

USO DE AMÊNDOAS DE BARU (*Dypterix alata*) PARA REMOÇÃO DE Ni(II) EM ETANOL COMBUSTÍVEL

Rafael Mosquetta, Gabriela C. Ribeiro, Rodrigo A. A. Munoz e Nívia M. M. Coelho*

Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2160, 38400-902 Uberlândia - MG, Brasil

Luciana M. Coelho

Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, 75704-020 Catalão - GO, Brasil

Recebido em 3/5/10; aceito em 21/12/10; publicado na web em 25/3/11

USE OF (*Dypterix alata*) BARU ALMONDS FOR Ni(II) REMOVAL FROM ETHANOL FUEL. The present work describes the sorption potential of *Dypterix alata* (baru) for removal of Ni(II) in hydrous ethanol. Infrared spectroscopy was used for elucidating possible functional groups responsible for uptaking Ni(II). Sorption studies using Ni(II) standard solutions were carried out in batch experiments as functions of extraction time and pH solution. The Ni(II) was quantified before and after the removal experiments using Flame Atomic Absorption Spectrometry. Furthermore, based on adsorption studies and adsorption isotherms applied to the Langmuir and Freundlich models, it was possible to verify that *D. alata* presents a high adsorption capacity. The results show that *D. alata* can be used for removing Ni(II) in ethanol solutions.

Keywords: *Dypterix alata*; nickel; ethanol.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de etanol combustível do mundo, com a produção de 24,9 bilhões de litros na safra 2008/2009. Com a produção de carros bicombustíveis, estima-se uma taxa de crescimento na produção brasileira de etanol para atender os mercados interno e externo.^{1,2}

Para que o etanol combustível brasileiro seja introduzido com êxito no mercado internacional, é de extrema importância um maior rigor na regulamentação quanto aos constituintes e possíveis impurezas presentes neste combustível. Tais impurezas, mesmo em baixas concentrações, podem influenciar negativamente o desempenho do motor,^{3,4} intensificar as propriedades corrosivas do etanol,⁵ aumentar os níveis de emissão de poluentes,⁵ poluição de solo, ar e águas, aumentando problemas na saúde pública. Assim, torna-se importante a identificação e quantificação destas impurezas, as quais podem ser incorporadas ao etanol durante as etapas de plantio, processamento e/ou armazenamento.

Dentre os contaminantes inorgânicos encontrados no álcool combustível destacam-se os ânions, tais como sulfato e cloreto e os íons metálicos, tais como potássio, sódio, ferro, níquel e cobre, sendo os três últimos, geralmente, provenientes de processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação e reservatórios das destilarias.

A extração por fase sólida é um procedimento analítico usual para remoção de contaminantes, especialmente metais, numa dada matriz.⁶ Trocadores iônicos e matrizes quelantes são as duas classes mais importantes de extratores de fase sólida. Na maioria dos casos, a extração é realizada com o emprego de adsorventes disponíveis comercialmente. Entretanto, outros materiais denominados bioadsorventes vêm sendo empregados com êxito em processos de separação e pré-concentração de íons metálicos.^{7,8} O termo bioadsorvente designa material que não seja produzido sinteticamente; adicionalmente, são de fácil aquisição e, em alguns casos, são subprodutos de processos industriais.⁹

Diversos bioadsorventes são utilizados para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais.¹⁰⁻¹⁵ No entanto, procedimentos analíticos envolvendo etapas de remoção e pré-concentração utilizando bioadsorventes em meio alcoólico ainda não são comuns.¹⁶⁻¹⁸

O baru é uma leguminosa arbórea encontrada no cerrado brasileiro pertencente à espécie *Dypterix alata* e família *Leguminisae*. É conhecido popularmente, em diferentes regiões, por vários nomes como barujo, cumbaru e cumaru, entre outros. O fruto é uma noz ovoide de casca marrom. A polpa, composta de uma massa consistente, esponjosa, recobre uma semente constituída por uma casca lenhosa, dura e espessa, que encerra uma amêndoa oleosa de forma elíptica.¹⁹ A amêndoa constitui fonte significativa de lipídios, proteínas (30%) e, consequentemente, de calorías, além de fibras alimentares.²⁰ A amêndoa do baru apresenta teor proteico superior aos de leguminosas de grãos, como ervilha (23%), feijão comum (20%), feijão de corda (22%) e grão de bico (16%), portanto, sendo recomendada numa dieta alimentar.²¹ Por outro lado, não há trabalhos descritos na literatura que utilizem a amêndoa de baru para remoção de espécies químicas, principalmente, em meio orgânico.

