



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
IFG CAMPUS GOIÂNIA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Leandro de Brito Silva**

**ESTUDO DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO EM RESERVATÓRIOS DE USINAS  
HIDRELÉTRICAS NO ESTADO DE GOIÁS:  
Análise por geoprocessamento e desenvolvimento de metodologia analítica de poluentes  
em água**

**Goiânia, 2021**



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
IFG CAMPUS GOIÂNIA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Leandro de Brito Silva**

**ESTUDO DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO EM RESERVATÓRIOS DE USINAS  
HIDRELÉTRICAS NO ESTADO DE GOIÁS:  
Análise por geoprocessamento e desenvolvimento de metodologia analítica de poluentes  
em água**

Dissertação de Mestrado Profissional em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Fontes Alternativas de Água - Contaminação de Corpos Hídricos e Química Ambiental Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schimidt

Coorientadora: Profa. Dra. Mariângela Fontes Santiago

**Goiânia, 2021**

S586e Silva, Leandro de Brito.

Estudo de risco de contaminação em reservatórios de usinas hidrelétricas no estado de Goiás: análise por geoprocessamento e desenvolvimento de metodologia analítica de poluentes em água / Leandro de Brito Silva. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2021.

112 f: il.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schmidt.

Coorientadora: Profa. Dra. Mariângela Fontes Santiago.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Pró-Reitoria de Pós-Graduação, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX). 2. Quimiometria. 3. Poluentes em água - análise. 4. Reservatórios de Usinas Hidrelétricas (UHE) – estado de Goiás. I. Schmidt, Fernando (orientador). II. Santiago, Mariângela Fontes (coorientadora). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Alisson de Sousa Belthodo Santos CRB1/ 2.266  
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO  
NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese  | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação                      | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação                             | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |   |

**Nome Completo do Autor:** Leandro de Brito Silva

**Matrícula:** 20182011140178

**Título do Trabalho:** Estudo de risco de contaminação em reservatórios de usinas hidrelétricas no estado de Goiás: Análise por geoprocessamento e desenvolvimento de metodologia analítica de poluentes em água

**Autorização - Marque uma das opções**

- Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
- Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ (Embargo);
- Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2** ou **3**, marque a justificativa:

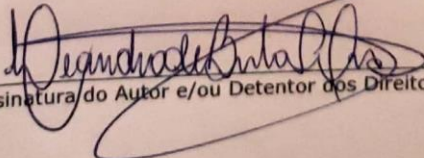
- O documento está sujeito a registro de patente.  
 O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.  
 Outra justificativa: \_\_\_\_\_

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Goiânia, 30/08/2021.

  
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais



**INSTITUTO FEDERAL**  
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
CÂMPUS GOIÂNIA

**PARECER 11/2021 - GYN-CMTPS/GYN-DPPGE/CP-GOIANIA/IFG**

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
IFG CÂMPUS GOIÂNIA  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**LEANDRO DE BRITO SILVA**

**ESTUDO DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO EM RESERVATÓRIOS NO ESTADO DE GOIÁS: ANÁLISES POR  
GEOPROCESSAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA DE POLUENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa.

Linha de Pesquisa: Fontes Alternativas de Água.

Aprovado em: 05/08/2021

Orientador e Presidente Prof. Dr. FERNANDO SCHMIDT – PPGTPS IFG

Avaliadora Prof.ª Dr.ª WARDE ANTONIETA DA FONSECA ZANG – PPGTPS IFG

Avaliador externo Prof. Dr. JOSE AUGUSTO DA COL – UDESC

Suplente Prof. Dr. LUCAS NONATO DE OLIVEIRA – PPGTPS IFG

Suplente Prof. Dr. JOSÉ DANIEL RIBEIRO DE CAMPOS – UEG – Campus Anápolis

Documento assinado eletronicamente por:

- Warde Antonieta da Fonseca Zang, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 15/10/2021 08:04:49.
- Fernando Schmidt, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 11/08/2021 16:09:15.
- José Augusto da Col, JOSÉ AUGUSTO DA COL - OUTROS - IFG - CÂMPUS GOIÂNIA (10870883000225), em 25/08/2021 10:01:03.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 04/08/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifg.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 186564

Código de Autenticação: 39ccc1af67



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Rua 75, nº 46, Centro, GOIÂNIA / GO, CEP 74055-110

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha esposa, Natália Barbosa da Costa, e às minhas filhas, Camilly Vitória Costa Silva e Valentina Costa Silva, pelas minhas ausências em busca de conhecimento e crescimento profissional. Meus três amores, meu porto seguro!

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Ronei J. Poppi (*in memoriam*), pelos testes iniciais com amostras orgânicas em FRX e possibilitaram confirmar as bases deste trabalho.

Ao Professor Doutor Fernando Schimdt, pela orientação, apoio, discussões e críticas que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Mariângela Fontes Santiago pela coorientação e apoio à pesquisa disponibilizando a estrutura do Laboratório de Enzimologia e Materiais Bioativos. (Lenzibio) da UFG.

À Jhécica C. S. Golveia, colega do grupo de pesquisa, precursora da pesquisa com fibras vegetais de sabugo de milho e que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

À Furnas Centrais Elétricas, principalmente ao Alexandre de Castro, gerente da Divisão de Tecnologia em Engenharia Civil e Hidráulica – DTEC.E por todo apoio técnico financeiro para a execução da pesquisa.

Ao Instituto Federal de Goiás e a todos os docentes que contribuíram com minha formação profissional durante o período do mestrado.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Química da DTEC.E, por todo suporte necessário para realização de análises, em especial ao Emerson da Silveira Dias pelo grande apoio na realização de experimentos.

Muito obrigado!

## **EPÍGRAFE**

It always seems impossible until it's done.

**Nelson Rolihlahla Mandela**



Título: Estudo de risco de contaminação em reservatórios de usinas hidrelétricas no estado de Goiás: Análise por geoprocessamento e desenvolvimento de metodologia analítica de poluentes em água

