

SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA-EFS) PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ELUIÇÃO DO CORANTE (2,2'-BIS (2,3-DIIDRO-3-OXOINDOLILIDENO) UTILIZANDO A CASCA DE COCO VERDE (*COCOS NUCIFERA*) COMO UM BIOADSORVENTE

Felipe Zaidan¹; Patrícia Antonio de Menezes Freitas²

¹Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Tendo em vista o potencial poluidor do corante Indigo blue, um sistema em fluxo (FIA-EFS) para estudo da adsorção e eluição do corante Indigo blue em fibra de casca de coco verde foi estudado. Os parâmetros analíticos avaliados foram pH, massa da fase sólida na mini-coluna, concentração do eluente, vazões do eluente e do analito, tempos de retenção e de eluição e concentração do analito de interesse. O sistema otimizado foi submetido a um ensaio de repetibilidade, no qual o desvio padrão relativo obtido foi de 2,03% para 30 leituras e determinou-se o limite de detecção do corante, $3,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, com desvio padrão relativo de 4,53. A influência da lavagem da fibra de coco foi avaliada e observou-se um ganho de 15,9% no processo adsortivo do corante na fibra lavada com albumina. Avaliou-se ainda a capacidade de análise do sistema em diferentes valores de pH.*

Introdução

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis está relacionado ao alto grau de toxicidade e elevado tempo de decomposição dos mesmos. O impacto ambiental provocado pelo setor é devido à geração de um volume significativo de efluentes líquidos, que descartados sem tratamento provocam uma degradação ambiental considerável, com possível mudança da coloração natural e formação de espuma na superfície das águas.

Considerando o descarte excessivo de cascas de coco em aterros e que milhares de litros de efluentes são despejados diariamente em rios por indústrias têxteis, estudos foram realizados para otimização do processo em fluxo para reutilização Indigo blue, utilizando a fibra da casca de coco verde como um bioadsorvente. O analito 2,2'-bis 2,3-diidro-3-oxoindolilideno (Indigo blue) é um corante natural de origem vegetal e pode ser determinado por espectrofotometria.

Aplicando-se a técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) acoplada à espectroscopia de absorção molecular, estudos da adsorção / eluição do corante em matrizes de casca de coco foram realizados em diversas condições experimentais. Alguns parâmetros analíticos foram otimizados, tais como tempo de retenção, massa do adsorvente contida na mini-coluna, vazões do analito e eluente, pH, concentração do eluente, lavagem da fibra de coco antes do processo adsortivo entre outros.

Objetivos

O presente trabalho consistiu no estudo da interação, em fluxo, entre o corante Indigo blue, presente em efluentes da indústria têxtil, e o biomaterial fibra de coco.

Materiais e Métodos

Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico da Vetec e para o preparo das soluções foi utilizada água deionizada em sistema de purificação do tipo Milli-Q. Utilizou-se a fibra de coco verde reciclada de um projeto já existente na EEM, orientado pela Profa. Dra. Antonia Miwa Iguti. Para o preparo da fibra, a casca de coco verde passou inicialmente pelo moinho de rolos dentado onde ocorreu a quebra parcial da fase sólida. Em seguida, a casca foi submetida à passagem pelo moinho de martelos e, colocada em estufa a 105 °C, por um

período de aproximadamente 6 horas. Para a finalização desse processo, a fase sólida foi submetida ao moinho de facas onde ocorreu o corte da fibra em tamanho adequado.

Para as pesagens utilizou-se uma balança analítica Micronal, modelo AB 204-S. Para as medidas de pH das soluções foi utilizado um peagâmetro digital microprocessado Metrohm, modelo 826/827. Para aquecimento e agitação foi utilizada um agitador magnético com agitação da marca Fisatom. Soluções estoque de Indigo blue foram preparadas pela dissolução de 0,1g do corante em 3,5 mL de solução de H₂SO₄ concentrado, sob aquecimento, a uma temperatura de 80 °C, por um período de 1 hora (Morita, 2007), formando a espécie 5,5'-disulfônico indigotina. A albumina utilizada no preparo de solução para lavagem da fibra foi preparada a partir da secagem de clara de ovo em um secador por aspersão. Os espectros do corante, em diferentes valores de pH, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis Varian, modelo Cary 1E e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm da Hellma. No desenvolvimento do método analítico em fluxo FIA-EFS foi utilizado um injetor comutador automático Micronal, modelo B352, tubos de polietileno de 0,7 mm de diâmetro, uma bomba peristáltica IPC, modelo N8 e tubos de *tygon* de diâmetros (1,22; 1,52; 1,85 e 2,54) mm para a propulsão dos fluidos a vazões de (1,2; 2,4; 3,0 e 3,9) mL min⁻¹, respectivamente.