O objetivo deste trabalho foi investigar o uso da amêndoa de *Dypterix alata* (baru) como bioadsorvente de baixo custo para a remoção de níquel em álcool etílico hidratado.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação e reagentes

Para determinação de níquel foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica por chama modelo Varian SpectrAA 220 (Varian®, Victoria, Austrália) cujas condições operacionais recomendadas pelo fabricante foram: comprimento de onda de 232 nm e vazões do acetileno e ar comprimido de 2,0 e 13,5 L min⁻¹, respectivamente.

Para as medidas de pH, foi utilizado um potenciômetro modelo PG1800 (Gehaka, São Paulo, SP).

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico e água desionizada (18,2 MΩ cm), proveniente de um

*e-mail: nmmcoelho@ufu.br

sistema de purificação de água Milli-Q®, da Gehaka. As soluções de Ni(II) para leituras no espectrofotômetro de absorção atômica por chama (FAAS) foram preparadas por meio de diluições sucessivas de solução estoque de Ni(II), concentração 1000,0 mg L⁻¹ (Carlo Erba, Val de Reuil, França), em álcool etílico P.A. (Cromoline, Diadema, SP).

O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Vetec, Rio de Janeiro, RJ) e HCl 0,1 mol L⁻¹ (Nuclear, São Paulo, SP).

As amostras de etanol combustível foram obtidas em diferentes postos de combustíveis da cidade de Uberlândia, MG. Os experimentos de remoção foram realizados utilizando uma mesa agitadora (Tecnal, Piracicaba, SP) e soluções padrão de Ni(II) preparadas por diluição em álcool combustível.

Preparação do bioadsorvente

As sementes de *Dypterix alata* utilizadas neste trabalho foram coletadas na cidade de Cristalina - GO, no período de agosto-setembro de 2009. O espécime está disponível no *Herbarium* do Instituto de Biologia, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, como depósito exemplar nº 55720.

As sementes maduras foram colhidas e transportadas ao laboratório. As amêndoas foram separadas, trituradas em liquidificador de uso doméstico, peneiradas (faixa granulométrica de 250 a 500 µm) e secas à temperatura ambiente. O procedimento para lavagem do material foi realizado nas seguintes etapas: aproximadamente 5,0 g do bioadsorvente foram misturados com 100,0 mL de água desionizada, sob agitação, por 30 min. A solução foi, então, filtrada e a porção decantada foi lavada com 100,0 mL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹, sob agitação, por 30 min. A solução foi filtrada e a porção decantada foi lavada com água deionizada várias vezes até alcançar pH 7,0. Esta porção foi então seca à temperatura ambiente por 48 h e deixada no dessecador, sob vácuo.

Caracterização do bioadsorvente

O espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo 8300 (Quioto, Japão) com faixa espectral variável de 700 a 4000 cm⁻¹ foi utilizado para elucidar os grupos funcionais presentes no material bioadsorvente. A amostra foi triturada com KBr (grau analítico) em uma proporção de 1:100 (m/m) para a obtenção de uma pastilha por prensagem.

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do material bioadsorvente tratado e da amêndoa *in natura*, várias alíquotas de 50,0 mL de solução NaCl 0,01 mol L⁻¹ foram colocadas em frascos de polietileno, ajustando-se o pH₀ entre 2 e 12 com soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Então, 0,15 g do bioadsorvente foram adicionados às soluções de diferentes valores de pH₀, mantendo-se a mistura sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Ao final deste período, as amostras foram filtradas e medido o valor de pH_f de cada filtrado. O valor do PCZ corresponde à faixa onde o pH da solução se mantém constante, ou seja, pH_f - pH₀ é igual a zero.