Autor: Leandro de Brito Silva

Orientador: Dr. Fernando Schimidt

Coorientadora: Dr.<sup>a</sup> Mariângela Fontes Santiago

## RESUMO

Os compostos orgânicos e inorgânicos, quando acima dos limites impostos pela legislação, comprometem a qualidade das águas em corpos hídricos e se tornam poluentes que podem causar impactos variados. Especialmente em reservatórios de Usinas Hidrelétricas (UHE), onde podem ocorrer atividades secundárias, como irrigação, pesca, lazer, abastecimento de cidades etc. Portanto, o objetivo deste trabalho foi identificar áreas de reservatórios no estado de Goiás sob risco potencial de contaminação das águas e desenvolver metodologia para detectar e quantificar poluentes presentes na água, com foco na pesquisa em algumas substâncias definidas pela legislação brasileira. Para a identificação das potenciais áreas de risco, utilizou-se um software de geoprocessamento aliado à base de dados do IBGE, do SIEG e de uso e cobertura do solo do projeto MapBiomass. Para detecção e quantificação de poluentes foi utilizada a extração e pré-concentração dos analitos em fase sólida (SPE), seguida pela análise em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) e pelo tratamento estatístico e multivariado dos dados de espalhamento e fluorescência. Para extração em fase sólida foram utilizadas fibra vegetal de sabugo de milho e resina de troca catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup>. Ambas receberam tratamento com ácido e com base, foram submetidas a análises de caracterização e comparadas com cartuchos SPE comerciais. Em quatro reservatórios do estado de Goiás foram identificados riscos potenciais de contaminação da água por resíduos de agrotóxicos oriundos de pastagem, soja e cana. Em dois reservatórios foram identificados os riscos de contaminação da água por metais oriundos de atividades de mineração. A análise da água coletada nesses reservatórios mostrou que o ferro ultrapassou o limite de potabilidade da água de 0,3mg/L, nas quatro UHE analisadas, além de alumínio acima de 0,2mg/L na UHE Itumbiara. Os resultados reforçam a importância do monitoramento. A caracterização mostrou os efeitos dos tratamentos com ácido e base, auferindo à fibra vegetal e à resina catiônica atributos desejáveis para melhorar a capacidade de adsorção. O modelo PLS utilizado na calibração multivariada, após a extração em fibra vegetal de sabugo de milho tratada com ácido, apresentou bons resultados para diuron e glifosato em fibra # 100 Mesh. Na calibração univariada, aplicada a metais dissolvidos em água após extração SPE, a redução da granulometria da fibra vegetal e um maior volume de solução foram importantes para obtenção de bons resultados para Fe, Cu e Zn adsorvidos em fibra e resina tratados com base, bem como no cartucho SPE catiônico. Testes mostraram a estabilidade aos raios X dos materiais adsorventes, por 10 análises consecutivas e por até 60 dias. O limite de quantificação (LQ) calculado para glifosato em fibra tratada com ácido foi de 0,134mg/L, e de Fe, Cu e Zn em fibra tratada com base foi 0,199, 0,122 e 0,157mg/L respectivamente. Os LQ mostram que a metodologia SPE e FRX atendem aos limites máximos permitidos na legislação brasileira para potabilidade da água e para classificação de águas naturais, com exceção do cobre que não atendeu a Resolução CONAMA 357.

**Palavras-chaves:** Fibra vegetal de sabugo de milho. Extração em fase sólida. Fluorescência de Raios X. Modelo PLS. Glifosato. Metais.

Title: Contamination risk study in hydroelectric power reservoirs in the state of Goiás: Analysis by geoprocessing and development of analytical methodology of pollutants in water  
Author: Leandro de Brito Silva  
Adviser: Dr. Fernando Schimidt  
Co-adviser: Dr.<sup>a</sup> Mariângela Fontes Santiago

## ABSTRACT

Organic and inorganic compounds, when above the limits imposed by legislation, compromise the quality of water in water bodies and become pollutants that can cause varied impacts. Especially in Hydroelectric Power Plants (HPP) reservoirs, where may occur secondary activities such as irrigation, fishing, leisure, supplying cities, etc. Therefore, the objective of this work was to identify reservoir areas in the state of Goiás at potential risk of water contamination and develop a methodology to detect and quantify pollutants present in water, focusing on research on some substances defined by Brazilian legislation. To identify potential risk areas, a geoprocessing software was used, combined with the IBGE and SIEG databases and the MapBiomas project's land use and land cover database. For detection and quantification of pollutants, extraction and pre-concentration of solid phase analytes (SPE) were used, followed by analysis in an X-Ray Fluorescence (FRX) spectrometer and by statistical and multivariate treatment of scattering and fluorescence data. For solid phase extraction were used corn cob vegetable fiber and Amberlite IR-120® cation exchange resin. Both materials were treated with acid and with base, were subjected to characterization analyzes and compared with commercial SPE cartridges. In four reservoirs in the state of Goiás, potential risks of water contamination by pesticide residues from pasture, soy and sugarcane were identified. In two reservoirs, the risks of water contamination by metals from mining activities were identified. The analysis of the water collected in these reservoirs showed that iron exceeded the water potability limit of 0.3mg/L in the four analyzed HPPs, in addition to aluminum above 0.2mg/L in the Itumbiara HPP. The results reinforce the importance of monitoring. The characterization showed the effects of treatments with acid and base, giving the vegetable fiber and cationic resin desirable attributes to improve the adsorption capacity. The PLS model used in the multivariate calibration, after extraction in vegetable fiber from acid-treated corn cob, showed good results for diuron and glyphosate in # 100 Mesh fiber. In the univariate calibration, applied to metals dissolved in water after SPE extraction, the reduction of the vegetable fiber granulometry and a greater volume of solution were important to obtain good results for Fe, Cu and Zn adsorbed on fiber and resin treated with base as well. as in the cationic SPE cartridge. Tests showed the X-ray stability of the adsorbent materials, for 10 consecutive analyzes and for up to 60 days. The calculated limit of quantification (LQ) for glyphosate in acid treated fiber was 0.134mg/L, and for Fe, Cu and Zn in base treated fiber was 0.199, 0.122 and 0.157mg/L respectively. The LQ show that the SPE and FRX methodology meet the maximum limits allowed in the Brazilian legislation for water potability and for the classification of natural waters, except for copper that did not comply with CONAMA Resolution 357.