Para a retenção do corante na fase sólida foram empregadas duas mini-colunas (I e II) construídas de polietileno (2 mm de diâmetro) preenchidas com fibra de coco verde. A mini-coluna (I) tem 25 mm de comprimento contendo 0,0211 g de fibra. Já a mini-coluna (II) tem 75 mm de comprimento e foi preenchida com 0,0695 g da fase sólida. Para evitar que houvesse perda de fibra da mini-coluna durante as análises, as extremidades da mesma foram preenchidas com uma pequena quantidade de lã de vidro. Para a obtenção das medidas espectrofotométricas foi utilizada uma cubeta em fluxo de quartzo (1,00 cm de caminho óptico e 80 µL de volume).

Metodologia

Para o desenvolvimento do método espectrofotométrico em fluxo, com o objetivo de avaliar a adsorção do sistema sólido/líquido, foi proposta uma forma de arranjo experimental, conforme Figura 1. Em (I) o corante é levado ao detector passando através da mini-coluna, contendo a fase sólida (fibra de coco), ocorrendo a adsorção. Na posição (II) o corante é levado diretamente ao detector, onde leituras espectrofotométricas foram realizadas em 612 nm, enquanto a mini-coluna é lavada com eluente. Para avaliar a eluição do corante foi proposta outra configuração do sistema, Figura 2, com o objetivo de avaliar a eluição do sistema. Na posição (I) o eluente segue diretamente ao detector, enquanto o analito é adsorvido na fibra. Já na posição (II), o corante adsorvido em (I) é eluído da fase sólida e caminha em direção ao detector. A seguir partiu-se para a otimização dos parâmetros analíticos, conforme encontrado na literatura (Freitas, 2007).

Adotou-se inicialmente Indigo blue na concentração de $3,74 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, com vazão de 2,4 mL min⁻¹. O eluente adotado inicialmente foi o ácido clorídrico na concentração 1,0 mol L⁻¹ e com vazão 3,0 mL min⁻¹. Os tempos de retenção e eluição foram de 60 segundos e a massa de fibra de coco na mini-coluna 0,0695 g. Inicialmente variou-se a massa da fase sólida contida na mini-coluna (0,0695 e 0,0211) g, e definiu-se a mais adequada para o estudo. Estudou-se diferentes eluentes (HCl e HNO₃) no processo de remoção do corante adsorvido na mini-coluna contendo a fibra de coco. A avaliação dos resultados foi realizada por meio da análise do pico de absorbância.

Com a escolha do eluente adequado e da massa contida na mini-coluna, outros parâmetros analíticos foram otimizados, tais como a concentração do eluente, as vazões do eluente e do analito e tempos de retenção e de eluição. Para isso variou-se um dos parâmetros de cada vez, mantendo os demais constantes. A Tabela 1 apresenta as faixas estudadas. Após a otimização do sistema, estudou-se a repetibilidade, por meio da avaliação do sinal analítico durante 30 repetições. Em seguida avaliou-se a relação entre a concentração do analito e o sinal analítico, construindo-se a curva analítica a partir de leituras nas concentrações de (0,0150; 0,150; 1,50; 3,01; 3,76 e 7,52) 10^{-5} mol L⁻¹.

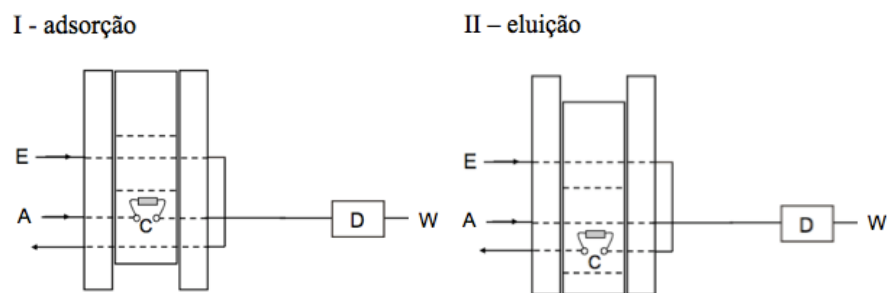


Figura 1 – Esquema do sistema em fluxo para estudo da adsorção do corante Indigo blue em fibra de casca de coco; A: amostra (Indigo blue), E: eluente, C: mini-coluna contendo fibra de casca de coco verde, D: detector, W: descarte.