Estudo de parâmetros da adsorção

Os parâmetros que influenciam a adsorção de Ni(II), como pH da solução e tempo de agitação, foram estudados utilizando-se como estratégia de otimização o método univariado e os experimentos foram realizados em batelada. Em frascos de polietileno, 0,100 g do bioadsorvente foram misturados com 20,0 mL de solução alcoólica contendo 10,0 mg L⁻¹ de Ni(II). Em seguida, a mistura foi agitada a 120 rpm, por 30 min, à temperatura ambiente. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro (Vetec, filtração média). O Ni(II) foi

quantificado na solução antes e após os experimentos de adsorção.

A massa do metal adsorvido Q_e (mg/g) foi calculada subtraindo-se a concentração da solução inicial C_i (mg L⁻¹) da solução final C_f (mg L⁻¹), multiplicando o valor obtido pelo volume da solução V (0,020 L) e dividindo pela massa do bioadsorvente m (g), conforme Equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

Isoterma de adsorção

Em frascos de polietileno, 0,100 g do material bioadsorvente de faixa granulométrica entre 250 a 500 µm foram adicionadas à solução alcoólica de Ni(II) em pH 7,0, na faixa de concentração de 1,0 a 100,0 mg L⁻¹ de Ni(II). Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 45 min, à temperatura ambiente. A solução foi, então, filtrada e a concentração de Ni(II) determinada por FAAS.

As isotermas de adsorção (concentração do soluto na fase sólida Q_e (mg/g) em função da concentração do soluto na fase líquida C_f (mg/L)) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich.

Estudo de interferentes

A competição de íons metálicos pelos sítios de adsorção do bioadsorvente foi avaliada quantificando-se o teor Ni(II) nas soluções contendo Ni(II) e o íon interferente e em soluções contendo somente Ni(II). Para isto, prepararam-se diversas soluções, nas proporções de 1:1 e 1:2 contendo 5,0 mg L⁻¹ Ni(II) e o íon interferente, a saber: Na(I), Cu(II), Zn(II) e Fe(II). As condições experimentais foram: 0,100 g do material bioadsorvente, faixa granulométrica de 250 a 500 µm, 20 mL da solução em pH 7,0, tempo de 45 min e temperatura ambiente. A solução foi, então, filtrada e a concentração de Ni(II) determinada por FAAS.

Aplicação do método proposto

O bioadsorvente proposto foi aplicado em amostras comerciais de álcool combustível obtidas de três postos de combustível na cidade de Uberlândia, MG. 20 mL de amostra foram colocados em contato com 0,100 g do material bioadsorvente durante 45 min. Posteriormente, o sobrenadante foi filtrado e a solução alcoólica foi analisada por FAAS para avaliar a capacidade de remoção de Ni(II).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do bioadsorvente

No espectro de FTIR do bioadsorvente proposto (Figura 1) observa-se uma banda larga centrada em 3400,5 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento de ligações O-H e N-H de amidas, devido ao elevado conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e unidades de lignina presentes no material.²² Estudos relatam que as propriedades adsorptivas de materiais naturais responsáveis na remoção de íons metálicos estão relacionadas aos grupos funcionais principalmente das proteínas e ácidos graxos.²³ Os picos que aparecem em 2926,0 e 2854,6 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH₂, atribuídos predominantemente ao componente lipídico do material. Na região de 1745,5 e 1652,9 cm⁻¹, este conjunto pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O, devido à presença de grupo carbonila, fazendo parte dos ácidos graxos da porção lipídica e das amidas

da porção proteica. Os picos observados em $1539,1\text{ cm}^{-1}$ podem se atribuídos ao estiramento da ligação C-N e também à deformação da ligação N-H presentes nas proteínas da amêndoa. As duas bandas fracas em $1460,1$ e $1373,3\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à deformação axial da ligação C=N e/ou à deformação angular de ligação N-H. A banda em $1163,0\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao alongamento da ligação C-O-C presente no material.^{24,25}

