos, químicos e biológicos podem estar associados, como a adsorção, a precipitação, a complexação e os fenômenos de transporte. Pode ser influenciada por diferentes fatores experimentais como pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura e diferentes íons metálicos na solução (VIEIRA, 2008).

Alguns métodos de adsorção usando adsorventes inorgânicos apresentam resultados satisfatórios, porém, algumas das substâncias utilizadas nestes métodos podem apresentar toxicidade. Por outro lado, bio-adsorventes são biodegradáveis e não afetam o nosso corpo e pode não ser nocivo à saúde (ALAGUMUTHU , 2012).

3.10. Características da Moringa oleífera

Moringa oleífera, conhecida popularmente por Moringa, é uma árvore nativa no norte da Índia e hoje é encontrada por todo o trópico. Seu crescimento é rápido podendo chegar a mais de 12 metros. Seu tronco é cinza e grosso, se parece com cortiça. Suas folhas caem entre dezembro e janeiro e recomeçam a crescer de fevereiro a março. Produz uma flor de coloração creme a partir de 8 meses de idade,

a florada começa em Janeiro e vai até Março. O fruto amadurece de abril a junho, são vagens de 30 a 50 cm contendo sementes pretas e aladas (HDRA, 2002).

O óleo da semente da Moringa é também um “*Ben oil*” (óleo com grande quantidade de ácido beénico), é usado em saladas, lubrificação de máquinas delicadas e também para perfumes e cosméticos para cabelos (TSAKNIS, 1999 apud FAHEY, 2005).

A moringa é também fonte de nutrientes e vitaminas, sendo largamente utilizada como complementação nutricional em diversos países subdesenvolvidos. Como demonstrado na Tabela 3.2 a Moringa possui um alto valor nutricional, superando alguns alimentos famosos por suas concentrações em seus respectivos minerais e vitaminas, como por exemplo, possui 10 vezes mais vitamina A em relação a cenoura, 12 vezes mais vitamina C em relação a laranja, 17 vezes mais Cálcio que o leite, 15 vezes mais Potássio que a banana, 25 vezes mais Ferro que o espinafre e 9 vezes mais proteína que o iogurte (BEY, 2010).

Todas as partes da moringa são consumíveis e possuem um largo uso pelos humanos. De acordo com FUGLIE, 2001 apud FAHEY, 2005, os múltiplos usos da moringa incluem: produção de biomassa, alimentação animal (folhas e massa das sementes), biogás (folhas), agente de limpeza doméstico (folhas maceradas), tintura azul (madeira), cerca viva, fertilizante (massa das sementes), nutrição foliar (suco natural das folhas), adubação verde (folhas), resina (tronco), suas flores são poliníferas, toda ela é medicinal, ornamental, biopesticida, a madeira pode ser usada para produção de papel, fibra para feitiço de cordas (casca), a casca e a resina contém tanino.

Além de suas diversas aplicações já citadas a moringa é também utilizada em tratamentos de água como coagulantes naturais e bioadsorventes.

Tabela 3.2. Vitaminas e minerais contidos em 100 g de folhas frescas e secas na espécie Moringa.

	Folhas frescas/verdes	Folhas secas
Vitamina A	6,78 mg de caroteno	18.9 mg de beta-caroteno
B1	0,06 mg	2,64 mg
B2	0,05 mg	20,05 mg
B3	0,8 mg	8,2 mg
Vitamina C	220 mg	17,3 mg
Cálcio	440 mg	2,003 mg
Calorias	92 cal	205 cal
Carboidratos	12,5 g	38,2 g
Cobre	0,07 mg	0,57 mg
Gorduras Totais	1,70 g	2,3 g
Fibras	0,90 g	19,2 g
Ferro	0,85 mg	28,2 mg
Magnésio	42 mg	368 mg
Fósforo	70 mg	204 mg
Potássio	259 mg	1,324 mg
Proteínas	6,70 g	27,1g
Zinco	0,16 mg	3,29 mg

Fonte: Bey, 2010.

A adoção de coagulantes naturais apresenta um grande potencial como alternativa aos sais metálicos, principalmente em pequenas comunidades devido ao baixo custo que os coagulantes naturais podem apresentar se comparado com produtos químicos. A propriedade coagulante/floculante das sementes de Moringa está relacionada à presença de proteínas catiônicas hidrossolúveis (ARANTES, 2010).

3.11. Adsorção de Metais pela Moringa oleífera

Os resultados apresentados por RAJ *et al* (2010) indicam que o pó da semente de moringa possui um considerável potencial de remoção de metais quando usado como bioadsorvente.

Os estudos foram realizados por batelada testando as dosagens de biomassa (2,0; 4,0; 6,0 g), tempo de contato (10 – 60 min), volume da solução de teste (100 – 300 ml), concentração do metal (10 – 100 mg L⁻¹), tamanho da partícula (105 µm) e pH (4,5 – 8,5). As soluções usadas como teste foram preparadas a partir de uma solução padrão do metal Ni (II) (Sulfato de Níquel). Após o ajuste do pH foi adicionado a Moringa e submetida a agitação magnética (RAJ, 2010). Após certo tempo a amostra foi filtrada (filtro de papel 2,5 µm) e o líquido filtrado foi analisado por espectrômetro de absorção atômica de chama (RAJ, 2010).

Os melhores resultados de adsorção obtidos por RAJ (2010) foram nas condições de dosagem de semente de 20 g L⁻¹, concentração de Níquel (II) de 25 mg L⁻¹, tempo de contato de 40 minutos e pH 6,5. Com esses parâmetros foi atingida uma eficiência de remoção de 75,64% de Níquel (II).

Mendes e Coelho (2007) realizaram um estudo da aplicação da moringa para avaliar a capacidade de adsorção de prata e manganês. Os resultados obtidos mostraram a remoção de 82% na concentração de prata utilizando 125 mg de sementes de moringa e de 58% na concentração de manganês utilizando 100 mg de sementes de moringa.

A remoção de arsênio (As) em água de abastecimento pelo pó obtido a partir das folhas da moringa foi estudada por ALAGUMUTHU (2012). Foi obtida uma adsorção de 75% de As mantendo uma concentração de 25 ppb e 1 grama de dosagem a pH neutro. Neste estudo foi observado que uma solução de 2,5% NaOH poderia eluir 75% do arsênico adsorvido na *Moringa oleífera*.

Sharma *et al.* (2005) atingiram uma eficiência de 81,0% na remoção de Cádmio com a utilização da semente de moringa com uma dosagem de 40 g L⁻¹.

Marques et al. (2012) obtiveram resultados de até 90% de remoção do metal Ni com pesquisas realizadas com a moringa, com dosagem da semente de 20 g L⁻¹.

Almeida (2010) constatou remoção dos BTEX, benzeno (74,92 %), tolueno (85,18 %), etilbenzeno (86,53 %), p-xileno (88,05 %) e o-xileno (87,3 %) por adsorção dada pela semente da Moringa.

Diante das dificuldades que são apresentadas no atual cenário ambiental de intensificação de poluição atmosférica, como aterro sanitário prestes a serem exauridos, qualidade da água comprometida e consumo desenfreado dos recursos naturais, pode-se dizer que, toda ação que contribua para a recuperação e preservação ambiental é um ganho para a sociedade como um todo.

Desta forma as possíveis aplicações da Moringa *oleífera* como agente coagulante e adsorvente, é de grande interesse para países como o Brasil (países em desenvolvimento) que possui um vasto território para sua produção.

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1. Amostragem

Os efluentes estudados foram coletados no LABSAN e no Laboratório de Gerenciamento de Resíduos na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA – UNICAMP).

Os efluentes foram coletados em frascos plásticos e armazenados em geladeira (< 5°C) como recomendado para minimizar possíveis interferências dadas pelos poros das vidrarias.

As amostras de resíduos coletadas tinham um pH muito baixo devido provavelmente as elevadas concentrações de ácidos empregadas pelos laboratórios (pH<1).

4.2. Obtenção das sementes e armazenamento

As sementes da *Moringa oleífera* foram obtidas diretamente com um produtor rural, Sítio Campo Alegre localizado no estado da Bahia. Segundo informado pelo produtor as sementes tinham sido colhidas a 3 meses.

As sementes colocadas em sacos plásticos e armazenadas em geladeira (< 5° C).

4.3. Preparação e armazenamento do coagulante

As sementes da *Moringa oleífera* possuem três asas ou alas, que são

mecanismos para a propagação e são mostradas na figura 4.1.



Figura 4.1. Semente alada da *Moringa oleifera*. Fonte: "<http://moringaoleifera.com.br/>"moringaoleifera.com.br, 2013).

As sementes foram secas em estufa durante 24h a uma temperatura de 40°C.

A parte utilizada para os testes de adsorção foi o interior das sementes, para isso é necessário descascar as sementes. Isso foi feito com um auxílio de um martelo de borracha. Após o descasque, as sementes foram secas em estufa durante 24h a uma temperatura de 40°C, em seguida as sementes foram maceradas em um cadinho de porcelana, o pó obtido foi peneirado, em peneira de plástico simples com abertura de aproximadamente 0,6 mm, para se obter um pó homogêneo. Assim está pronto o bioadsorvente a ser usado.