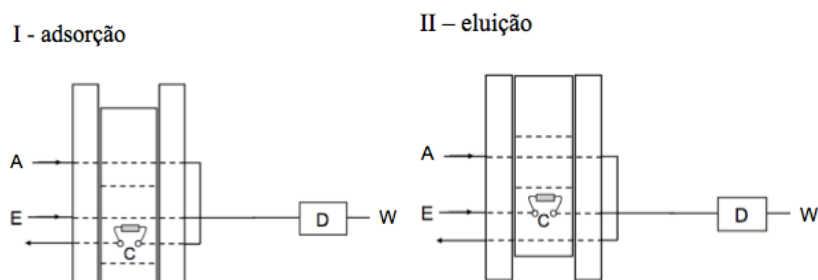


Figura 2 – Esquema dos sistema em fluxo para estudo da eluição do corante Indigo blue em fibra de casca de coco; A: amostra (Indigo blue), E: eluente, C: mini-coluna contendo fibra de casca de coco verde, D: detector, W: descarte.

Tabela 1 – Parâmetros avaliados e faixas estudadas.

Parâmetros analíticos	Faixa
Eluente (mol L ⁻¹)	0,001 - 1
Analito (mol L ⁻¹)	1,5 10 ⁻⁷ - 7,5 10 ⁻⁵
Vazão do eluente (mL min ⁻¹)	1,2 - 3,9
Vazão do corante (mL min ⁻¹)	1,2 - 3,9
Tempo de retenção (s)	20 - 40
Tempo de eluição (s)	5 - 40

A faixa de linearidade da curva analítica foi analisada por meio do cálculo do coeficiente de determinação (R^2). Para o cálculo do fator de enriquecimento, avaliou-se o sistema com e sem coluna, mantendo as condições experimentais já apresentadas. Para a avaliação do limite de detecção preparou-se uma solução do corante na concentração de $3,76 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ e avaliou-se o sinal analítico a partir de 31 repetições.

O volume de *breakthrough*, correspondente à capacidade de saturação do sistema, foi avaliado. Esse parâmetro representa o volume máximo de amostra coletado em uma coluna contendo material sólido, sem que haja perda do analito de interesse, ou seja, permite uma recuperação teórica igual a 100% (Freitas, 2007).

O arranjo experimental proposto para a determinação do volume de *breakthrough* está apresentado na Figura 1, posição (II). Estudou-se também o efeito da lavagem da fibra com diferentes soluções e observou-se o sinal analítico. Aproximadamente 100 mg de fibra foram submetidas à agitação constante, com 10 mL de soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹, HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e albumina 40 g L⁻¹ (Leal, 2003) separadamente, por um período de 24 horas. A fibra foi então lavada com água e colocada em dessecador. Colunas contendo a fibra tratada (Tabela 2) com as soluções anteriormente apresentadas foram avaliadas em sistema dinâmico e os resultados serão posteriormente apresentados.

Para analisar o efeito do pH foram preparadas soluções do corante $3,76 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, em pH 2, 5, 7, 9 e 12. Considerando-se que o ajuste do pH foi feito utilizando NaOH, a mini-

coluna utilizada nos ensaios comparativos tinha como fase sólida fibra lavada com NaOH 0,1 mol L⁻¹, para evitar que o efeito da lavagem da fibra interferisse nos resultados.

O objetivo desse estudo foi permitir que análises de efluentes industriais em diferentes condições pudessem ser comparadas aos resultados obtidos em pH 2, sem haver necessidade do ajuste do pH. Para tanto, foi feita a leitura da absorbância em 612 nm das soluções do corante, e em seguida foram feitas as leituras no sistema em fluxo da absorbância.

Calculou-se então a absorbância relativa, que é a razão entre a leitura de absorbância no sistema e o pico de absorbância do corante antes de passar pelo sistema.

Tabela 2 – Massas de fase sólida nas mini-colunas com a fibra lavada.