**Keywords:** Corn cob vegetal fiber. Solid phase extraction. X-ray fluorescence. PLS model. Glyphosate. Metals.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Fluorescência vs espalhamento de raios X. Adaptado de Google imagens (2020)</i> .....	25
<i>Figura 2 - Fluxograma da metodologia</i> .....	30
<i>Figura 3 - Extração em fibra vegetal. Adaptado de Google Imagens (2020)</i> .....	33
<i>Figura 4 - Preparação de pastilhas via prensagem (20 ton.). Adaptado de Google Imagens (2020)</i> .	33
<i>Figura 5 - Análise de FRX. Dados para quimiometria. Adaptado de Google imagens (2020)</i> .....	34
<i>Figura 6 - Quimiometria: PCA e PLS. Adaptado de Google Imagens (2020) e Schwab (2012)</i> .....	35
<i>Figura 7 - Quimiometria: organização de dados em forma de matriz. Adaptado de Poppi (2010)</i> ....	36
<i>Figura 8 - Decomposição da matriz. Adaptado de Poppi (2010) e Ferreira (2015)</i> .....	36
<i>Figura 9 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Serra da Mesa</i> .....	39
<i>Figura 10 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Batalha</i> .....	42
<i>Figura 11 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Itumbiara</i> .....	46
<i>Figura 12 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Corumbá</i> .....	49
<i>Figura 13 - Potencial Zeta (pH<sub>PZC</sub>) para a fibra #100 tratada com base</i> .....	52
<i>Figura 14 - Pastilhas prensadas de fibra vegetal após leitura no FRX. Fonte: o autor (2019)</i> . .....	53
<i>Figura 15 - Pastilhas prensadas de resina catiônica Amberlite. Fonte: o autor (2019)</i> .....	53
<i>Figura 16 - Difratoogramas da resina de troca catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup></i> .....	57
<i>Figura 17- Difratoogramas da fibra vegetal de sabugo milho</i> .....	57
<i>Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 200 μm - Fibra vegetal #60 in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C)</i> .....	59
<i>Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 100 μm - Fibra vegetal #60 in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C)</i> .....	60
<i>Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 1mm - Amberlite in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C)</i> .....	61
<i>Figura 21 - Corantes em fibra vegetal #60. FRX - resolução angular 2θ de 0,1°</i> .....	65
<i>Figura 22 – Análise PCA dos corantes AT e VE. Scores (a) e loadings (b). PC1 vs PC2</i> .....	66
<i>Figura 23 - PLS fibra com AT e VE. Previsto vs medido. Centragem na média com 4 LV</i> .....	67
<i>Figura 24 – Análise PCA aplicada a 200 pontos. Corantes AT e VE. Scores (a) e loadings (b). PC1 vs PC2</i> .....	68
<i>Figura 25 - Método PLS para AT e VE com dados reduzidos- Previsto vs medido</i> .....	69
<i>Figura 26 - Diuron, Scores da análise PCA – PC1 vs PC2</i> .....	71
<i>Figura 27 - Método PLS para Diuron - Previsto vs medido. Centragem na média com 6 LV</i> .....	72
<i>Figura 28 – Corantes VE e VB, Scores e Loadings da análise PCA – PC1 vs PC2</i> .....	74
<i>Figura 29 - Método PLS para VE e VB –Medido vs previsto. Centragem na média com 6 LV</i> .....	75
<i>Figura 30 - Método PLS para agrotóxicos. Concentração medida vs prevista. Centragem na média com 12 LV</i> .....	79
<i>Figura 31 - Variação nas intensidades de raios X do VB em fibra tratada com ácido. Concentração de 9mg/L. Intervalo de tempo de análise de 45 dias</i> .....	85
<i>Figura 32 - Variação nas intensidades de raios X do AT em fibra tratada com ácido. Concentração 2,5mg/L. 10 leituras no mesmo dia.</i> .....	86
<i>Figura 33 - Variação nas intensidades de raios X do diuron em fibra tratada com ácido. Concentração 9,0 mg/L. Intervalo de tempo de análise de 30 dias</i> .....	87
<i>Figura 34 - Curvas de calibração em papel analítico Shimadzu e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares</i> .....	88
<i>Figura 35 - Curvas de calibração fibra tratada com ácido e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1 até 10 mg/L.</i> .....	89
<i>Figura 36 - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1 até 10 mg/L.</i> .....	90
<i>Figura 37 - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 1,0 mg/L.</i> .....	92
<i>Figura 38 - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.</i> .....	93
<i>Figura 39 - Curvas de calibração Amberlite tratada com ácido e os respectivos coeficientes de</i>	

<i>correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1,0 até 10,0 mg/L.....</i>	94
<b>Figura 40</b> - <i>Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1,0 até 10,0 mg/L.....</i>	95
<b>Figura 41</b> - <i>Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 1,0 mg/L.....</i>	96
<b>Figura 42</b> - <i>Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.....</i>	97
<b>Figura 43</b> - <i>Curvas de tendência Fibra de milho tratada com base, granulometria #100. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.....</i>	98
<b>Figura 44</b> - <i>Curvas de calibração. Fibra de milho tratada com base, granulometria #100.....</i>	99
<b>Figura 45</b> - <i>Curvas de calibração. Cartucho SPE catiônico. ....</i>	100
<b>Figura 46</b> - <i>Variação nas intensidades de raios X de zinco na resina Amberlite. ....</i>	104
<b>Figura 47</b> - <i>Variação nas intensidades de raios X de cobre na resina Amberlite.....</i>	104
<b>Figura 48</b> - <i>Variação nas intensidades de raios X de zinco na fibra vegetal #60 Mesh. ....</i>	105
<b>Figura 49</b> - <i>Variação nas intensidades de raios X de cobre na fibra vegetal #60 Mesh.....</i>	105