O pó preparado foi armazenado em frascos plásticos mantidos sobre refrigeração. Foi evitado o uso de quaisquer equipamentos metálicos, para assim minimizar possíveis interferências nos resultados.

4.4. Ajuste do pH do efluente

O ajuste do pH foi realizado utilizando Hidróxido de Sódio (NaOH) e/ou Ácido Nítrico (HNO₃).

Devido ao fato dos efluentes reais se encontrarem com valores de pH extremamente baixos, a quantidade necessária de hidróxido de sódio (NaOH) para elevar o pH era muito elevada, promovendo alterações nas características do efluente. Para contornar isto, quando necessário o efluente foi diluído, com água desmineralizada e deionizada (Mili-Q) minimizando assim a quantidade de NaOH e/ou HNO₃ usada para o ajuste do pH.

4.5. Teste Controle

Com o intuito de comprovar que a remoção dos metais se dava realmente pela atuação da moringa e não por influência de possíveis bactérias ou por precipitação química, os testes iniciais foram realizados com uma solução padrão de Ni de 2 mg.L⁻¹. Duas soluções foram submetidas à agitação simultaneamente, uma contendo o pó da semente de Moringa e outra não continha o pó da semente de moringa, e em seguida estas misturas foram filtradas também simultaneamente.

Também foram realizados testes usando apenas água deionizada com a semente, para avaliar se a semente dissociava e/ou liberava algum metal na água.

4.6. Teste de adsorção

O teste de adsorção consistiu em adicionar o pó de semente da moringa

ao efluente a ser analisado.

Em um béquer de 500 mL foi colocada a amostra e em seguida foi adicionado o pó da semente, mantendo a agitação magnética. As alíquotas coletadas foram filtradas em filtros de celulose (Millipore ®) com diâmetro de poros de 0,45 µm. Após as filtrações as amostras foram armazenadas em frascos plásticos aos quais foram adicionadas ácido nítrico concentrado, com a finalidade de se reduzir o pH para valores iguais ou menores que 2,0, afim de preservação para posterior análise.

4.7. Preparação das amostras

As amostras de moringa foram digeridas utilizando o método da *Environmental Protection Agency* (EPA) 3010A – Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy (USEPA, 1992). Esse método de digestão é indicado para a determinação de metais totais em amostras aquosas.

De modo resumido a digestão consiste em tomar um volume de 25 mL de amostra, que são colocadas em um bloco digestor e aí estas permaneceram aquecidas até a redução do volume para 3 mL. A adição do ácido nítrico é repetida durante a digestão, até o aspecto da amostra não variar. Ao final é adicionado ácido clorídrico para dissolver eventuais precipitados.

Depois da retirada as amostras do bloco digestor, as mesmas tiveram o volume completado para 25 mL com água deionizada e desmineralizada (Milli-Q), e em seguida foram filtradas em membrana de éster de celulose com diâmetro de poros de 0,45 µm.

Juntamente com as amostras foi preparado um branco analítico, contendo apenas os reagentes com o objetivo de minimizar possíveis interferências analíticas dadas por contaminantes.

4.8. Leituras das amostras no LABSAN

As amostras utilizadas nos testes preliminares com a solução padrão de Ni, Cu e Zn foram analisadas por espectrometria de absorção atômica, no Laboratório de Saneamento da FEC/UNICAMP.

4.9. Preparação das amostras para leitura no LNLS

Para as medidas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) após a digestão foi tomada uma alíquota de 1 mL de cada amostra os quais foram colocados em tubos de *ependorf*. Em seguida foram adicionados 100 μL de uma solução de Ga (10 mg L^{-1}). Após a homogeneização foram pipetados 5 μL dessa mistura nas placas de lucite. Em seguida as amostras foram secas com o auxílio de uma lâmpada de infravermelho. Todas as amostras foram preparadas em triplicata. Brancos analíticos e amostras de referência certificadas também foram preparados de forma idêntica às amostras.

4.10. Testes preliminares

Para otimizar a adsorção dos metais alguns parâmetros devem ser avaliados. Os parâmetros avaliados foram: o tempo de adsorção, dosagem da semente e pH. Todas as amostras preparadas para os testes foram preparadas em triplicata.

4.10.1. Estudo do tempo de contato

Para a obtenção do tempo de contato ideal para a adsorção foi preparada uma solução de níquel com concentração de 10 mg L^{-1} .

O pH da solução foi ajustado para $6,0 (\pm 0,1)$ e foi então adicionada a esta solução uma quantidade de 10 g L^{-1} de semente da moringa. O tempo de agitação foi variado de 0 a 45 minutos com retiradas de uma amostra a cada 15 minutos.

Nesse teste foi utilizado o pH 6 pois segundo a literatura (RAJ, 2010) nessa faixa de pH ocorreria uma boa adsorção.

4.10.2. Estudo da dosagem da semente de moringa

Para a obtenção da dosagem de moringa que proporcionasse a melhor adsorção foi preparada uma solução de Ni com concentração de 10 mg L^{-1} , pH ajustado para 6,5 e tempo de contato de 20 minutos, com variações nas dosagens da semente de: 6, 10, 16 e 20 g L^{-1} .

O efluente real gerado no LABSAN contendo diversos metais também foi submetido ao mesmo procedimento.

Após a adsorção pelo pó da semente da Moringa, as soluções contendo o Ni foram analisadas por espectrometria de absorção atômica e por esta razão empregamos uma solução com concentração de 10 mg L^{-1} baseando-se no limite de detecção do equipamento.

4.10.3. Estudo da influência do pH na adsorção dos metais

Depois de avaliado o tempo de contato e a dosagem do adsorvente, usando uma solução de Ni com concentração de 10 mg L^{-1} , foi verificado a influência do pH na adsorção dos metais.

Os pH estudados foram 2,75; 4,0; 6,0 e 7,0. Os testes preliminares serviram de balizamento para a escolha dos parâmetros a serem usados para testar a adsorção em outros efluentes.

4.10.4. Estudo do efeito da granulometria da semente

Como já mencionado o pó obtido pela maceração da semente da Moringa foi peneirado em uma peneira de plástico com abertura aproximada de 0,6 mm.

Para conhecer com mais precisão quais eram as características granulométricas desse pó foi realizado um ensaio de granulometria “SOLO – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - NBR 7181/84” (ABNT, 1984).

4.10.5. Preparação da amostra de semente

A semente *in natura* foi digerida pelo método EPA 3050B - *Acid digestion of sediments, sludges, and soils* (USEPA, 1996) e preparada para as leituras por SR-TXRF.

O método consistiu em pesar aproximadamente 1 g de amostra de semente, ao qual se adicionou 10 mL de HNO_3 1:1 (volume), em seguida aqueceu-se até $95 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo o refluxo por 15 minutos e então retirou-se a amostra do aquecimento. Após a amostra atingir a temperatura ambiente foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado, aqueceu-se novamente a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ mantendo o refluxo por

30 minutos e retirou-se a amostra do aquecimento. Após a amostra atingir temperatura ambiente, foi adicionado 2 mL de água deionizada e desmineralizada, 10 mL de H₂O₂ (30% em volume) e aquecido a 95 °C mantendo o refluxo por 2 horas. Finalmente o material resultante foi filtrado em membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro e então, completado o volume final para 100 mL.

4.10.6. Análise de amostras de referência certificadas

Após a realização dos testes preliminares foram analisadas as seguintes amostras de referência certificadas: ICP *multi-element standard solution*; NIST 2781 *Domestic sludge – Metals* e NIST 1640 - *Trace Elements in Natural Water*.

O objetivo de empregar estas soluções foi de comparar os resultados obtidos com os valores certificados fornecidos.

4.10.7. Análise Estatística

Para verificar se a diferença entre os resultados são significantes ou não foi aplicado o teste “T Student”. Para a aplicação do teste foi utilizado o programa “Microsoft Excel”.

Aplicou-se os testes nos resultados obtidos para a solução padrão de níquel e no estudo dos parâmetros de tempo de contato, dosagem de semente e pH. Foi utilizado o teste bicaudal, com intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 0,05. Quando o número obtido pelo resultado (valor de “p”) é maior do que o nível de significância (0,05) pode se aceitar a hipótese nula, ou seja, podem-se considerar irrelevantes as diferenças das médias das matrizes.

4.10.8. Cálculo da eficiência

A eficiência de remoção dos metais pela semente da moringa foi calculada pela seguinte equação:

$$E = (A - B) \cdot \frac{100}{A} \quad (6.1)$$

Onde:

E = Eficiência de adsorção (%);

A = concentração inicial do metal no efluente (mg L^{-1});

B = concentração final do metal no efluente (mg L^{-1});

4.11. Análises no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

As análises quantitativas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas. A Figura 4.2 mostra uma vista superior do laboratório LNLS com o anel de armazenamento no centro enquanto a Tabela 4.1 exibe as características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X (D09B-XRF).



Figura 4.2. Vista superior do laboratório LNLS com o anel de armazenamento ao centro.

Tabela 4.1 - Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do LNLS.