Fibra lavada	Massa de fase sólida da mini-coluna (g)
NaOH 0,1 mol L ⁻¹	0,0227
HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	0,0219
Albumina 40 g L ⁻¹	0,0218

Resultados e Discussão

Configuração do sistema

Avaliou-se os dois arranjos experimentais propostos na Figura 1 e na Figura 2. Adotou-se o arranjo experimental que ofereceu melhor resolução analítica. Dentre os dois arranjos experimentais propostos, optou-se pelo que analisava a eluição (Figura 2), pois somente neste arranjo foi possível fazer o ajuste da linha base, que é essencial para que a análise possa ser feita.

Estudo da variação da massa de fibra de casca de coco verde na mini-coluna

A fim de avaliar diferentes massas de fibra de coco, contidas em mini-coluna, no processo adsorptivo, alguns ensaios foram realizados utilizando a configuração previamente adotada, Figura 2.

A Figura 3 apresenta os diagramas para as massas de 0,0695 g e 0,0211 g. Analisando-se a Figura 3, para a massa de 0,0695g observou-se uma piora na qualidade do sinal analítico, representada pela formação de picos duplos, causados pelo efeito Schlieren.

A formação de intensos gradientes de concentração pode levar à formação de gradientes de índice de refração na zona de amostra. Devido às alterações na quantidade de radiação que atinge o detector, a presença do efeito Schlieren pode levar a formação de picos distorcidos ou invertidos (Rocha et al., 1996).

No caso, a mini-coluna muito comprida leva à formação de gradientes de concentração, levando à formação de picos duplos. Para minimizar-se o efeito Schlieren, a interação entre o Indigo blue e a fibra deve ser minimizada de forma a proteger uma fração da zona de amostra do processo de dispersão. Dessa forma, optou-se pela massa de 0,0211g.

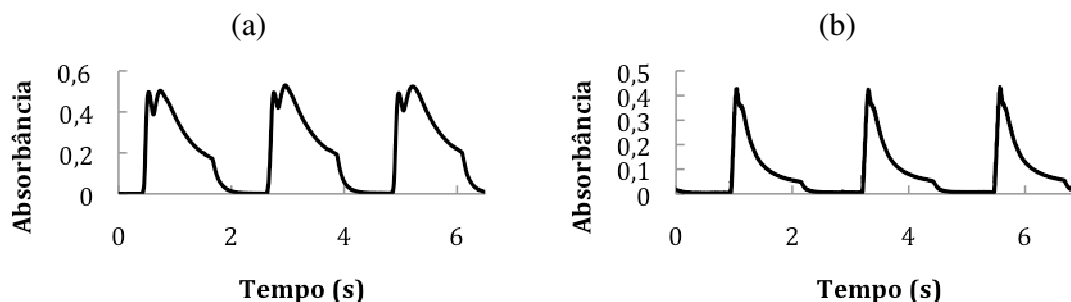


Figura 3 – Estudo da massa de fase sólida na mini-coluna. (a) $m_{\text{fibra}} = 0,0695$ g; (b) $m_{\text{fibra}} = 0,0211$ g.

Estudo da variação do ácido eluente

Para definir o eluente mais adequado, avaliaram-se soluções de HCl e HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ para diferentes tempos de retenção e eluição. Os resultados podem ser apreciados na Tabela 3. Em todos os casos observou-se que o HCl foi mais eficiente na eluição do que o HNO₃. Além disso, nas eluições com HNO₃ nível de ruído no pico foi muito superior ao do HCl, conforme Figura 4. A formação de picos múltiplos com HNO₃ dificulta a obtenção de resultados precisos. Os resultados obtidos levaram à escolha do HCl como eluente. Além disso, alterou-se o tempo de retenção para 30 s e o tempo de eluição para 10 s, pois se percebeu que nessas condições foram obtidos os maiores picos de absorvância.

Tabela 3 – Picos de absorvância em função dos tempos de retenção (R) e eluição (E).