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Limites máximos das legislações ambientais</i> .....	19
<i>Tabela 2- Trabalhos publicados com fibra vegetal de sabugo de milho</i> .....	21
<i>Tabela 3-Estudos publicados com a resina Amberlite IR 120<sup>®</sup></i> .....	23
<i>Tabela 4.1 Orgânicos - Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX</i> .....	34
<i>Tabela 4.2 Metais - Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX</i> .....	35
<i>Tabela 5- UHE Serra da Mesa. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água</i> .....	40
<i>Tabela 6 - UHE Serra da Mesa. Resultados de análise de metais em água</i> .....	40
<i>Tabela 7 - UHE Serra da Mesa. Resultados de análise de sedimentos</i> .....	41
<i>Tabela 8 - UHE Batalha. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água</i> .....	43
<i>Tabela 9 - UHE Batalha. Resultados de análise de metais em água</i> .....	43
<i>Tabela 10 - UHE Batalha. Resultados de análise de agrotóxicos em água</i> .....	44
<i>Tabela 11 - UHE Batalha. Resultados de análise de metais em sedimentos</i> .....	44
<i>Tabela 12 - UHE Itumbiara. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água</i> .....	47
<i>Tabela 13 - UHE Itumbiara. Resultados de análise de metais em água</i> .....	47
<i>Tabela 14 - UHE Itumbiara. Resultados de análise em sedimentos</i> .....	48
<i>Tabela 15 - UHE Corumbá. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água</i> .....	50
<i>Tabela 16 - UHE Corumbá. Resultados de análise de metais em água</i> .....	50
<i>Tabela 17 - UHE Corumbá. Resultados de análise em sedimentos</i> .....	51
<i>Tabela 18 - Resultados de massa específica em picnômetro digital Quantacrome UPY-9</i> .....	51
<i>Tabela 19 - Amberlite IR 120<sup>®</sup>. Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500</i> .....	54
<i>Tabela 20 - Fibra vegetal. Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500</i> .....	55
<i>Tabela 21 - Cartuchos SPE Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500</i> .....	56
<i>Tabela 22 - Resultados das análises de área superficial e porosidade da fibra vegetal #60</i> .....	62
<i>Tabela 23 - Resultados das análises de área superficial e porosidade da fibra vegetal #100</i> .....	63
<i>Tabela 24 - Fórmula química de corantes alimentícios</i> .....	64
<i>Tabela 25 - Concentrações dos corantes utilizadas para construção do modelo PLS</i> .....	64
<i>Tabela 26 - PLS Fibra com Corantes. Variância acumulada por variável latente</i> .....	66
<i>Tabela 27 - PLS Fibra com Corantes Erro de Calibração e Correlação Linear</i> .....	66
<i>Tabela 28 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência</i> .....	67
<i>Tabela 29 - Variância acumulada por LV – PLS em dados reduzidos de XRF</i> .....	68
<i>Tabela 30 - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS. Dados reduzidos de XRF</i> .....	68
<i>Tabela 31 - Corantes: Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência</i> .....	69
<i>Tabela 32 - Fórmula química do Diuron, da cafeína e do acetato de ciproterona</i> .....	70
<i>Tabela 33 - Diuron: Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência</i> .....	72
<i>Tabela 34 - Fórmula química de corantes</i> .....	73
<i>Tabela 35 - Corantes. Comprimento de onda e absorbância característicos no UV-Vis</i> .....	74
<i>Tabela 36 - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS em corantes</i> .....	75
<i>Tabela 37 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência</i> .....	76
<i>Tabela 38 - Amarelo Tartrazina. Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência</i> .....	76
<i>Tabela 39 - Amarelo Tartrazina. Resultados UV-Vis vs legislação</i> .....	77
<i>Tabela 40 - Fórmula química de agrotóxicos</i> .....	78
<i>Tabela 41 - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS em agrotóxicos</i> .....	79
<i>Tabela 42 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência: Diuron e Glifosato</i> .....	80
<i>Tabela 43 - Modelo PLS. Dados de predição: Diuron, Glifosato, AMPA e Mancozeb</i> .....	80
<i>Tabela 44 - Comparativo de Modelos PLS adotando-se diferentes regiões angulares de 2<math>\theta</math></i> .....	81
<i>Tabela 45 - Resultados de previsão do Modelo PLS do espalhamento (2<math>\theta</math>: 10° a 40°)</i> .....	81
<i>Tabela 46 - LD e LQ do método vs limites máximos em água</i> .....	82
<i>Tabela 47 - Fibra vegetal. Comparativo de figuras de mérito dos modelos PLS</i> .....	82
<i>Tabela 48 - Resultados de previsão do Modelo PLS. Goniômetro com resolução de 0,01°</i> .....	83
<i>Tabela 49 - Cartucho SPE C8. Comparativo de figuras de mérito dos modelos PLS</i> .....	83
<i>Tabela 50 - Cartucho SPE C8. Resultados de previsão do Modelo PLS. Diuron e Glifosato</i> .....	84
<i>Tabela 51 - Leitura padrão 1,5 mg/L. Calibrações realizadas com fibra tratada com ácido</i> .....	89

<b>Tabela 52</b> - Leitura padrão 1,5 mg/L. Calibrações realizadas com fibra tratada com base.....	90
<b>Tabela 53</b> - Leitura padrão 1,5 mg/L de zinco. Calibrações de segunda ordem.....	91
<b>Tabela 54</b> - Comparativo de leituras. Resina Amberlite tratada com ácido e com base.....	96
<b>Tabela 55</b> - Comparativo de capacidades de adsorção da fibra de sabugo de milho.....	98
<b>Tabela 56</b> - Comparativo de leituras ICP-OES vs Fibra+FRX. Fibra tratada com base #100.....	99
<b>Tabela 57</b> - Comparativo de leituras ICPOES vs SPE+FRX. Cartucho SPE catiônico.....	100
<b>Tabela 58</b> - Limites de detecção (LD) da resina e da fibra vegetal tratadas com base.....	101
<b>Tabela 59</b> - Limites de Detecção de MRC preparados via fusão com borato de sódio - XRF Rigaku	101
<b>Tabela 60</b> - Limites de Detecção de água em papel analítico - XRF Shimadzu.....	101
<b>Tabela 61</b> - Limites de quantificação (LQ) do método vs limites máximos em água.....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANA – Agência Nacional de Águas  
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica  
APHA – *American Public Health Association* (Associação Americana da Saúde Pública)  
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
EDXRF – *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* (FRX por dispersão de energia)  
EPA – *Environmental Protection Agency*  
ETA – Estação de Tratamento de Água  
FRX – Fluorescência de Raios X  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICPOES – *Inducted Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*  
kcps – *Kilo Counts Per Second* (quilo contagens por segundo)  
LC-MS – *Liquid Chromatography – Mass Spectroscopy*  
LD – Limite de Detecção  
LQ – Limite de Quantificação  
LV – *Latent Variable* (Variável Latente)  
MapBiomás – Projeto de Mapeamento Anual da Cobertura e Uso do Solo no Brasil  
MRC – Materiais de Referência Certificados  
MS – Ministério da Saúde  
PC – *Principal Component* (Componente Principal)  
PCA – *Principal Components Analysis* (Análise de Componentes Principais)  
PCR – *Principal Component Regression* (Regressão dos Componentes Principais)  
PC-RJ – Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro  
PZC – *Point Zero Charge* (Ponto de Carga Zero)  
PF – Perda ao Fogo  
PLS – *Partial Least Square* (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)  
PXRF – *Portable X-Ray Fluorescence* (FRX portátil)  
RMSEc – *Root Mean Square Error of Calibration* (Erro médio quadrático da calibração)  
RMSEp – *Root Mean Square Error of Prediction* (Erro médio quadrático da previsão)  
 $R^2_{cal}$  – Coeficiente de Correlação Múltipla para Calibração  
RSD – *Relative Standard Error* (Erro Padrão Relativo)  
SECIMA – Secretaria das Cidades e do Meio Ambiente do Governo de Goiás

SIEG – Sistema Estadual de Geoinformação de Goiás

SIRGAS – Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas

SMWW – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

SPE – *Solid Phase Extraction* (Extração em fase sólida)

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

UHE – Usina Hidrelétrica

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

XRF – *X-Ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios X)

XRS – *X-Ray Scattering* (Espalhamento de Raios X)

WDXRF – *Wavelength Dispersive - X-Ray Fluorescence* (FRX por dispersão de comprimento de onda)