Energia do elétron no anel de armazenamento	1,37 GeV (corrente de 250 mA)
Campo magnético do dipolo D09B	1,67 T
Anel de armazenamento de elétrons	93,2 m de perímetro e 29,7 m de diâmetro
Acelerador linear de elétrons	18 m
Energia crítica do fóton	2,08 keV (energia máxima 20 keV)
Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento	3,2 MHz
Fluxo de fótons a 8 keV em uma área de 20 mm ²	4,2x10 ⁹ fótons s ⁻¹
Feixe	Policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV com alto grau de polarização
Cristal	Monocromador de silício (111)
Detectores semicondutores	Si (Li), com resolução de 165 eV a 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV a 5,9 keV;
Posicionamento da amostra	Sistema semiautomático, com movimento tridimensional

Fonte: Adaptado de SOUZA, 2013.

Na figura 4.3 é mostrada a linha de luz de fluorescência de raios X e a Tabela 4.2 apresenta as características da mesma estação.



Figura 4.3. Linha de Fluorescência de Raios X (1- início da linha; 2- continuação da linha; 3- final da linha com câmara e suporte das amostras).

Tabela 4.2 - Características da linha D09B- XRF do LNLS.

Componentes	Características
Fonte	Ímã defletor D09B (15°)
Modo de operação	Feixe branco ou monocromático
Monocromador	<i>Channel-Cut</i> Si(111) <i>Channel-Cut</i> Si(220) <i>One-multilayer</i> (perto da amostra)
Óptica	Monocapilar cônico fino (micro feixe)
Alcance de energia	5 keV a 24 keV
Resolução ($\Delta E/E$)	Si(111): $3,57 \times 10^{-4}$ Si(220): $6,67 \times 10^{-5}$
Fluxo de fótons	4×10^9 fótons s^{-1} a 8 keV e 102 mA
Tamanho da fonte	FWHMx = 0,73 mm FWHMy=0,17 mm

Fonte: CPNEM, 2014.

A Figura 4.4 mostra uma vista interna e externa da câmara de excitação da linha de Fluorescência de Raios X do LNLS.

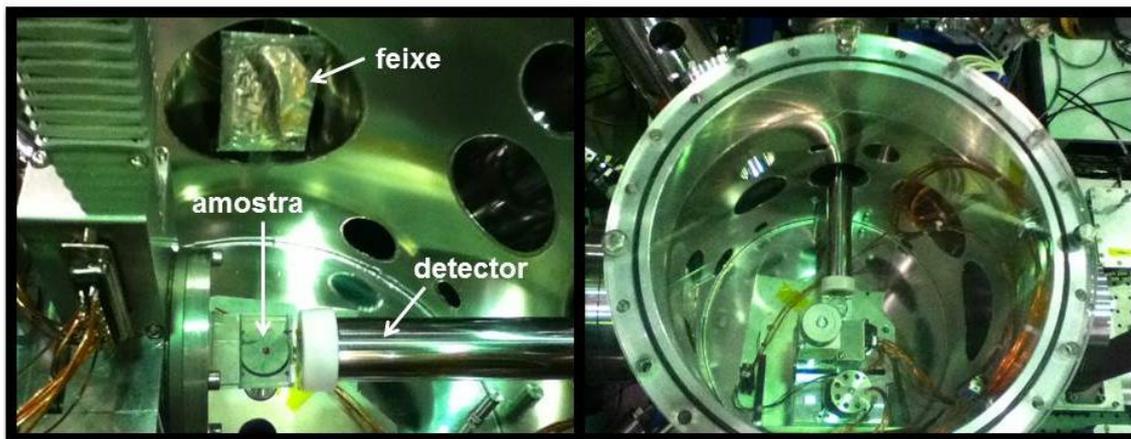


Figura 4.4. Vista interna e externa da câmara de excitação da amostra.

Utilizando um tempo de leitura de 100 segundos para cada amostra, as análises foram realizadas na condição de reflexão total, sendo o detector acoplado a um modulo amplificador e placa analisadora de pulsos multicanal, inserida dentro de um microcomputador. A Tabela 4.3 apresenta as condições experimentais utilizadas.

Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas durante as análises no LNLS.

Condições Experimentais	
Feixe	branco
Colimador	2,0 mm (Ta)
Geometria	TXRF horizontal
Distância entre a Amostra e o Detector	~ 12 mm
Detector	Ge hiperpuro
Resolução do detector	150 eV @ Mn-K alfa
Altura do detector	0,1 mm
Largura do detector	4-5 mm
Ângulo de incidência	1,0 mrad
Janela	polímero 0,4 μ m

Para o ajuste dos espectros e a obtenção das intensidades fluorescentes foi empregado o programa *WinQXAS* (*Quantitative X-ray Analysis System for Windows*), desenvolvido pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency – IAEA*) (LFNATEC, 2014).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Testes Preliminares dos Parâmetros de Adsorção – Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

A seguir serão apresentados os resultados dos testes de tempo de contato, pH e dosagem da semente de moringa determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

5.1.1. Estudo da Influência do tempo de contato

Para avaliar o tempo de contato ideal para a adsorção pela semente da moringa foi preparada uma solução de Ni com concentração de 10 mg L^{-1} .

A tabela 5.1 apresenta a média das triplicatas dos resultados obtidos para tempos variando de 0 a 45 minutos.

Tabela 5.1. Influência do tempo de agitação na adsorção de Ni na semente de moringa.

Tempo (minutos)	Ni (mg L^{-1})
0	10
15	$6,27 \pm 0,25$
20	$5,77 \pm 0,29$
30	$5,33 \pm 0,06$
45	$5,23 \pm 0,21$

Os tempos de contato que apresentaram maior capacidade de adsorção foram os de 30 e 45 minutos.

Foi aplicado aos resultados obtidos o teste t Student, com a finalidade de se verificar se a diferença entre os resultados são significantes ou insignificantes. Para a aplicação do teste t foi utilizado o programa Microsoft Excel.

O teste t foi aplicado aos resultados obtidos para a solução padrão de níquel. E os parâmetros avaliados foram tempo de contato, dosagem de semente e pH. Foi utilizado o teste bicaudal, com intervalo de confiança de 95% ao nível de significância de 0,05. Quando o valor obtido (p) é maior do que o nível de significância (0,05) pode-se aceitar a hipótese nula, ou seja, podemos considerar irrelevantes as diferenças das médias das matrizes.

Foram comparados os tempos de contato de 20 e 30 minutos, o valor de “p” obtido foi de 0,14, portanto a diferença dos resultados entre os tempos de contato foram desconsideradas, com isso optou-se em utilizar o menor tempo de contato de 20 minutos.

5.1.2. Estudo da Influência da dosagem da semente

Para se avaliar qual a dosagem de semente para uma melhor adsorção foi preparada uma solução de Ni conforme descrito no item 4.10.2.

A tabela 5.2 apresenta os resultados da dosagem de semente da moringa realizados em triplicata.

Tabela 5.2. Influência da dosagem de semente de moringa na adsorção de níquel.

Dosagem (g L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)
0	10
6	7,3 ± 0,12
10	6,9 ± 0,10
16	6,6 ± 0,10
20	7,3 ± 0,31

Após a aplicação do Teste t para as dosagens de 10 e 16 g L⁻¹, o valor p obtido foi de 0,12 e, portanto é aceita a hipótese nula, ou seja, a diferença entre estas duas as dosagens é insignificante e, neste caso, adotou-se a menor dosagem da semente de Moringa, ou seja, 10 g L⁻¹.

5.1.3. Estudo da Influência do pH na adsorção

A tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos para os diferentes pHs empregados.

Tabela 5.3. Influência do pH na adsorção de níquel.

pH	Concentração de Ni (mg L ⁻¹)
2,75	8,83 ± 0,15
4,0	6,10 ± 0,46
6,0	5,63 ± 0,65
7,0	5,57 ± 0,85

Também foi feito o teste t de *Student* para a comparação dos valores de pH. Foram comparados os resultados obtidos para os pHs de 4 e 6, e o valor de “p” obtido foi de 0,06 (bem próximo ao número de significância) estatisticamente pode se considerar que as diferenças entre os resultados são irrelevantes, porém optou-se pelo pH 6, pois segundo a literatura o pH 7 (neutro) poderia propiciar a precipitação química, o que poderia interferir na avaliação da ação da Moringa.

5.1.4. Influência da dosagem da semente no efluente bruto (LABSAN)

Para avaliar de maneira preliminar a adsorção multielementar pelo pó da semente da Moringa, foram realizados testes com o efluente real do LABSAN, variando a dosagem da semente.

A tabela 5.4 apresenta as concentrações iniciais de Ni, Cu e Zn determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica no efluente bruto.

Tabela 5.4. Concentrações dos metais Ni, Cu e Zn determinadas por AAS no efluente bruto.

Efluente LABSAN	Ni (mg L⁻¹)	Cu (mg L⁻¹)	Zn (mg L⁻¹)
Efluente bruto	0,92	20	3,9

Com o pH ajustado para 6,5 e tempo de agitação de 20 minutos foram avaliadas as dosagens de semente de 6, 10, 16 e 20 g L⁻¹. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Influência da dosagem de semente de moringa na adsorção de Ni, Cu e Zn no efluente bruto do LABSAN.