	HNO ₃	HCl	Varição
R-60s; E-60s	0,408 ± 0,001	0,429 ± 0,005	4,84%
R-30s; E-30s	0,378 ± 0,001	0,444 ± 0,001	14,77%
R-10s; E-10s	0,340 ± 0,002	0,445 ± 0,007	23,61%
R-30s; E-10s	0,383 ± 0,004	0,467 ± 0,009	17,82%

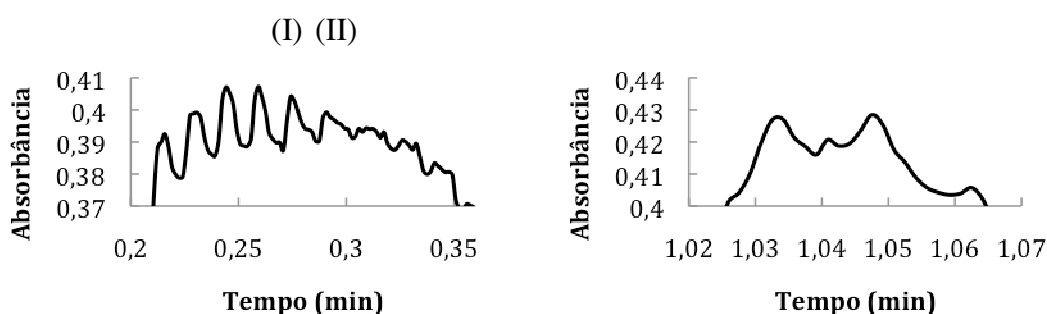


Figura 4 – Ruído no pico de absorvância para HNO₃ (I) e HCl (II) com t_r = 60 s e t_e = 60 s.

Estudo da variação da concentração do eluente

Foram estudadas diversas concentrações do eluente para se determinar qual a menor concentração em que ocorre eluição satisfatória. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4. Observou-se visualmente que para valores de pH maiores que 1 a eluição não acontecia de maneira efetiva (a coloração da mini-coluna permanecia azul após o final do período de eluição, ou seja, a eluição não havia ocorrido de fato). Desta forma devia-se escolher entre HCl 0,1 mol L⁻¹, 0,5 mol L⁻¹ ou 1,0 mol L⁻¹, pois observou-se que apenas nessas concentrações a leitura do pico devia-se de fato à eluição. Os resultados levaram à escolha do HCl 0,1 mol.L⁻¹, visto que enquanto a concentração quintuplicou para o HCl 0,5 mol L⁻¹, a absorvância subiu apenas 4,6%. Para o HCl 1,0 mol L⁻¹ a concentração 9 vezes maior levou a um aumento de apenas 9,4% na absorvância em relação ao HCl 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 4 – Estudo da absorvância em função do pH do eluente.

Eluente (mol L ⁻¹)	pH	Absorvância
HCl 1,0	0	0,384 ± 0,002
HCl 0,5	0,3	0,364 ± 0,003
HCl 0,1	1	0,348 ± 0,009
HCl 0,01	2	0,358 ± 0,002
HCl 0,001	3	0,383 ± 0,001
H ₂ O	7	0,397 ± 0,001

Estudo da variação da vazão do eluente

Os resultados do estudo da variação da vazão do eluente podem ser vistos na Figura 5. Observou-se que a vazão de 1,2 mL min⁻¹ foi insuficiente para eluir o corante retido na coluna, pois após o final do período de eluição a mini-coluna permanecia azul, ou seja, a

eluição não havia ocorrido. Dentre $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ optou-se por $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, por economia de reagente. Um aumento de 23% na vazão aumentou a eluição (representada pela absorvância) em apenas 8,7%.

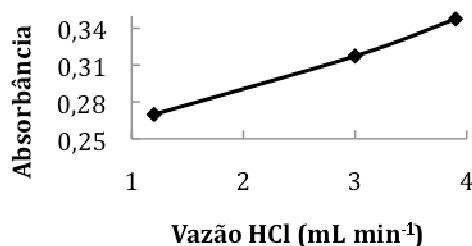


Figura 5 – Variação da vazão de HCl.

Estudo da variação do tempo de retenção

Variou-se o tempo de retenção, inicialmente adotado como sendo 30 segundos. Para tanto analisou-se a variação da frequência de amostragem em função do tempo de retenção. O resultado pode ser visualizado na Tabela 5. Definiu-se o melhor tempo como sendo 20 segundos. O aumento do tempo de retenção de 20 segundos para 30 segundos implica em uma diminuição de 25,8% na frequência de amostragem, enquanto o sinal analítico aumenta apenas 2,5%. Com 40 segundos de retenção obteve-se a menor frequência de amostragem e o menor sinal analítico, fazendo com que fosse imediatamente rejeitado.

Tabela 5 – Resultados obtidos com a variação do tempo de retenção.