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Poluentes e legislação .....	19
1.2 Extração em fase sólida .....	20
1.3 Fibras vegetais como biossorbentes.....	20
1.4 Resinas de troca iônica para adsorção de metais dissolvidos em água.....	22
1.5 Metodologias de análise de poluentes em água .....	23
1.6 Fluorescência e espalhamento dos raios X .....	24
1.7 Quimiometria, tratamento dos dados, análise PCA e o modelo PLS .....	25
2. OBJETIVOS.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Atividades antrópicas em áreas de reservatórios do estado de Goiás.....	31
3.2 Preparação da fibra vegetal de sabugo de milho.....	31
3.3 Preparação de resina de troca iônica Amberlite IR-120® .....	32
3.4 Caracterização dos materiais .....	32
3.6 Equipamento de fluorescência de raios X.....	34
3.7 Tratamento dos dados por quimiometria, análise PCA e modelo PLS.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1 Atividades antrópicas em áreas de reservatórios do estado de Goiás.....	37
4.1.1 Reservatório da UHE Serra da Mesa.....	38
4.1.2 Reservatório da UHE Batalha.....	41
4.1.3 Reservatório da UHE Itumbiara .....	45
4.1.4 Reservatório da UHE Corumbá.....	48
4.2 Preparação e caracterização dos materiais adsorventes .....	51
4.2.1 Preparação de pastilhas prensadas .....	52
4.2.2 Análises semiquantitativas por fluorescência de raios X .....	54
4.2.3 Análise de Difração de Raios X .....	56
4.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.2.5 Análises de área superficial e porosidade.....	62
4.3 Calibração Multivariada – Análise de compostos orgânicos em água: Extração em fibra vegetal de sabugo de milho tratada com ácido .....	63
4.3.1 – Fibra vegetal #60 Mesh: amarelo tartrazina e vermelho de eritrosina .....	63
4.3.2 – Fibra vegetal #60 Mesh: agrotóxico diuron.....	69
4.3.3 – Fibra vegetal #60 Mesh: vermelho de eritrosina, azul de metileno e verde de bromocresol .....	72
4.3.4 – Fibra vegetal #60 Mesh: amarelo tartrazina, comparação PLS vs UV-vis.....	76

4.3.5 – Fibra vegetal #100 Mesh: diuron, glifosato, AMPA e mancozeb .....	77
4.3.6 – Cartucho SPE C8: diuron, glifosato, AMPA e mancozeb.....	83
4.3.7 – Estabilidade das substâncias orgânicas adsorvidas sobre a fibra vegetal de sabugo de milho .....	84
4.4 Calibração Univariada - Análise de metais em água: Fe, Al, Cu e Zn .....	87
4.4.1 - Extração em papel de filtro analítico Shimadzu® .....	87
4.4.2 - Extração em fibra vegetal de sabugo de milho #60 Mesh: tratamento com ácido e com base .....	88
4.4.3 - Extração em resina catiônica Amberlite-IR120®: tratamento com ácido e com base .....	93
4.4.4 - Extração em fibra vegetal de sabugo de milho #100 Mesh: tratamento com base.....	97
4.4.5 - Extração em cartucho SPE catiônico .....	99
4.4.6 - Limites de Detecção e de Quantificação .....	100
4.4.7 - Estabilidade dos metais adsorvidos nas fases sólidas .....	103
5. CONCLUSÕES .....	106
5.1 Atividades antrópicas em reservatórios - Mapas e análise de água .....	106
5.2 Calibração Multivariada - Análise de compostos orgânicos em água .....	106
5.3 Calibração Univariada - Análise de metais em água.....	107
5.4 Conclusões gerais .....	107
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Poluentes e legislação

Os compostos orgânicos e inorgânicos, quando estão em concentrações maiores do que os limites impostos pela legislação, comprometem a qualidade das águas em corpos hídricos e se tornam poluentes que podem causar impactos variados. Especialmente em reservatórios de Usinas Hidrelétricas (UHE), onde podem ocorrer atividades secundárias, como irrigação, pesca, lazer, abastecimento de cidades e dessedentação de animais.

Alguns poluentes que podem estar presentes em águas superficiais são: fertilizantes agrícolas, agrotóxicos, esgoto doméstico e industrial, compostos orgânicos sintéticos, derivados de petróleo e metais dissolvidos. Entre os orgânicos, destacam-se os agrotóxicos utilizados em lavouras, como o glifosato, utilizados em plantações de trigo, cevada, aveia, soja, feijão e beterraba, que podem causar diversos problemas de saúde em humanos, como: anencefalia, defeitos de nascença, câncer, doença crônica nos rins, dentre outros. Dentre os poluentes inorgânicos estão os elementos presentes como metais dissolvidos em água, que podem ter origem da mineração, de efluentes domésticos e industriais. Acima dos limites impostos por lei, os metais dissolvidos podem causar envenenamento agudo, doenças renais, no fígado, no sistema nervoso central e até a morte (MANAHAN, 2013).

A legislação ambiental brasileira estabelece limites para alguns parâmetros químicos orgânicos e inorgânicos a serem monitorados nos cursos d'água, seja para potabilidade para consumo humano, conforme Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) ou para classificação dos corpos d'água e seus diversos usos, de acordo com a Resolução CONAMA Nº 357 (BRASIL, 2005) e suas alterações. Agrotóxicos como o Glifosato, são amplamente utilizados em lavouras localizadas em margens de reservatórios de usinas hidroelétricas de Furnas em Goiás e cuja presença na água já foi apontada como hipótese na mortandade de peixes do lago Serra da Mesa (GOIÁS, 2016; G1 GOIÁS, 2016). Parâmetros inorgânicos, como metais dissolvidos, também são importantes para avaliar a qualidade da água de um reservatório e seus múltiplos usos, além da geração de energia elétrica. A tabela 1 a seguir apresenta alguns parâmetros e seus limites nas respectivas legislações.

*Tabela 1- Limites máximos das legislações ambientais*

PARÂMETRO	Limites Máximos (mg/L)	
	CONAMA 357/2005 Água Doce Classe 3	Portaria de Consolidação MS Nº5/2017
Carbendazim	-----	0,12
Glifosato	0,28	0,50*
Diuron	-----	0,09
Tebuconazol	-----	0,18
Mancozebe	-----	0,18
Alumínio	0,20	0,20
Bário	1,00	0,70
Boro	0,75	-----
Cobre	0,013	2,00
Ferro	5,00	0,30
Manganês	0,50	0,10
Zinco	5,00	5,00

\*Glifosato+AMPA

A Eletrobras Furnas possui em seu parque gerador 21 usinas hidrelétricas e 82 subestações, próprias e em parceria, localizadas nas cinco regiões do Brasil, um sistema pelo qual passa 40% da energia que move o País [FURNAS, 2018?]. A empresa é responsável pelo monitoramento da qualidade da água dos reservatórios e de poços artesianos, utilizada para abastecimento local e consumo humano dos trabalhadores das UHE. Possui um Laboratório de Química localizado em Aparecida de Goiânia/GO, com instrumentação para análises inorgânicas sendo as análises orgânicas terceirizadas. Tendo em vista a quantidade de cursos d'água sob a responsabilidade de Furnas, faz-se necessário um monitoramento ambiental mais detalhado, para atendimento à legislação e para melhor gestão dos recursos hídricos dos seus reservatórios de UHE e poços de Subestações, principalmente aqueles sob administração própria. Monitorar os parâmetros orgânicos e inorgânicos é fundamental para avaliar quimicamente o impacto do desenvolvimento urbano e da agropecuária sobre os cursos d'água utilizados.