Dosagem	Concentração (mg L⁻¹)		
	Ni	Cu	Zn
6 g L ⁻¹	0,80	6,0	0,58
10 g L ⁻¹	0,68	5,8	0,54
16 g L ⁻¹	0,72	6,6	0,56
20 g L ⁻¹	0,66	6,2	0,70

Observando os resultados para o elemento Ni podemos observar que a dosagem de 20 g L⁻¹ foi a que apresentou melhor resultado, porém a diferença em relação a dosagem de 10 g L⁻¹ é quase insignificante, então para a adoção da

dosagem, avaliou-se em conjunto os melhores resultados de remoção para os três metais, e a dosagem que apresentou a maior eficiência de remoção foi a de 10 g L⁻¹.

5.2. Resultados obtidos por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron

5.2.1. Cálculo da Sensibilidade Relativa

As Tabelas 5.6 e 5.7 mostram as concentrações conhecidas de cada elemento contido nas soluções-padrão, para séries K e L, respectivamente, empregados para o cálculo da sensibilidade relativa. Utilizando a equação 3.5, foram obtidas as sensibilidades relativas do sistema para os elementos contidos nas soluções-padrão.

Tabela 5.6. Concentração (mg L⁻¹) dos elementos contidos nas soluções padrão da série K.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)				
	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
Al	106,20	200,61	225,68	277,76	300,91
Si	107,49	203,03	228,41	281,12	304,55
K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
Fe	5,34	10,08	15,12	20,94	25,20
Ni	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
Zn	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
Ga	9,09	9,09	9,09	9,09	9,09

Tabela 5.7. Concentração (mg L^{-1}) dos elementos contidos nas soluções padrão da série L.

Elemento	Concentração (mg L^{-1})				
	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
Mo	16,23	32,86	47,02	63,42	75,76
Ba	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
Sm	5,41	10,95	15,67	21,14	25,25
Lu	5,37	10,87	15,55	20,97	25,05
Pt	5,25	10,62	15,20	20,51	24,49
Pb	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
Ga	9,09	9,09	9,09	9,09	9,09

As curvas das sensibilidades relativas para as séries K e L estão apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

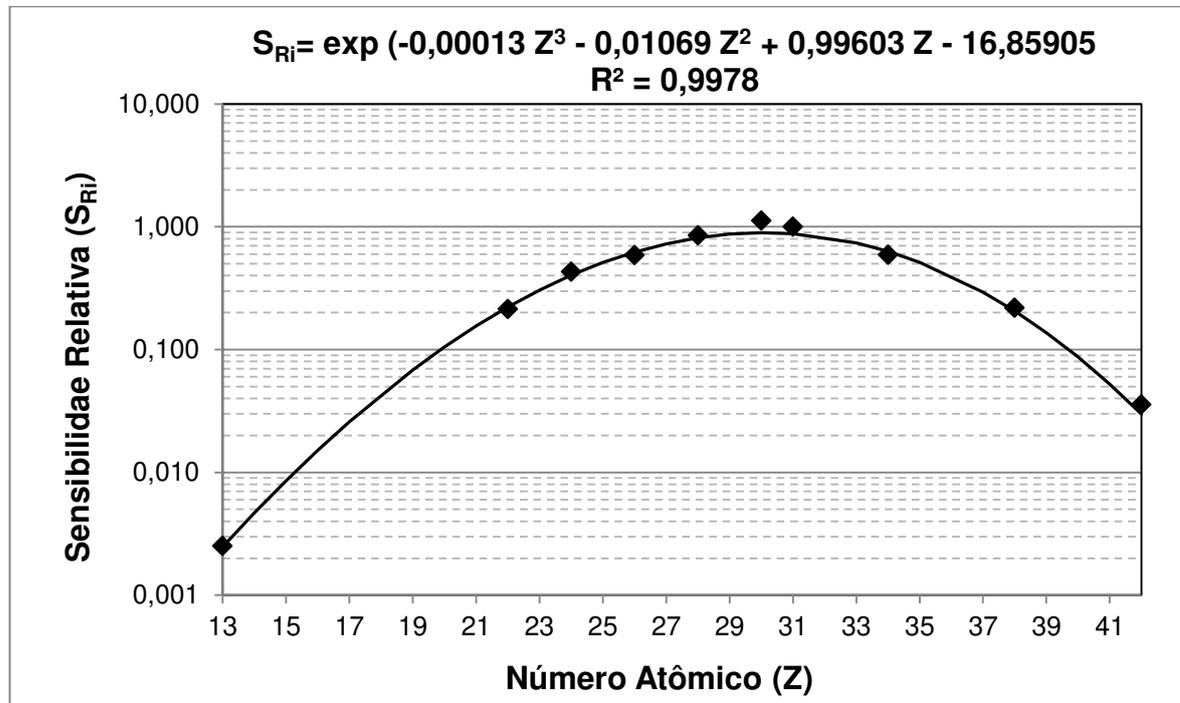


Figura 5.1. Sensibilidade relativa (S_{Ri}) experimental e ajustada para os elementos contidos na série K.

Após a obtenção dos pontos experimentais foi realizado um ajuste na curva da sensibilidade relativa em função do número atômico dos elementos, permitindo determinar, pela equação da curva ajustada, as sensibilidades relativas dos elementos para os quais não se têm padrões disponíveis.

Utilizando a equação (3.5), foi realizado o cálculo da contagem relativa para cada elemento (R_i), que relaciona as intensidades fluorescentes dos elementos com a intensidade fluorescente e concentração do padrão interno (gálio). Por fim, a concentração de cada elemento (C_i) foi calculada utilizando a equação (3.6) que relaciona a contagem relativa para cada elemento (R_i) e sua sensibilidade relativa (S_{Ri}).

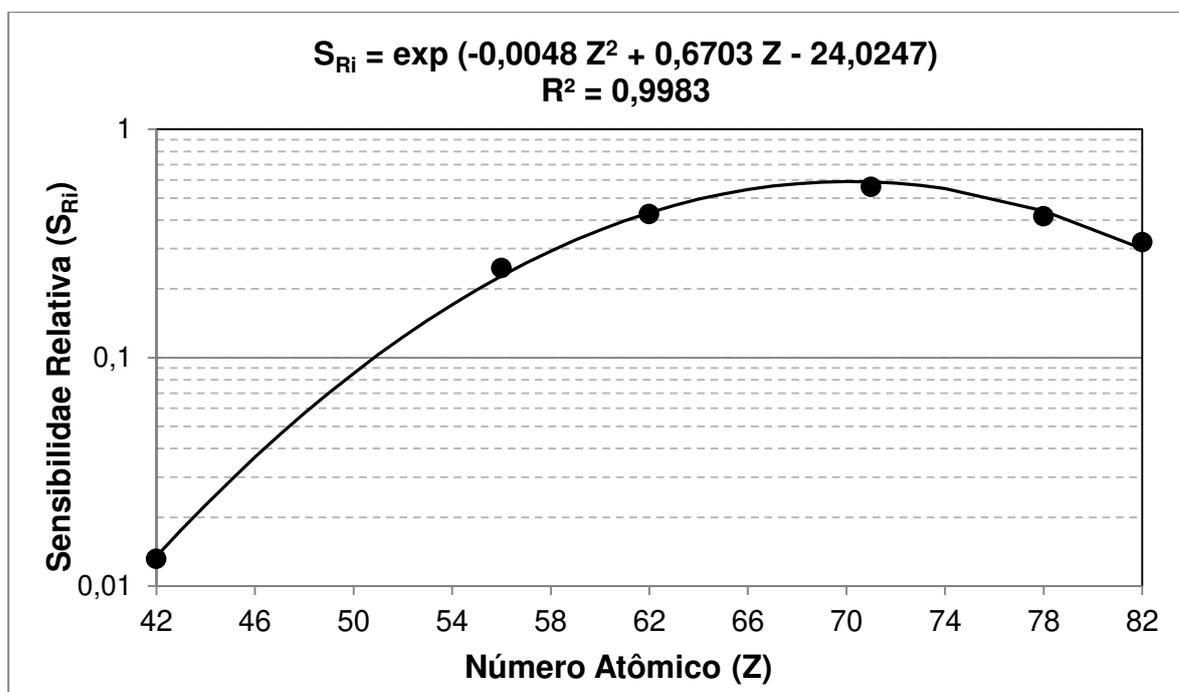


Figura 5.2. Sensibilidade relativa (S_{Ri}) experimental e ajustada para os elementos contidos na série L.

5.2.2. Validação da metodologia

Para validar a calibração do sistema de SR-TXRF, verificando-se a veracidade das curvas das sensibilidades relativas para as séries K e L, foram analisadas duas amostras de referência certificadas, uma de lodo de esgoto doméstico (NIST 2781) e outra contendo elementos poluentes em água potável (*Drinking Water Pollutants*).

As amostras foram preparadas em triplicata e cada triplicata foi medida 5 vezes totalizando 15 leituras. O intervalo de confiança foi calculado ao nível de confiança de 95% ($\alpha = 0.05$). Os resultados obtidos foram comparados com os valores certificados e são apresentados nas tabelas 5.8 (DWP) e 5.9 (NIST2781).