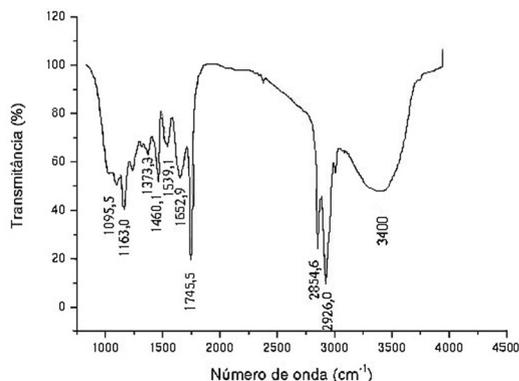


Figura 1. Espectro de infravermelho das amêndoas de baru

Os pontos de carga zero (pH_{pcz}) da amêndoa de baru *in natura* e após tratamento ácido foram de 6,85 e 4,10, respectivamente, indicando que os sítios da superfície do material bioadsorvente tratado apresentaram características ácidas.

O pH correspondente ao ponto crítico é conhecido como ponto de carga zero (*point of zero charge* – PZC) ou ponto isoelétrico (*isoelectric point* – IEP). Assim, quando um suporte sólido, como a amêndoa de baru, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PCZ, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o PCZ, a superfície é carregada negativamente e, de preferência, o suporte sólido adsorve cátions.²⁶

Estudo de parâmetros de adsorção

Na literatura é mostrado que o pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais por bioadsorção, pois a carga dos sítios ativos na superfície do bioadsorvente devido aos grupos funcionais presentes pode mudar dependendo do pH.^{27,28}

Para avaliar a influência do pH no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (2,0-9,0). Os resultados obtidos, Figura 2, mostram que para o íon metálico estudado, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor de pH da solução até 7,0. Nestas condições, o $Q_{e\text{max}}$ (mg/g) foi de 1,305. Para valores de pH acima de 7,0 a capacidade de adsorção deste metal diminuiu, devido possivelmente à precipitação do mesmo na forma de hidróxido e à inibição da adsorção do íon metálico pela superfície do adsorvente.²⁸⁻³⁰

O tempo para a interação entre o cátion e o adsorvente é um importante parâmetro a ser estudado, visando avaliar o tempo de retenção necessária para que a adsorção ocorra com valores satisfatórios em sistemas alcalófilos. O efeito do tempo de agitação na adsorção de Ni(II) foi estudado na faixa de 5 a 90 min, como mostra a Figura 3. A quantidade de íons Ni(II) retida pelo material bioadsorvente aumentou consideravelmente do tempo de 5 a 45 min, mostrando um aumento da capacidade de adsorção (Q_e) de 0,559 para 1,435 mg/g. Entretanto, entre 45 a 90 min não houve um aumento significativo de íons adsorvidos por grama de bioadsorvente utilizado. O tempo de 45

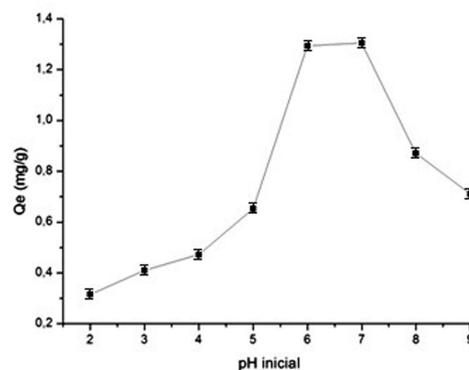


Figura 2. Efeito da variação do pH da solução em função da adsorção de Ni(II) utilizando amêndoas de baru após tratamento ácido. Condições: $V_{\text{sol}} = 20,0\text{ mL}$; $\text{Ni(II)} = 20\text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 min; faixa granulométrica = 250-500 μm e $m = 0,100\text{ g}$