## 1.2 Extração em fase sólida

A extração de fase sólida, ou *Solid Phase Extraction* (SPE) em língua inglesa, constitui uma eficiente e econômica técnica de preparação de amostras para pré-concentração de analitos alvo, pois permite trabalhar com grandes volumes de amostra, concentração do analito de interesse possibilitando menores limites de detecção e de quantificação. O método de SPE tem sido aplicado na determinação de diferentes pesticidas em águas naturais e solos devido às suas vantagens, tais como o alto fator de concentração, diminuição do tempo de preparação da amostra, redução de custos e a diminuição na quantidade de solventes orgânicos (YANG *et al.*, 2011). A extração em fase sólida foi utilizada também para quantificar bromo e iodo por fluorescência de raios X (AN *et al.*, 2014 e LEE *et al.*, 2016).

Após a extração dos compostos de interesse, orgânicos e inorgânicos, ou seja, após a sua retirada da matriz aquosa e sua fixação na fase sólida, esta última pode ser analisada diretamente no espectrômetro FRX, pela intensidade de sinal de fluorescência para os inorgânicos e de uma varredura na região de espalhamento da lâmpada de ródio para os orgânicos. Os sinais analíticos correspondentes podem ser extraídos e tratados com técnicas de quimiometria, que é uma área da química que utiliza conhecimentos de matemática e estatística para identificação de informações relevantes de um problema de estudo (PEREIRA FILHO, 2017).

## 1.3 Fibras vegetais como bioissorventes

A bioissorção é uma alternativa à extração SPE com materiais convencionais e comerciais. Consiste na adsorção por meio da utilização de resíduos vegetais como um adsorvente, chamado, portanto, de bioissorvente, sendo as fibras obtidas do sabugo de milho um material bastante promissor, amplamente estudado para adsorção de diversas substâncias: corantes (BERBER-VILLAMAR, 2018. WU *et al.*, 2010), pirenos (LI *et al.*, 2016), compostos fenólicos (OLORUMDARE *et al.*, 2015. WU *et al.*, 2010), metais (OLORUMDARE *et al.*, 2012. ADEOGUM, *et al.* 2011.VAUGHAN *et al.*, 2001.) e agrotóxicos (IANNIDOU *et al.*, 2010). Outras fibra vegetais também são estudadas, como por exemplo fibra de cortiça para adsorção de pesticidas (AGUIAR JR *et al.* 2019), fibras preparadas a partir de caroço de cajá para adsorver corantes (BRITO *et al.*, 2018), fibras obtidas a partir da mistura de resíduo de chá, espiga de milho, serragem e casca de maçã para adsorção de metais em água (ABDOLALI *et al.*, 2014) e comparação da fibra de sabugo de milho com fibra de caroço de azeitona, de talo de soja e talo de colza, onde a fibra de milho

obteve maior capacidade de adsorção do inseticida bromoprilato (IANNIDOU *et al.*, 2010). A tabela 2 mostra alguns trabalhos com fibra vegetal de sabugo de milho, os diferentes adsorvatos e condições experimentais estudadas.

**Tabela 2- Trabalhos publicados com fibra vegetal de sabugo de milho**

<b>Substâncias estudadas</b>	Corante amarelo 27	Pireno	Composto fenólicos	Inseticida	Corantes e composto fenólicos	Metais (Cu, Zn, Cd, Pb)
<b>Faixa de concentração (mg/L)</b>	7 a 293	0,25 a 4	0 a 100	0,1 a 2,5	0 a 700	~0,3 a 10
<b>pH da solução</b>	1,5	7,0	9,0	pH da água sem ajuste	pH da água sem ajuste	4,8
<b>Volume solução (mL)</b>	100	20	400	40	100	50
<b>Massa da fibra (g)</b>	1,0	0,1	5	0,2	0,1	0,5
<b>Forma de ativação da fibra</b>	Lavagem com água deionizada, secagem a 60 C.	Secagem do material in natura.	Agitação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> seguida de pirólise sob atmosfera de nitrogênio a 700 °C.	Pirólise a 800°C sob nitrogênio e ativação a 800°C sob fluxo de vapor	Até 890 °C sob fluxo de vapor	Ácido cítrico 0,6 mol/L e ácido fosfórico 1,0 mol/L
<b>Granulometria (mm)</b>	0,297 a 0,500	1,0	ND	ND	0,120 a 0,200	0,85
<b>Tempo de Equilíbrio (min)</b>	480	ND	ND	135	240	ND
<b>Capacidade de adsorção (mg/g)</b>	73,7	0,2418	ND	0,1692	Até 300	0,44 a 0,67
<b>Autor (Ano)</b>	Berber-Villamar <i>et al.</i> (2018)	Li <i>et al.</i> (2016)	Olorundare <i>et al.</i> (2015)	Ioannidou <i>et al.</i> (2010)	Wu <i>et al.</i> (2010)	Vaughan (2001)

\*ND = Informação não disponível

A utilização de biossorventes é considerada uma técnica de baixo custo, pela abundância dos materiais, muitas vezes sendo utilizados resíduos agroindustriais, que seriam descartados, como palhas e cascas diversas, como de arroz, de milho, de coco, dentre outros, além do próprio sabugo de milho. No Brasil na safra 2020/2021 foram produzidas 105,5 mil toneladas de milho (CONAB, 2021) onde estima-se que sejam descartadas milhares de

toneladas de sabugo de milho por ano, o que representa de 15 a 20% dos resíduos da indústria no milho, ou seja, entre 15,8 mil e 21,1 mil toneladas de sabugo foram descartadas. Apesar do aproveitamento do sabugo como ração animal e geração de energia, ainda há uma grande parte do descarte que permanece sem utilização como desperdícios agrícolas nos campos, nas fábricas e nos comércios (MACÊDO-JUNIOR, 2013).

O maior desafio sobre a técnica de biossorção é saber qual o biossorvente mais adequado para cada tipo de poluente que se deseja adsorver e ajustar características de forma que potencializem o processo de adsorção como: granulometria e tratamento da superfície do material sólido, pH da solução, tempo de contato, velocidade de agitação, dentre outros. Não é o foco deste trabalho o estudo de todas as variáveis do processo, porém o conhecimento das possíveis influências de cada variável é fundamental visto que a extração é parte da preparação de amostras, uma fase importante de qualquer técnica analítica, por ser mais suscetível a erros aleatórios ou sistemáticos., que em extração SPE pode ser a adsorção de interferentes junto ao analito ou a não interação deste com a fase sólida, respectivamente. A inovação deste trabalho consiste em utilizar fibras vegetais de sabugo de milho, pós adsorção de metais e de substâncias orgânicas em água, para calibração de um espectrômetro de fluorescência de raios X. A resina de troca iônica Amberlite IR-120<sup>®</sup> e cartuchos SPE comerciais são os materiais de referência para a extração em fase sólida, também sendo utilizados para calibrar um FRX.