Tempo de retenção (s)	Frequência de amostragem (medidas h ⁻¹)	Absorvância
20	120	$0,354 \pm 0,002$
30	89	$0,363 \pm 0,002$
40	72	$0,353 \pm 0,004$

Estudo da variação do tempo de eluição

Para estudar-se a eluição, inicialmente durante 3 minutos reteve-se o Indigo blue na mini-coluna contendo a fase sólida. Em seguida, eluiu-se com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 4 minutos. A Figura 6 apresenta a eluição da coluna saturada com o corante Indigo blue. Em seguida analisou-se a frequência de amostragem e o sinal analítico para diversos tempos de eluição, conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos com a variação do tempo de eluição.

Tempo de eluição (s)	Frequência de amostragem (medidas h ⁻¹)	Absorvância
5	144	$0,348 \pm 0,004$
10	120	$0,342 \pm 0,001$
15	104	$0,339 \pm 0,003$
20	90	$0,336 \pm 0,002$
40	63	$0,340 \pm 0,002$

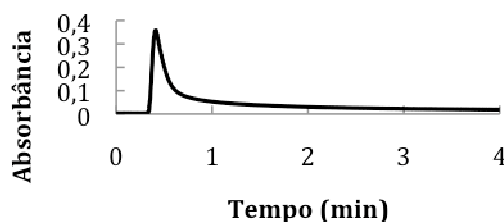


Figura 6 – Eluição de coluna saturada

Apesar dos resultados da Tabela 6 indicarem um sinal analítico maior para tempos de eluição menores, observou-se visualmente que a eluição não era suficiente, visto que, ao final da eluição, a mini-coluna permanecia levemente azulada, e ao final período de adsorção subsequente o Indigo passava direto pela coluna (efluente entrava e saía da mini-coluna da mesma cor). A observação visual é coerente com o resultado apresentado na Figura 6, quando fica evidente que a maior parte da eluição ocorreu nos 15 primeiros segundos. Combinando os resultados apresentados na Tabela 6 e na Figura 6, conclui-se que o tempo em que obteve-se o melhor desempenho foi 15 segundos. A maior parte da eluição já ocorreu nesse tempo e o sinal analítico obtido é razoável. Além disso, tem-se uma grande frequência de amostragem.

Estudo da variação da vazão do corante Indigo blue

Estudou-se então o efeito da variação da vazão do corante. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 7.

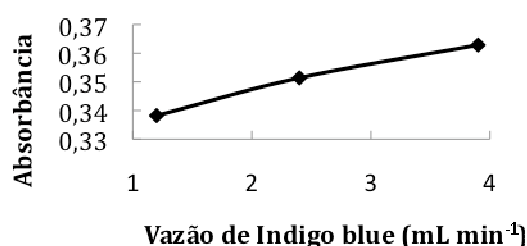


Figura 7 – Variação da vazão de Indigo blue.

Observou-se que quanto maior a vazão de Indigo blue, mais eficiente era a eluição (representada pela absorbância). Com o aumento da vazão, não só mais Indigo ficou retido na mini-coluna como mais Indigo foi eluído pelo HCl, o que fez com que fosse adotada a vazão de 3,9 mL min⁻¹.

Ensaio de repetibilidade

Realizou-se um ensaio de repetibilidade para verificar se o sistema mantém-se estável durante 30 ciclos completos de retenção e eluição. Obteve-se como leitura de absorbância ($0,371 \pm 0,008$). O desvio padrão relativo obtido foi de 2,03%. A frequência de amostragem foi de 101 medidas h⁻¹. O resultado foi considerado satisfatório e mostrou que o sistema mantém o mesmo comportamento mesmo após vários ciclos.

Curvas analíticas

Foram feitas leituras das absorbâncias em fluxo para diferentes concentrações do corante Indigo blue. As mesmas concentrações foram testadas com e sem mini-coluna. Os resultados encontram-se na Tabela 7. A Equação 1 e a Figura 8 apresentam a reta que melhor representa a curva analítica com coluna, cujo coeficiente de determinação (R^2) vale 0,99966, mostrando que a curva é bem ajustada por uma reta.