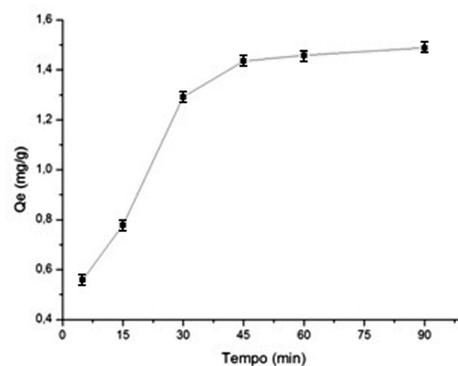


Figura 3. Efeito da variação do tempo de agitação em função da adsorção de Ni(II) utilizando amêndoas de baru após tratamento ácido. Condições: $V_{\text{sol}} = 20,0\text{ mL}$; $\text{pH} = 7,0$; $\text{Ni(II)} = 10\text{ mg L}^{-1}$; faixa granulométrica = 250-500 μm e $m = 0,100\text{ g}$

min foi escolhido devido ao bom resultado apresentado na adsorção $Q_{e\text{max}}$ (mg/g) 1,435 do íon Ni(II).

Isotermas de adsorção

Os estudos de equilíbrio da sorção do Ni(II) foram processados utilizando modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido no bioadsorvente (Q_e) e os íons que ficam na solução (C_f), a uma temperatura constante. O modelo de Langmuir considera a sorção em monocamada na superfície, com um número definido de lugares disponíveis, e obedece a seguinte equação (Equação 2):

$$Q_e = \frac{q_{\text{max}} b C_f}{1 + b C_f} \quad (2)$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), q_{max} é a máxima quantidade dos íons do metal por unidade de peso do bioadsorvente para formar uma monocamada na superfície em mg/g, C_f é a concentração do íon metálico na condição de equilíbrio mg L^{-1} e b é a constante relativa à afinidade dos sítios disponíveis na superfície com os íons do metal em L/mg , indicando a energia de adsorção.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas, conforme a Equação 3:

$$Q_e = K_f C_f^{1/n} \quad (3)$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), K_f é um indicador da capacidade de adsorção do material (L/g) e n representa a eficiência do processo de adsorção.

As constantes de Langmuir e Freundlich foram determinadas pela regressão linear das equações linearizadas e os resultados estão apresentados na Tabela 1. O modelo de Langmuir ajusta-se muito bem ao dado experimental obtido para a espécie Ni(II), como pode ser observado pelo valor do coeficiente de correlação, R^2 , apresentado. O valor de $q_{máx}$ obtido pelo modelo para Ni(II) reflete a capacidade de carga desta espécie metálica pelo bioadsorvente, refletindo uma boa capacidade de adsorção, que apresentou um valor de 1,904 mg/g. O parâmetro R_L ($0 < R_L < 1$) mostra que a adsorção é favorável ($R_L = 0,245$) para o material.

Tabela 1. Constantes de adsorção de Ni(II) pela amêndoa de baru

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{máx}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (L/mg)	$1/n$	R^2
Ni(II)	1,904	0,034	0,993	0,101	0,863	0,979

Para o modelo de Freundlich observa-se um bom ajuste dos dados experimentais para a espécie avaliada, como mostra o valor de R^2 , que apresentou um coeficiente de correlação de 0,979 (Tabela 1). Os valores das constantes K_f e n (constantes de Freundlich) mostram uma fácil adsorção dos metais pelo material bioadsorvente tratado. O valor de n , que é relativo à distribuição de íons unidos aos sítios ativos no bioadsorvente, é representado pelo valor de 1,159, sendo que valores maiores que a unidade indicam que os íons da espécie presente são favoravelmente adsorvidos sob as condições experimentais testadas.

Estudo de interferentes e aplicação do método proposto

O comportamento de possíveis interferentes no sistema foi avaliado com o intuito de se obter informações acerca da aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras na presença de possíveis interferentes.