#### **1.4 Resinas de troca iônica para adsorção de metais dissolvidos em água**

Resinas de troca iônica são materiais sintéticos amplamente utilizadas para o tratamento de efluentes, pois são eficazes na redução da concentração de metais dissolvidos em solução aquosa, além da aplicação em desmineralização da água para usos diversos. Uma das mais utilizadas, em razão de seu baixo custo, é a resina catiônica Amberlite IR 120<sup>®</sup>, aqui neste trabalho mencionada algumas vezes apenas como Amberlite. É um copolímero de estireno divinilbenzeno, com grupo funcional sulfônico em sua superfície, nos quais íons H<sup>+</sup> podem ser trocados por outros cátions dissolvidos em água. Além disso, pode ser regenerada pelo processo de dessorção, possibilitando sua reutilização (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

Diversos autores têm estudado o processo de adsorção da resina Amberlite IR 120<sup>®</sup> com íons dos metais: cromo, ferro, alumínio, manganês, cádmio, chumbo, cobre, zinco, geralmente em concentrações superiores a 1 mg/L. Outra inovação desta pesquisa consiste em trabalhar com concentrações em solução abaixo de 1 mg/L, para calibração de um espectrômetro FRX, após a adsorção dos analitos em fase sólida, além da comparação com a fibra de sabugo de milho. A tabela 3 apresenta alguns estudos e os elementos estudados com a resina Amberlite IR 120<sup>®</sup>:

**Tabela 3- Estudos publicados com a resina Amberlite IR 120<sup>®</sup>**

Metais estudados	Cd	Fe	Pb	Cu	Cu, Zn e Cd	Cr e Cd	Al
Faixa de concentração (mg/L)	Fixa em 100	1 a 9	50 a 200	300 a 700	~38 a 305	1 a 50	46,88 a 187,50
pH da solução	5,13	1,52	4	2,5	pH água deionizada	5,5	3
Volume solução (mL)	5	10	50	30	500	50	40
Massa da Resina (g)	0,05	1 a 4	0,05	0,5	2 a 5	0,1	0,3
Tempo de Equilíbrio (min)	200	60	240	14	60	20	Injeção em fluxo
Capacidade da resina (mg/g)	~250	-----	396,9	~115	~120	~200	-----
Autor (Ano)	Khalil <i>et al.</i> (2015)	Nogueira <i>et al.</i> (2014)	Guo <i>et al.</i> (2013)	Jha <i>et al.</i> (2009)	Lee <i>et al.</i> (2007)	Kocaoba <i>et al.</i> (2005)	Silva <i>et al.</i> (2005)

### 1.5 Metodologias de análise de poluentes em água

A cromatografia líquida e a cromatografia gasosa são as metodologias recomendadas pela Associação Americana de Saúde Pública no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) para detecção e quantificação de poluentes orgânicos não voláteis e voláteis em água, respectivamente (APHA, 2012). São amplamente utilizadas no Brasil e têm um custo de análise relativamente alto. Como consequência as análises orgânicas em Furnas são realizadas apenas conforme demanda dos órgãos ambientais, sendo contratadas na ocasião, empresas terceirizadas. Apesar de a empresa possuir um Laboratório de Química voltado para análise de água e de materiais sólidos como cimento e solo, este é equipado com foco em análises inorgânicas. Um dos equipamentos do portfólio é um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) que faz análises elementares em materiais em pó. Outro equipamento é o espectrômetro de emissão em plasma (ICPOES), utilizado rotineiramente para quantificação de metais em água (APHA, 2012). Este último também tem um custo de análise relativamente alto, pelo grande consumo de gases de alta pureza como nitrogênio e argônio. Por este motivo, a espectroscopia FRX aliada a quimiometria pode ser uma alternativa com menor custo para análise de poluentes e para melhoria no monitoramento ambiental da empresa.

A FRX envolve o mínimo ou nenhum preparo da amostra, tendo uma ampla aplicação não só na área de química, mas também em outras ciências, tais como medicina, geologia, biologia, arqueologia etc. (TERRA, 2009). Pode-se afirmar que a técnica já está bem consolidada quando aplicada a determinações inorgânicas em materiais sólidos, porém nos

últimos anos vem ganhando destaque a aplicação de FRX em estudos de amostras orgânicas, nas quais a radiação X é intensamente dispersada (espalhada) e não apenas absorvida (efeito fotoelétrico). Alexandre *et al.* (2010) analisaram amostras de bebidas, especificamente cachaça e suco de caju utilizando espectros FRX das amostras líquidas in natura. Através de modelos quimiométricos eles conseguiram estabelecer uma relação entre cor e teor de sacarose para o suco de caju e prever a acidez fixa e conteúdo alcoólico das amostras de cachaça, com modelos de regressão obtendo erros baixos.

A FRX para análise de inorgânicos em água também vem ganhando foco. Pearson e colaboradores (2018) buscaram estabelecer estatisticamente a capacidade preditiva da FRX para vários elementos em água em concentrações de diferentes amostras em relação à espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplada (ICP-OES).

A etapa de preparo de amostras das amostras de água naturais é um pré-requisito para obtenção de dados precisos, com resultados analíticos de qualidade. Consiste em uma das etapas mais demoradas e trabalhosas, pois é nela que se removem os componentes interferentes da matriz, concentra-se a substância a ser analisada, aumentando a sensibilidade e convertendo o analito em uma forma adequada para ser separado e extraído (LAKS *et al.*, 2012). A extração em fase sólida SPE constitui uma eficiente e econômica técnica de preparação de amostras para pré-concentração de analitos alvo. O método de SPE tem sido aplicado na determinação de diferentes pesticidas em águas naturais e solos devido às suas vantagens, tais como o alto fator de concentração, diminuição do tempo de preparação da amostra, redução de custos e a diminuição na quantidade de solventes orgânicos (YANG *et al.*, 2011).

Após a extração dos compostos de interesse, orgânicos e inorgânicos, ou seja, após a sua retirada da matriz aquosa e sua fixação na fase sólida, esta última pode ser analisada diretamente no espectrômetro FRX, através de uma varredura na região de espalhamento da fonte de raios X de ródio e da análise dos sinais específicos de fluorescência de cada componente inorgânico, onde estes sinais analíticos são tratados com técnicas de quimiometria (PEREIRA FILHO, 2017). A fase sólida com os compostos fixados pode ser analisada também por cromatografia LC-MS, após uma extração com solvente adequado. Já a análise por ICPOES pode ser efetuada diretamente na matriz aquosa, após digestão ácida.