Tabela 7 – Leituras de absorbância para diferentes concentrações com e sem coluna.

corante (mol L ⁻¹)	Absorbância com coluna	Absorbância sem coluna
$7,52 \cdot 10^{-5}$	$0,706 \pm 0,004$	$0,431 \pm 0,005$
$3,76 \cdot 10^{-5}$	$0,345 \pm 0,002$	$0,214 \pm 0,003$
$3,01 \cdot 10^{-5}$	$0,289 \pm 0,003$	$0,182 \pm 0,004$
$1,50 \cdot 10^{-5}$	$0,141 \pm 0,002$	$0,0915 \pm 0,0009$
$1,50 \cdot 10^{-6}$	$0,019 \pm 0,002$	$0,01127 \pm 0,00006$
$1,50 \cdot 10^{-7}$	$0,005 \pm 0,002$	$0,0025 \pm 0,0004$

A Equação 2 e a Figura 9 apresentam a reta que melhor representa a curva analítica sem coluna, cujo coeficiente de determinação (R^2) vale 0,99948, mostrando que a curva é bem ajustada por uma reta. Calculou-se então o fator de enriquecimento, de 1,636. É comum encontrar na literatura valores de fator de enriquecimento que chegam a 4 (Freitas, 2007), porém é preciso levar-se em consideração a massa da mini-coluna, que é de apenas 0,0211 g. Para uma mini-coluna de massa tão pequena o resultado é bastante satisfatório, apresentando uma melhora de 63,6% em relação ao sistema sem a mini-coluna.

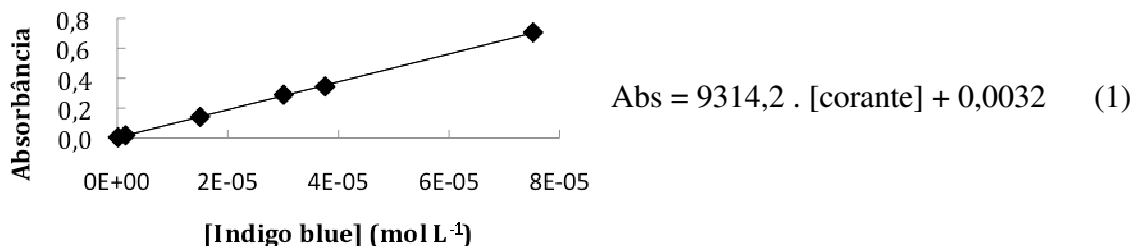


Figura 8 – Curva analítica do sistema com coluna.

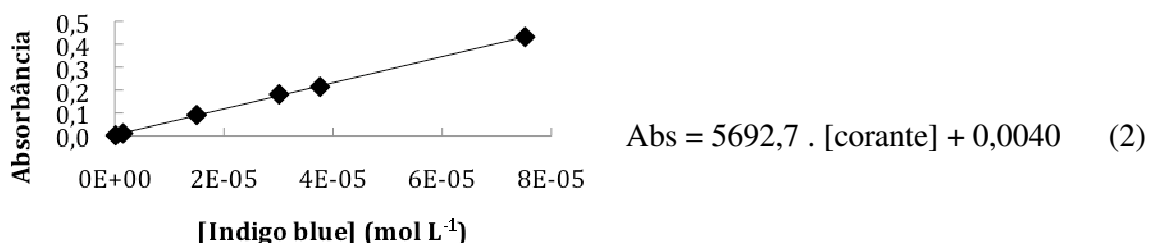


Figura 9 – Curva analítica do sistema sem coluna.

Limite de detecção

Avaliou-se o limite de detecção do sistema, utilizando-se a solução de menor concentração de Indigo blue permitida pela aparelhagem, de $3,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Obteve-se leitura de $0,0044 \pm 0,0001$. O coeficiente de variação neste caso foi de apenas 2,3%, mostrando que o sistema FIA tem elevada sensibilidade mesmo para baixas concentrações do corante Indigo blue. Foi realizado então um ensaio de repetibilidade nessas condições com 31 leituras para verificar-se se o sistema permanecia estável. A absorvância foi de $0,0051 \pm 0,0002$, com desvio padrão relativo de 4,53%. A frequência de amostragem foi de 103 leituras por hora.

Volume de breakthrough

A partir da vazão da amostra ($3,9 \text{ mL min}^{-1}$) e do tempo de saturação (leitura gráfica), obteve-se o volume de *breakthrough*, que representa a capacidade de saturação da mini-coluna. O volume obtido foi de $(1,87 \pm 0,02) \text{ mL}$.

Estudo da influência da lavagem da fibra de coco

Analisou-se a influência de uma pré-lavagem da fibra da casca de coco verde no sistema. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Influência da lavagem da fibra de coco na absorvância.