A influência dos interferentes foi verificada através da comparação das porcentagens de remoção de uma solução contendo apenas íon Ni(II) com os resultados obtidos de remoção de Ni(II) naquelas que apresentavam os interferentes nas proporções mostradas na Figura 4. Para este estudo, uma determinada espécie é considerada como interferente para a remoção de Ni(II) no procedimento proposto quando a diferença entre os valores de remoção da solução contendo apenas íons Ni(II) e aquelas contendo os possíveis íons interferentes for superior a 10%.

A Figura 4 mostra as respectivas proporções Ni(II):interferente e as porcentagens de remoção de íon Ni(II).

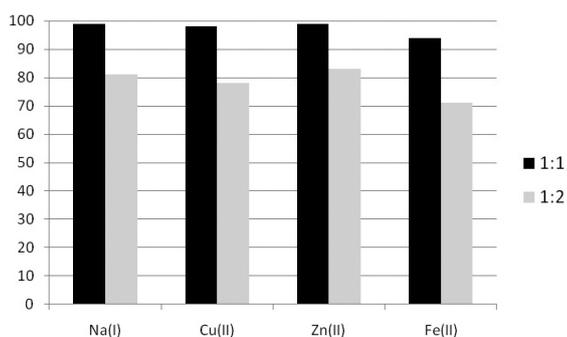


Figura 4. Efeito de interferentes na adsorção de Ni(II) utilizando amêndoas de baru

De acordo com os resultados os íons Na(I), Cu(II), Zn(II) e Fe(II) não apresentam interferência para o procedimento de adsorção do íon Ni(II), se as concentrações dos mesmos estiverem abaixo ou em igual concentração do íon Ni(II) na solução de etanol combustível. A quantidade de íons adsorvida na superfície de sólidos é fortemente influenciada pelo raio dos íons hidratados, pela constante de hidrólise, eletronegatividade do metal, etc.³¹ Os raios dos íons hidratados em estudo são similares (variando de 0,404 nm para Ni(II) a 0,358 nm para Na (I)), enquanto o valor da constante de hidrólise (K_h), dado em pK_a , varia de 9,9 para Ni(II) a 14,2 para Na(I). Há, no entanto, diferença na eletronegatividade dos metais estudados, Ni(II) (1,9) ~ Cu(II) (1,9) ~ Fe(II) (1,8) > Zn(II) (1,6) > Na(I) (0,9). Sendo assim, a menor afinidade de outros cátions metálicos para adsorção específica sobre a superfície do baru pode ser explicada pela menor eletronegatividade e maior estabilidade destes cátions em solução.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de remoção de Ni(II) em amostras de diversos postos de combustíveis da cidade de Uberlândia, MG. Estudos dos parâmetros de mérito do método analítico indicam a equação da curva de calibração de $Y = 0,0519 X - 0,026$; onde Y é o sinal analítico (absorbância) e X é concentração de Ni(II) ($mg L^{-1}$). O coeficiente de correlação foi de 0,9983 e o limite de detecção foi de 0,026 $mg L^{-1}$, calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pela sensibilidade do método analítico. Como não foi possível detectar Ni(II) nestas amostras foi necessária a adição de níquel nas mesmas. Os resultados mostram que os valores de remoção variaram de 91,7-92,0% para 10,0 $mg L^{-1}$ de Ni(II), portanto, sendo considerados satisfatórios.

Tabela 2. Resultados da remoção de Ni(II) em amostras de etanol combustível

Amostras	Concentração inicial ($mg L^{-1}$)	Concentração final ($mg L^{-1}$)	% Remoção
1	10,0	0,81	91,9
2	10,0	0,80	92,0
3	10,0	0,83	91,7
4	10,0	0,81	91,9
5	10,0	0,83	91,7

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que a amêndoa de baru tratada com ácido HNO_3 0,5 $mol L^{-1}$ se apresenta como um material bioadsorvedor de íon níquel em solução alcoólica. O estudo da capacidade de adsorção mostrou que os melhores resultados foram obtidos no pH da solução de 7,0 e tempo de contato de 45 min. A Equação de Langmuir descreveu adequadamente os dados de equilíbrio, sendo a capacidade de adsorção máxima de 1,904 mg/g. O valor de R_L indica que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado Minas Gerais (FAPEMIG) e da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- Goldemberg, J.; Nigro, F. E. B.; Coelho, S. T.; *Bioenergia no Estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas*, Imprensa Oficial do Estado de São Paulo: São Paulo, 2008.