Tabela 5.8. Comparação dos valores medidos e certificados ($\mu\text{g L}^{-1}$) com os correspondentes intervalos de confiança para a amostra de referência contendo poluentes em água potável (DWP) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valores medidos	Valores Certificados	Erro Relativo (%)
Cr	10,00±0,61	10±0,05	0,03
As	10,38±0,17	10±0,05	3,68
Se	4,90±0,04	5±0,025	-2,02
Ba	102,89±3,85	101±0,505	1,83
Pb	9,65±0,63	10±0,05	-3,68

Tabela 5.9. Comparação dos valores medidos e certificados com os correspondentes intervalos de confiança para a amostra de referência de esgoto doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valores medidos	Valores Certificados	Erro Relativo (%)
Al*	1.31 ± 0.098 %	1.60 ± 0.1%	18
P*	2.08 ± 0.11 %	2.42 ± 0.09 %	14
Cr*	173 ± 9 mg kg ⁻¹	202 ± 9 mg kg ⁻¹	14
Mn	796 ± 39 mg kg ⁻¹	745 ± 33 mg kg ⁻¹	-7
Fe*	3.08 ± 0.11 %	2.80 ± 0.1 %	-10
Cu	679 ± 14.3 mg kg ⁻¹	627.4 ± 13.5 mg kg ⁻¹	-8
Zn	1287 ± 23 mg kg ⁻¹	1273 ± 53 mg kg ⁻¹	-1
Se	18 ± 0.97 mg kg ⁻¹	16 ± 1.6 mg kg ⁻¹	-11

* valores não certificados

Os valores não certificados apresentados na tabela 5.9 indicam que são valores apenas de referência e, portanto não devem ser usados para certificar a metodologia.

Os resultados obtidos concordam com as concentrações certificadas, indicando um bom ajuste das curvas de sensibilidade e a adequação da metodologia empregada.

5.2.3. Determinação de elementos presentes na semente da moringa

Para a determinação dos elementos presentes na semente de moringa, foi tomado uma massa de 1 grama de semente, a qual foi submetida a digestão em meio ácido (método 3050B). Os resultados são apresentados na Figura 5.3 enquanto que na tabela 5.10 os resultados obtidos neste trabalho são comparados a outros trabalhos encontrados na literatura.

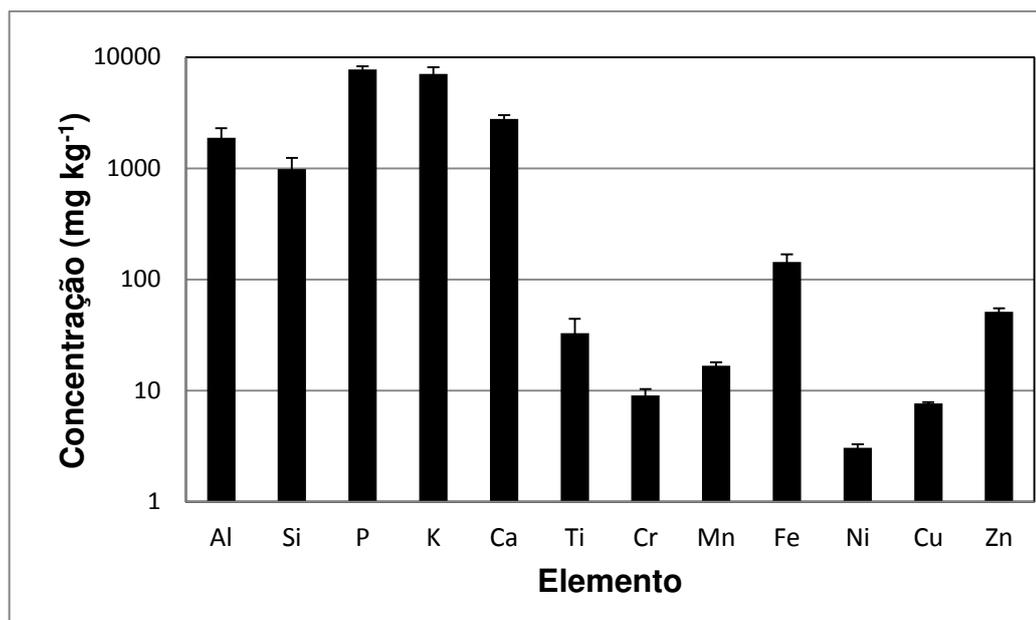


Figura 5.3. Concentração (mg kg⁻¹) dos elementos presentes na semente de moringa.

Tabela 5.10. Comparação das concentrações determinadas neste trabalho com outros encontrados na literatura.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	Este trabalho	Santana (2010)
Al	1885±465	4*
Si	987±288	7*
P	7773±584	11900
K	7089±1153	
Ca	2788±253	9370
Ti	32,9±12,6	--
Cr	9,0±1,4	--
Mn	16,7±1,5	4*
Fe	143,4±28,3	830
Ni	3,1±0,3	20*
Cu	7,6±0,3	3*
Zn	51,0±4,4	21*

*determinado por extração com solvente

5.2.4. Padrão de esgoto doméstico NIST 2781

Na tabela 5.11 são apresentados os resultados obtidos para a amostra de referencia certificada de esgoto doméstico (NIST 2781), antes da adição de 10 g L⁻¹ da semente de Moringa e após 20 minutos de tempo de agitação, assim como a eficiência da remoção.

Tabela 5.11. Concentrações dos elementos na amostra de referencia certificada de esgoto doméstico (NIST 2781) antes e depois da adição da moringa e, a eficiência de remoção.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)		Eficiência (%)
	Sem moringa	Com moringa	
Al	11938±1623	9540±1206	20
Si	4226±604	3473±200	18
P	18879±2137	nd	-
S	13853±1171	5120±729	63
Ca	59355±10118	13542±5391	77
Fe	30621±2380	9023±707	71
Ti	437±77	38±3	91
Cr	157±17	47±1	70
Mn	724±71	304±37	58
Ni	58±9	31±1	47
Cu	680±35	304±27	55
Zn	1379±46	662±63	52
Sr	174±20	nd	--
Mo	184±29	145±21	21
Pb	428±58	32±6	92

Para o padrão de lodo de esgoto doméstico (NIST 2781), foram obtidas remoções de até 99,99 % para P e 17,8 % para Si, como mostra a Figura 5.4.

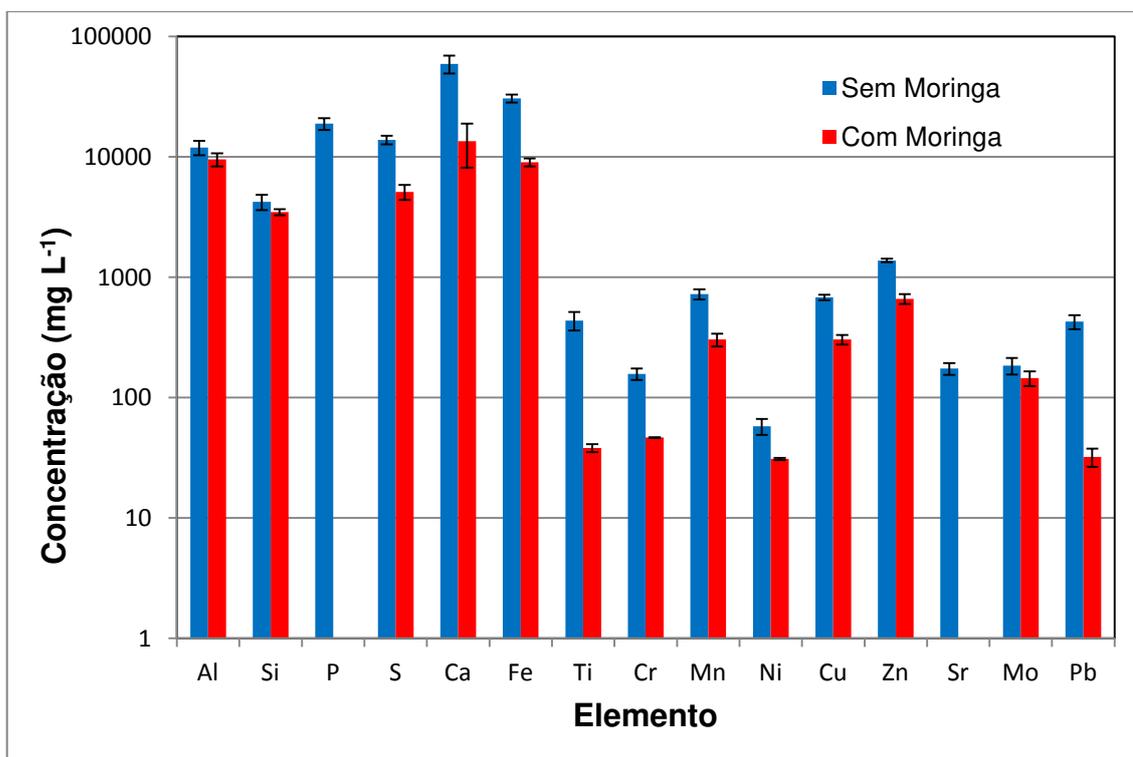


Figura 5.4. Concentração (mg L⁻¹) dos elementos presentes no padrão de esgoto doméstico (NIST 2781) com e sem a adição da moringa.

5.2.5. Eficiência de remoção de elementos traços em água

Na tabela 5.12 são apresentadas, as médias dos resultados obtidos, os valores antes da aplicação da moringa e após 20 minutos de tempo de agitação com o pó da semente assim como a eficiência de remoção em porcentagem, para o padrão de elementos traço em águas naturais (NIST 1640).