Fibra de coco	Absorbância	Massa de corante (μg) / massa de fibra (g)
Natural	$0,299 \pm 0,001$	295
Lavada com HNO_3	$0,300 \pm 0,002$	297
Lavada com NaOH	$0,334 \pm 0,003$	331
Lavada com albumina	$0,355 \pm 0,002$	352

Observou-se que tanto a fibra lavada com NaOH quanto a fibra lavada com albumina geraram melhoras significativas na leitura de absorvância. O ganho da fibra lavada com NaOH em relação à fibra natural foi de 11,7% e da fibra lavada com Albumina em relação à fibra natural foi de 18,7%. Considerando-se os resultados obtidos, a pré-lavagem da fibra com albumina mostra-se bastante vantajosa. Com a fibra natural, a porcentagem de recuperação do Indigo blue é de 61%, enquanto com a fibra lavada com albumina essa recuperação é aumentada para 72%.

Influência do pH

Foram feitos ensaios com o corante Indigo blue em diferentes pHs. Os resultados encontram-se na Tabela 9. Observa-se que a absorvância relativa obtida nos pHs 2, 5, 7 e 9 é bastante semelhante. No pH 12 observa-se uma mudança muito grande nas leituras de absorvância em 612 nm, que gera um absorvância relativa diferente das obtidas nos outros pHs. Isso se deve à mudança de coloração do Indigo blue, que no pH 12 passa a ser verde.

Tabela 9 – Influência do pH nas leituras de absorvância.

pH	Leitura em 612nm	Absorvância em fluxo	Absorvância relativa
2	0,701	0,3234 ± 0,0006	0,4613 ± 0,0008
5	0,734	0,356 ± 0,001	0,485 ± 0,002
7	0,728	0,369 ± 0,003	0,507 ± 0,004
9	0,731	0,371 ± 0,007	0,507 ± 0,009
12	0,068	0,0539 ± 0,0003	0,793 ± 0,005

Conclusões

O sistema de análise por injeção em fluxo para a pré-concentração do corante Indigo blue utilizando a casca de coco verde como um bioadsorvente desenvolvido no presente trabalho mostrou-se bastante eficiente e flexível. Foi possível analisar concentrações baixas como $3,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, com desvio padrão relativo de apenas 4,53%. Além disso, o método desenvolvido mostrou resultados comparáveis para a faixa de pH 2 a 9, de modo que para uma análise nessa faixa de pH não é necessário fazer ajuste. Os resultados deste estudo são um importante avanço para sistemas de tratamento de efluentes têxteis. A fibra de coco mostrou-se um excelente bioadsorvente em fluxo, que pôde ser facilmente eluído com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se que uma simples lavagem da fibra com NaOH aumentou em 11,7% a eficiência do sistema em relação à fibra natural, enquanto uma lavagem com albumina aumenta em 18,7% essa eficiência. Acredita-se que esse resultado seja devido à liberação de novos sítios ativos na fibra durante a lavagem. Com a configuração final otimizada e utilizando-se fibra lavada com albumina, é possível recuperar 72% do Indigo blue.

Referências Bibliográficas

- Arruda, M.A.Z.; Collins, C.H. (2005) Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo. *Química Nova*, **28**, 739-742.
- Brígida, A.I.S.; Calado, V.M.A. (2010) Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 832-883.
- El-Shahat, M.F.; Burham, N.; Azeem, S.M.A. (2010) Flow injection analysis–solid phase extraction (FIA–SPE) method for preconcentration and determination of trace amounts of penicillins using methylene blue grafted polyurethane foam. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 1054-1060.

- Freitas, P.A.M. (2007) Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH. *Tese de Doutorado*, **1**, 1-164.
- Leal, C.C.A. (2003) Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- Lopes, J.M. (1986) *Revista Química Industrial*, **58**.
- Morita, T. (2007) *Manual de soluções reagentes e solventes*, 2º edição, 243.
- Palma, C.; Carvajal, A.; Vásquez, C.; Contreras, E. (2011) Wastewater Treatment for Removal of Recalcitrant Compounds: A Hybrid Process for Decolorization and Biodegradation of Dyes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**, 621-625.
- Rocha, F.R.P.; Nóbrega, J.A. (1996) Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, **19**, n. 5, 636-640.
- Ruzicka J.; Hansen, E.H. (1988) *Flow Injection Analysis*, 2ª edição.