2. Goldemberg, J.; Coelho, S. T.; Guardabassi, P.; *Energy Policy* **2008**, *36*, 2086.
3. Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 426.
4. Brüning, I. M. R. A.; Malm, L. B.; *Boletim Técnico da Petrobrás* **1982**, *25*, 217.
5. Taylor, D. B.; Synovec, R. E.; *Talanta* **1993**, *40*, 495.
6. Tewari, P. K.; Singh, A. K.; *Talanta* **2001**, *53*, 823.
7. Godlewska-Zylkiewicz, B.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31*, 175.
8. Veglio, F.; Beolchini, F.; *Hydrometallurgy* **1997**, *44*, 301.
9. Nakajima, A.; *Water Res.* **2002**, *36*, 2091.
10. Sankararamkrishnam, N.; Dixit, A.; Iyengar, I.; Sanghi, R.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 2377.
11. Saltali, K.; Sari, A.; Aydin, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 258.
12. El-Ashtouky, E. S. Z.; Amin, N. K.; Abdelwahab, O.; *Desalination* **2008**, *223*, 162.
13. Acar, F. N.; Eren, Z.; *J. Hazard. Mater. B* **2006**, *137*, 909.
14. Argun, M. E.; Dursun, S.; Karatas, M.; *Desalination* **2009**, *249*, 519.
15. Pehlivan, E.; Cetin, S.; Yanik, B. H.; *J. Hazard. Mater. B* **2006**, *135*, 193.
16. Bianchin, J. N.; Martendal, E.; Mior, R.; Alves, V. N.; Araújo, C. S. T.; Coelho, N. M. M.; Carasek, E.; *Talanta* **2009**, *78*, 333.
17. Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N. M. M.; Bianchin, J. N.; Roux, K. C. D. P.; Martendal, E.; Carasek, E.; *Talanta* **2009**, *80*, 1133.
18. Lima, A. J. B.; Cardoso, M. G.; Guerreiro, M. C.; Pimentel, F. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 247.
19. Siqueira, A. C. M. F.; Nogueira, J. C. B.; Morais, E.; Kageyama, P.; Murgel, J. M. T.; Zandarin, M. A.; *Bol. Instit. Flor.* **1986**, *40*, 281.
20. Takemoto, E.; Okada, I. A.; Garbelotti, M. L.; Tavares, M.; Aued-Pimentel, S.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2001**, *60*, 113.
21. Togashi, M.; Sgarbieri, V. C.; *Ciênc. Tecnol. de Alim.* **1994**, *14*, 85.
22. Stuart, B.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 2004.
23. Araújo, C. S. T.; Melo, E. I.; Alves, V. N.; Coelho, N. M. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1727.
24. Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Lima, E. C.; Airoidi, C.; Gushikem, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 527.
25. Lima, E. C.; Royer, B.; Vagheti, J. C. P.; Brasil, J. L.; Simon, N. M.; Dos Santos, A. A.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Benvenuti, E. V.; Da Silva, E. A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *140*, 211.
26. Rodríguez-Reinoso, F.; *Carbon* **1998**, *36*, 159.
27. Roldan, P. S.; Alcantara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 574.
28. Ngah, W. S. W.; Hanafiah, M. A. K. M.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 3935.
29. Pino, G. H.; Mesquita, L. M. S.; Torem, M. L.; Pinto, G. A. S.; *Miner. Engin.* **2006**, *19*, 380.
30. Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J.; *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 132.
31. Canet, L.; Ilpide, M.; Seta, P.; *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 1851.