Tabela 5.12. Concentrações dos metais no padrão de elementos traços em águas naturais (NIST 1640) antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Eficiência (%)
	Sem moringa	Com moringa	
Al	18507±6904	6910±772	63
Mn	222±33	80±23	64
Fe	2552±441	949±17	63
Co	58±7	5±1	91
Ni	117±36	31±16	74
Zn	372±23	73±56	80
Se	71±43	14±2	80
Rb	95±55	68±9	29
Sr	183±18	31±36	83
Ba	310±52	55±6	82

Com exceção do elemento Sr a eficiência de remoção para a maioria dos elementos foi acima de 60 %, como mostra a Figura 5.5.

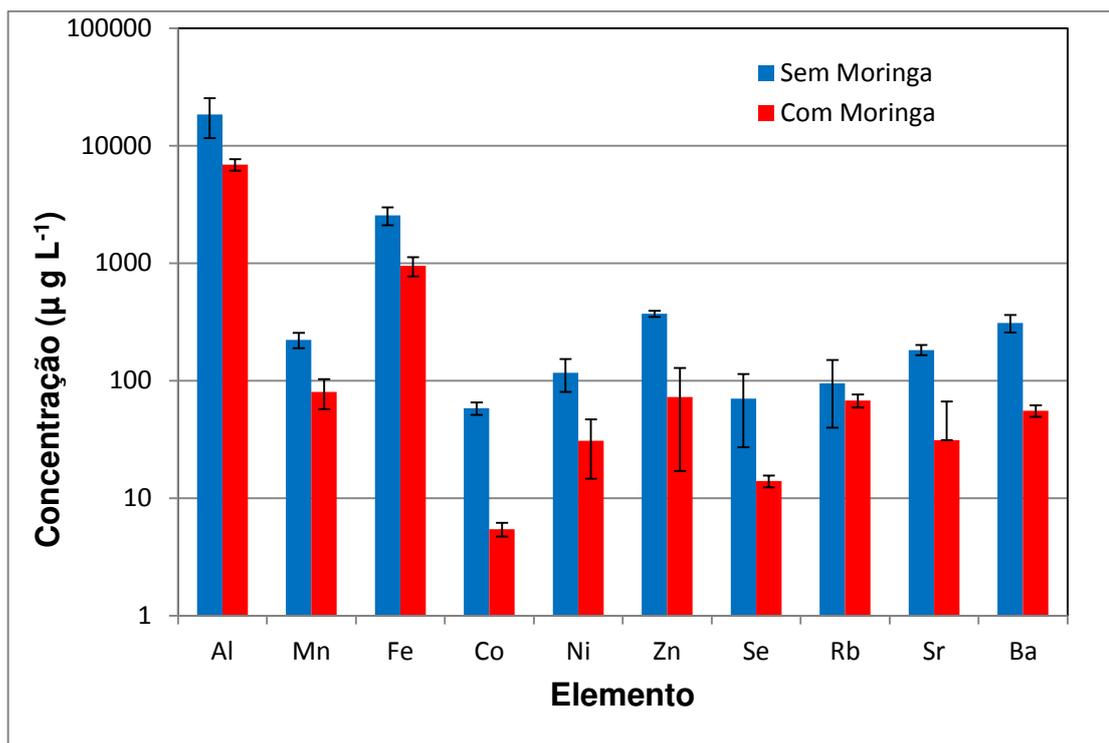


Figura 5.5. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos presentes no padrão de elementos traço em águas naturais (NIST 1640) com e sem a adição da moringa.

5.2.6. Efluente real do Laboratório de Saneamento

Na tabela 5.13 são apresentadas as médias dos resultados obtidos para o efluente do LABSAN, valores antes da aplicação da moringa, após 20 minutos de contato com o pó da semente e a eficiência de remoção em porcentagem.

Tabela 5.13. Concentrações dos metais no efluente do LABSAN antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)		Eficiência (%)
	Sem Moringa	Com Moringa	
Al	44,0	22,1	49,7
Si	322,9	23,8	92,6
P	47,7	6,0	87,3
K	64,8	38,4	40,8
Ca	24,3	5,9	75,5
Ti	1,3	0,1	93,3
Cr	0,1	0,0	33,9
Fe	5,0	0,5	90,8
Ni	0,4	0,3	21,1
Cu	15,6	7,3	53,2
Zn	3,7	0,6	82,9
Rb	0,2	0,1	33,4
Sr	369,6	139,0	62,4
Pb	45,8	1,4	97,0

No teste com o efluente real gerado no LABSAN, houve remoções consideráveis para os metais Pb, Si e Ti. Em porcentagem o Pb foi o metal mais removido, chegando a uma remoção de 96,97 %.

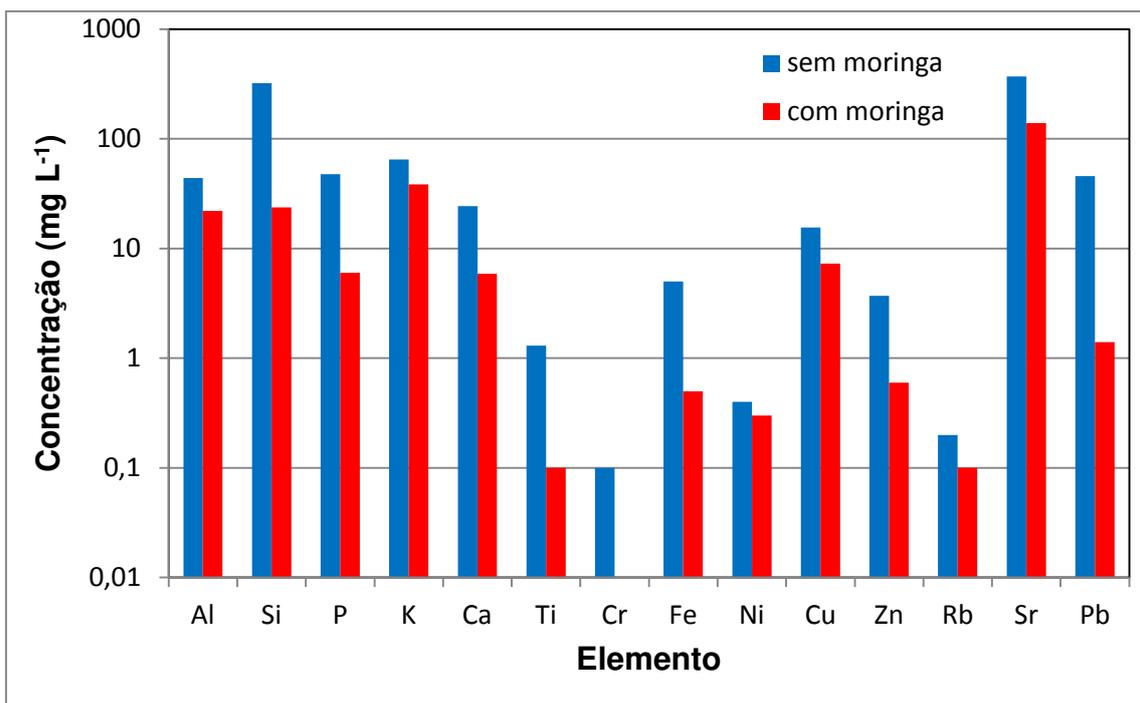


Figura 5.6. Concentração (mg L⁻¹) dos elementos presentes no efluente do Laboratório de Saneamento com e sem a adição da moringa.

5.2.7. Efluente da Faculdade de Engenharia de Alimentos

Na tabela 5.14 estão apresentados a média dos resultados obtidos para o efluente da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), valores antes da aplicação da moringa e após 20 minutos de contato com o pó da semente e a eficiência de remoção em porcentagem.

Tabela 5.14. Concentrações dos metais no efluente da FEA antes e depois da ação da moringa e eficiência de remoção.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)		Eficiência (%)
	Sem moringa	Com moringa	
Al	30,17	19,24	36,3
S	2348,86	1178,45	49,8
Ti	0,31	0,16	49,5
Fe	1,83	0,72	60,9
Cu	142,87	139,19	2,6
As	199,54	66,88	66,5
Rb	0,62	0,32	48,1
Mo	1842,17	763,30	58,6

O elemento que apresentou uma melhor eficiência de remoção foi o As com remoção de 66,5% enquanto que a menor remoção foi observada para o elemento Cu (2,6%).

Na Figura 5.7 podemos observar o efeito da adição da moringa em outro efluente coletado na Faculdade de Engenharia de Alimentos. Neste efluente podemos observar que a remoção de As foi de 66% e de Fe 61%. A menor eficiência de remoção foi observada para o elemento Cu com apenas 3%.

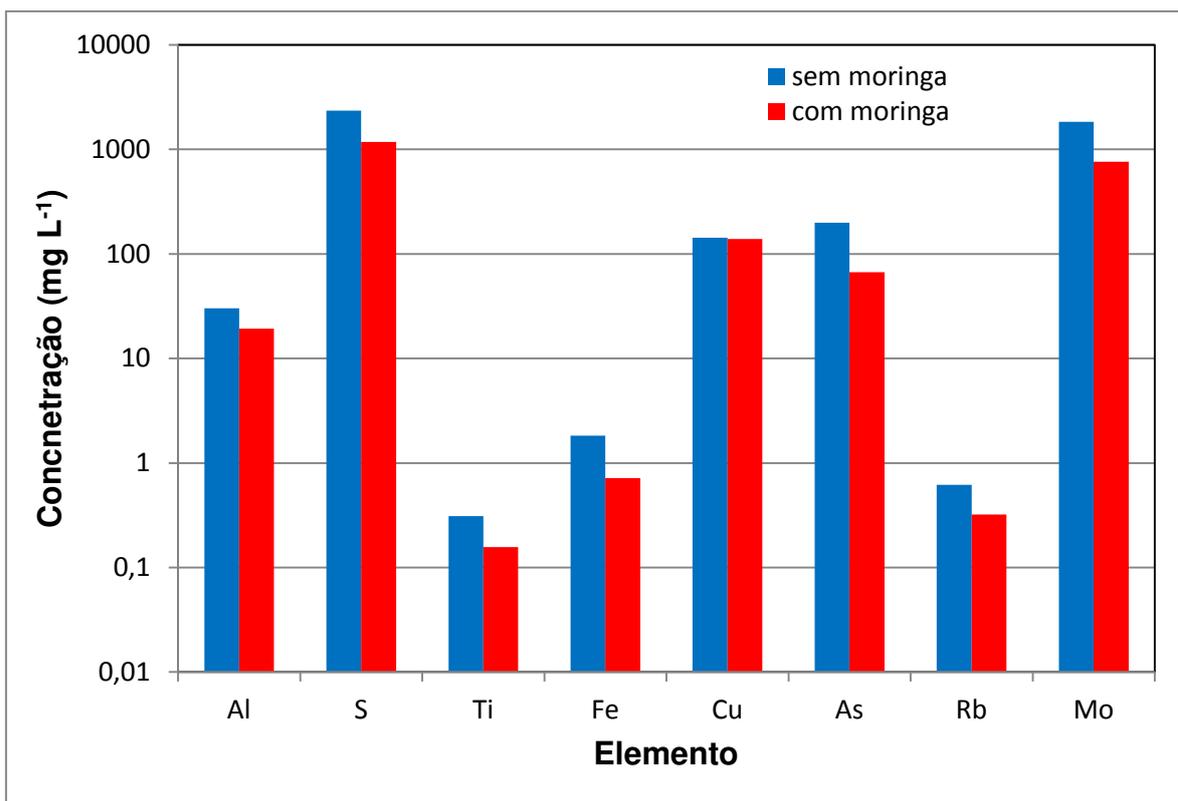


Figura 5.7. Concentração (mg L⁻¹) dos elementos presentes no efluente do Laboratório da Faculdade de Engenharia Agrícola com e sem a adição da moringa.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou o potencial de adsorção pelo pó obtido da semente da *Moringa oleífera*, pode se concluir através dos resultados obtidos que a Moringa possui um grande potencial a ser explorado para sua utilização como bioadsorvente em efluentes multielementares.

Através dos resultados observados para os efluentes de laboratório podemos indicar o uso da moringa para o pré-tratamento deste tipo de resíduo.

Além de apresentar grande capacidade de adsorção de metais, a semente da Moringa *oleífera* tem como grande vantagem ser um recurso renovável e de baixo custo, diminuindo os custos com o tratamento de efluentes de laboratório.

O bioadsorvente foi usado *in natura*, pois o objetivo foi avaliar a ação do pó da semente de Moringa em sua forma natural e de fácil preparo.

Os estudos preliminares permitiram definir alguns parâmetros para uma melhor adsorção de alguns metais. O melhor tempo de contato foi o de 20 minutos, em pH 6,5 e uma dosagem de Moringa de 10 mg L⁻¹.

Foi possível notar ainda uma diferença de afinidade de determinados metais, alguns são mais adsorvidos pela moringa do que outros, porém necessitamos aprofundar os estudos para entender com mais clareza esse fenômeno.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A *Moringa oleífera* possui elevado potencial para ser explorado cientificamente, tanto como um bioadsorvente como para outras aplicações.

Outros fatores como temperatura, granulometria e idade da semente, poderiam ser avaliados.

Neste trabalho a moringa foi empregada sem nenhum pré-tratamento, mas poderia ser estudado o uso da moringa com lavagem prévia com ácido, por exemplo.

Para diferentes tipos de efluentes possivelmente serão necessárias novas avaliações, principalmente no caso dos resíduos líquidos multielementares, onde o pH pode influenciar na adsorção dos metais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. **Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions**; Journal of Hazardous Materials 141(3), 546–556, 2007.
- ALAGUMUTHU, G.; SUMATHI, T. **Removal of As(V) in drinking water by using *moringa oleifera***. International Journal of Research in Environmental Science and Technology Universal Research Publications, 2012.
- ALAM, M. **Pb(II) removal from wastewater using Pomegranate waste biomass**; International Journal of Chemical and Biochemical Sciences, 1, 24-29, 2012.
- ALMEIDA, I. L. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de *Moringa Oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.
- AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. **Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification**. African Journal of Agricultural Research. 4(1): 119-123, 2009.
- ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleífera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo; Campinas, SP; 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT; SOLO – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA – NBR 7181**; 1984, Brasil.
- BACKUS, B. D.; **Implementation of Waste Minimization Strategies” In Pollution Prevention and Waste Minimization in Laboratories**, Reinhardt, P.A.; Leonard, K.L.; Ashbrook, P.C ed., Lewis Publishers: Boca Raton, Flórida, 405, 1996.

- BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**; 164p. Dissertação de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.
- BERNARDO, L.; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. **TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR FILTRAÇÃO EM MÚLTIPLAS ETAPAS**; Rede de Pesquisas do Programa em Saneamento Básico (PROSAB) em torno do tema "*Eficiência, Limitações e Aplicabilidade de Sistemas de Tratamento de Água Não Convencionais (Filtração Lenta, Filtração Direta Ascendente e Descendente*;;Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo – EESC-USP; 1999.
- BEY, H. **All Things Moringa, The Story of an Amazing Tree of Life**; 2010. Disponível em: <http://www.allthingsmoringa.com/>"www.allthingsmoringa.com (acesso em maio de 2013).
- BEZERRA, A. M. E.; MEDEIROS FILHO, S.; FREITAS, J. B. S.; TEÓFILO, E. M. **Avaliação da qualidade das sementes de *moringa oleifera* lam. durante o armazenamento**; Ciências Agrotecnologia, 28(6): 1240-1246, 2004.
- BHATTI, H. N. **Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using Moringa oleifera Lam. (horseradish tree) biomass**. Process Biochemistry 42, 547–553, 2007.
- BORTOLETO, G. G., PATACA, L. C. M., BUENO, M. I. M. S. **Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por energia dispersiva**. Química Nova, 28(4): 579-582, 2005.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, Brasília, 2005.**
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução CONAMA nº. 430, de 13 de maio de 2011, Brasília, 2011.**
- BRAUM, R. **Novos paradigmas ambientais: desenvolvimento ao ponto sustentável**; 3º Ed; Petrópolis, RJ; Vozes, 182 p., 2008.

- CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S.; OLIVEIRA, J. C. S.; TOSCANO, I. A. S. **Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão.** Química Nova, 32 (4): 960-964, 2009.
- CANTERAS, F. B. **Avaliação da qualidade do ar na cidade de Limeira (SP) empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron;** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo; Campinas, SP, 2010.
- CASTILHOS JUNIOR, A. B. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte (coordenador);** ABES, 294 p. : il. Projeto PROSAB; Rio de Janeiro, 2003
- CEBALLOS, B. S. O. et al. **Tratamento de Água para Consumo Humano: Panorama Mundial e Ações do Prosab;** in Pádua, Valter Lúcio de; **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano;** Rio de Janeiro: ABES, 392 p., 2009.
- CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; **FIT – Ficha de Informação Toxicológica dos elementos Al, As, Ba, Co, Cd, Pb, Cu, Cr, , Mn, Hg, Ni e Zn;** CETESB, 2012 (disponível no site HYPERLINK "<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>"<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas> HYPERLINK ""))
- DUFFUS, J. H.; **Heavy metals - A meaningless term?;** Pure and Applied Chemistry. 74(5): 793-807, 2002.
- FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO DA UNICAMP – **FEC Laboratórios;** Disponível em: http://www.fec.unicamp.br/itf/index_1.php (acesso em 07/2014).
- FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO – EcoFEUP, Sistema de Gestão Ambiental; Porto, 2014. Portugal. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/ecofeup/> (acesso em 10/07/2014)

- FAHEY, J. W. **Moringa oleifera: A Review of the Medical Evidence for Its Nutritional, Therapeutic, and Prophylactic Properties. Part 1** By:, Sc.D. Johns Hopkins School of Medicine, Department of Pharmacology and Molecular Sciences, Lewis B. and Dorothy Cullman Cancer Chemoprotection Center, Baltimore, Maryland, USA; December 2005.
- FARIA, B. F. **Anéis de crescimento como indicadores de contaminação ambiental: o uso da técnica de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SR- TXRF)**; Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2007.
- FERREIRA, P. M. P.; FARIAS, D. F.; OLIVEIRA, J. T. A.; CARVALHO, A. F. U. **Moringa oleifera: compostos bioativos e potencialidade nutricional**; Revista Nutrição, 21(4): 431-437, 2008.
- FRANCO, M. **Uso de coagulante extraído de sementes de moringa oleifera como auxiliar no tratamento de água por filtração em múltiplas etapas**; Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP., 2010
- FUGLIE, L. J. **The Miracle Tree: Moringa oleifera: Natural Nutrition for the Tropics**. Church World Service, Dakar; revised in 2001 and publish as The Miracle tree: The multiple Attributes of Moringa, 172 p, 2001.
- GASPAR, A T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**; Dissertação (mestrado); Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2003.
- GASSENSCHMIDT, U. **Isolation and characterization of a flocculating protein from Moringa oleifera Lam**; Biophysics Acta. 1243, 477-481, 1995.
- GERALDO, S. M. **Anéis de crescimento de árvores Tipuana tipu como biomonitores da poluição ambiental: quantificação pela Técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo; Campinas, SP; 2011.

- GHEBREMICHAEL, K. A. **A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed.** Water Research. 39, 2338–2344, 2005.
- GREEN BIZ; **How one engineer's birdwatching made Japan's bullet train better;** disponível em: <http://www.greenbiz.com/blog/2012/10/19/how-one-engineers-birdwatching-made-japans-bullet-train-better>. Acesso em 14/11/2014.
- HAWKES, S. J. **What is a heavy metal?** Journal of Chemical Education, 74(11), 1374-1377, 1997.
- HENRY DOUBLEDAY RESEARCH ASSOCIATION; **Moringa oleifera a multi-purpose tree.** The organic organisation, HDRA Publishing, 2002.
- HSIEN, T-Y.; RORRER, G. L.; **Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads.** Separation Science Technology, 30, 2455-2475, 1995.
- IIDA, A. Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry.** 1–23, 2013.
- JARDIM, W. F. **Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa.** Química Nova, 21(5): 671-673, 1998.
- JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry.** John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Applications of X-Ray Spectrometry.** Applied Spectroscopy Reviews, 35(1,2): 129-150, 2000.
- GONÇALVES JUNIOR, A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHOR, G. F. **Applicability of Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters;** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 17(1): 94–99, 2013.
- KLEINÜBING, S. J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha Sargassum filipendula;** Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química; Campinas, SP.;, 2009.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. **Advances in the Biosorption of Heavy Metals.** Trends in Biotechnology. 16(7): 291-300, 1998.

- MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M. **Removal of Ni(II) from aqueous solution using Moringa oleifera seeds as a bioadsorbent.** *Water Science & Technology*, 65(8): 1435-1440, 2012.
- MARTIN, L; **The Moringa Tree**; Price Published 1985; Revised 2000, 2002, by ECHO Staff, 2007.
- MATAKA, L. M.; HENRY., E. M. T.; MASAMBA, W. R. L.; SAJIDU, S. M. **Lead remediation of contaminated water using Moringa Stenopetala and Moringa oleifera seed powder**; *International Journal of Environmental Science and Technology*. 3(2): 131-139, 2006.
- MENDES, F. M.; COELHO, N. M. M. **Estudo do Uso da Moringa Oleifera para remoção de Prata e Manganês em Águas.** *Horizonte Científico*, 1, 1-18, 2007.
- MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**; dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, 2002.
- MICARONI, R. C. C. M. **Gestão de resíduos em laboratórios do Instituto de Química da Unicamp**; Tese de doutorado; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP., 2002.
- MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T.; **Biochemistry and ecology of resin acid biodegradation in pulp and paper mill effluent treatment systems.** *Water Science Technology*. 40(11-12), 273-280, 1999.
- CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S.; OLIVEIRA, J. C. S.; TOSCANO, I. A. S. **Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão.** *Química Nova*, 32 (4): 960-964, 2009.
- MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI, B. STEFANUTTI, R.; DE JESUS, E. F. O. **Study of the Metals Absorption in Culture Corn Irrigated with Domestic Sewage by SR-TXRF.** *Instrumentation Science & Technology*, 33(1):73-85, 2005.

- MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. **Evaluation of element availability in bottom sediments by synchrotron total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF)**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 270(1), 87-91, 2006.
- MUYIBI, S. M.; EVISON, L. M. **Moringa Oleifera Seeds For Softening Hardwater**. Water Research. 29(4): 1099-1105, 1995.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**; Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33 p., 1999
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.; TALBOT, B. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using moringa oleifera**. Water Research. 29(2): 703-710, 1995.
- NDIBEWU, P. P.; MNISI, R. L.; MOKGALAKA, S. N.; MCCRINDLE, R. I. **Heavy Metal Removal in Aqueous Systems Using Moringa oleifera: A Review**. Journal of Materials Science & Engineering B. 1(6B): 843-853, 2011.
- NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E., **Removal of Heavy Metals from Metallurgical Effluents by the Simultaneous Precipitation and Flotation of Metal Sulfides Using Column Cells**. In: Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals and Materials Society, p. 331-342, 1994.
- TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**; Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003 (75 p).
- OLIVEIRA, R. W. M. **Avaliação da qualidade das águas do ribeirão Jacuba empregando a fluorescência de raios x com reflexão total e radiação Síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 172f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- OXFORD LABS, X-ray Fluorescence; **The basic process**; disponível em: <<http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/>> acesso em: 21/07/2014.
- PEREIRA, D. F.; VASCONCELOS, A.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. G. S. **Composição química da vagem, casca e torta da moringa**. In: **II Encontro Nacional de Moringa**; Aracaju – Sergipe, 2010.
- PEREIRA, M. G. **Materiais adsorventes para pré-concentração de cádmio e chumbo em sistemas de fluxo acoplado a espectrômetro de absorção atômica**; Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química; Campinas, SP.; 2003.
- PINO, G. H.; TOREM, M. L. **Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso**. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 8(1): 57-63, 2011.
- RAJ, K. R.; KARDAM, A.; SRIVASTAVA, M. M.; SRIVASTAVA, S. **Neural Network Modeling for Ni(II) Removal from Aqueous System Using Shelled Moringa Oleifera Seed Powder as an Agricultural Waste**. *J. Water Resource and Protection*. 2, 339-344, 2010.
- SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; ARAÚJO, N. A.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. **Caracterização físico-química da moringa (Moringa oleifera Lam)**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, 12(1): 55-60, 2010.
- SANTOS, C.. **Estratégias para a Prevenção e Minimização de Resíduos em Linha de Tratamento de Superfícies Metálicas**. In: **I Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos Industriais - Políticas e Tecnologias para a Redução na Geração**; Porto Alegre, 2004.
- SANTOS, F. **Implantação do plano de gestão de resíduos químicos da FT-UNICAMP: oxidação de herbicidas triazínicos com H₂O₂ e metaloporfirinas**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia. Limeira, SP.; 2011.

- SHARMA, P. **Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. Seed powder.** Bioresource Technology 97(2): 299–305, 2006.
- SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. **Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds;** Bioresource Technology, 98(2): 474–477, 2007.
- SILVA, J. **Metodologia de monitoração de efluentes de laboratórios: aplicação no Instituto de Química da Unicamp.** Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química; Campinas, SP, 2005.
- SILVA, C. A.; MIRANDA, F. M.; PAULA, L. O.; COELHO, N. M. M. **Uso da Moringa oleifera para remoção de flúor em águas;** Revista Analytica, 21, 72-75, 2006.
- SIMABUCO, S. M.; VÁZQUEZ, C.; BOEYKENS, S.; BARROSO, R. C. **Total reflection by synchrotron radiation: trace determination in nuclear materials.** X-Ray Spectrometry, 31: 167–172, 2002.
- STRÖHER, A.; COUTO JUNIOR, O. M.; MENEZES, M. L.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. **Aplicação de moringa oleifera lam no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans.** E-xacta, 5(1):61-66, 2012.
- TETSUJI, O.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Isolation and characterization of coagulant extracted from moringa oleifera seed by salt solution.** Water Research. 35(2): 405–410, 2001.
- TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados;** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 75p., 2003.
- TSAKNIS J.; LALAS S.; GERGIS V.; DOURTOGLOU V.; SPILLOT V. **Characterization of Moringa oleifera variety Mbololo seed oil of Kenya.** Journal of Agricultural Food Chemistry. 47(11): 4495-4499, 1999.
- UNICAMP - Coordenadoria Geral da Unicamp; Gestão Ambiental, gerenciamento de resíduos. Disponível em: "<http://www.cgu.unicamp.br/gestaoambiental/residuos/index.html>"<http://www.>

cgu.unicamp.br/gestaoambiental/residuos/index.html. (acessado em 15/04/2014)

USEPA – United States Environmental Protection Agency; **Method 3010a Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy**; Revision 1, 1992.

USEPA – United States Environmental Protection Agency; **Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges and soil**. Revision 2, 1996.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**; Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP:, 2008.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., e PIMENTEL, P., **Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent**. Environmental Science & Technology. 32(18), 2693-2698, 1998.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R., **Biosorption of heavy metals**;; Biotechnol. Prog., v. li, 235-250, 1995.