## 1.6 Fluorescência e espalhamento dos raios X

Espectrometria é toda técnica analítica que usa a radiação eletromagnética para medir as concentrações das substâncias através da interação com a matéria. Um espectrômetro de fluorescência de raios X mede a interação de uma amostra com os raios X primários emitidos por uma fonte, geralmente um tubo de ródio. Esta interação não produz diretamente a concentração de um analito como resposta, mas uma fluorescência secundária característica do elemento analisado, geralmente inorgânico, que se apresenta na forma de um pico bem definido em um gráfico de comprimento de onda versus intensidade de sinal. (JENKINS *et al.*, 1995; ZAMBELLO, 2001)

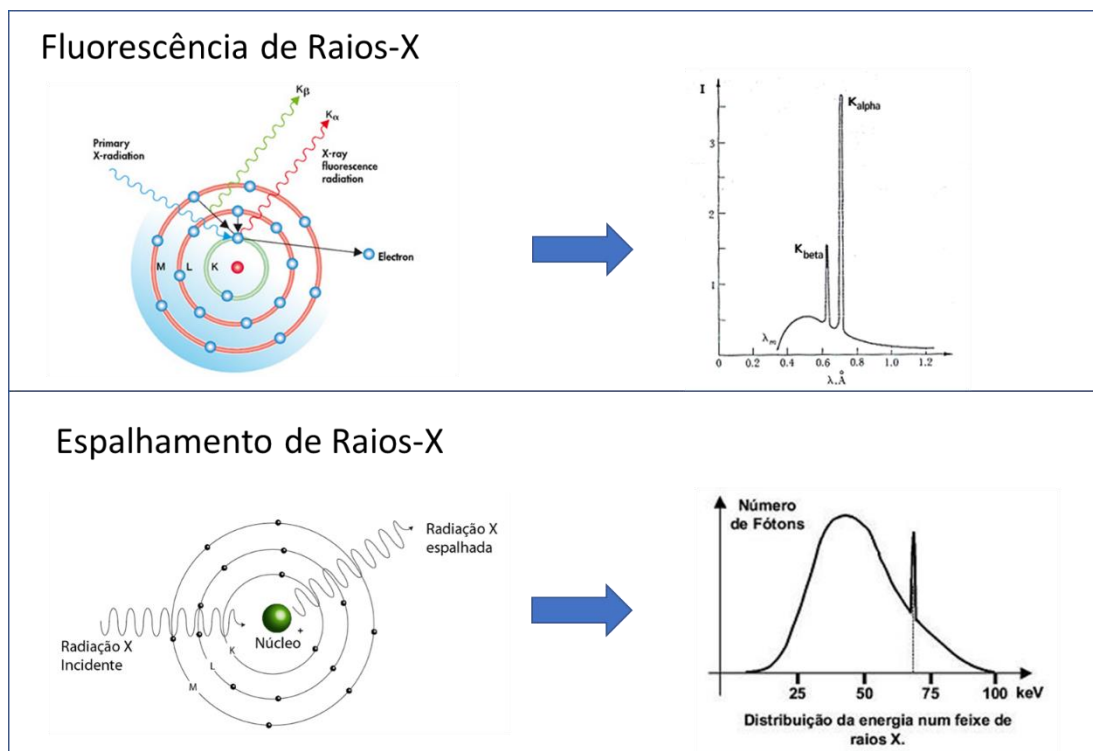
Em um instrumento por dispersão de comprimento de onda ou *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence* (WDXRF em inglês), mede-se a interação dos raios X primários, emitidos pelo tubo gerador do equipamento, com os elétrons localizados geralmente na camada K do átomo do analito de interesse. Esses elétrons absorvem a energia dos raios X primários, são ejetados para camadas mais externa do átomo, geralmente para a camada L e em menor intensidade para a camada M. Ao decaírem para a camada de origem, os elétrons liberam a energia absorvida na forma de raios X secundários característicos de cada elemento, efeito fotoelétrico conhecido como fluorescência. A transição de retorno do elétron da camada L para a camada K é chamada de  $K\alpha$  e da camada M para a camada K é chamada de  $K\beta$ ,



sendo que a primeira gera maior intensidade. Essa interação gera como resposta instrumental um pico característico da emissão secundária, em um determinado comprimento de onda associado ao elemento químico de interesse, cuja intensidade pode ser diretamente relacionada a concentração em uma equação linear que segue a Lei de Lambert-Beer, devendo-se atentar-se para os efeitos matriz e de interferentes, sendo recomendada a análise de materiais padrão ou MRC. Pode ser feita então uma calibração univariada com uma regressão linear simples, ou seja, intensidade versus concentração (JENKINS *et al.*, 1995; JENKINS, 1999).

Porém, para átomos muito pequenos como o carbono, presentes em agrotóxicos por exemplo, não há fluorescência e, conseqüentemente, não há pico característico como resposta analítica e os dados obtidos do instrumento não podem diretamente serem relacionados à concentração. A interação dos raios X com compostos orgânicos se dá de forma diferente, geralmente com o núcleo do átomo, e em menor grau com os elétrons, produzindo o espalhamento dos raios X primários emitidos pelo tubo de ródio do equipamento WDXRF (JENKINS *et al.*, 1995). Esse espalhamento produz como resposta um sinal analítico que se apresenta na forma de um “morro” ou um “ombro”, sendo necessário a utilização de quimiometria para uma calibração multivariada, que permite o tratamento simultâneo de dados com várias espécies presentes, não importando a existência ou ausência de diferenças espectrais marcantes entre elas.

A figura 1 ilustra as diferentes interações dos raios X primários de um espectrômetro de FRX com a matéria:



**Figura 1** - Fluorescência vs espalhamento de raios X. Adaptado de Google imagens (2020)

## 1.7 Quimiometria, tratamento dos dados, análise PCA e o modelo PLS

A quimiometria é a disciplina química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar condições ótimas de medidas e experimentos e extrair o máximo de informação dos dados químicos. Seus objetivos seriam a otimização, análise exploratória,

calibração e resolução de curvas, podendo ser aplicado principalmente em química analítica e físico-química teórica, mas também em diversas outras áreas, por exemplo: psicologia, biologia, economia, geologia, arqueologia, entre outras (SENA; POPPI, 2010). Alguns softwares podem ser empregados em quimiometria, como *Matlab (Mathworks)*, os softwares livres *Octave e Scilab* (SENA; POPPI, 2010), além do software gratuito *Chemoface* (NUNES *et al.*, 2012). Eles são utilizados para executar os métodos *Partial Least Square* (PLS), ou Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, e o *Principal Component Regression* (PCR), ou Regressão dos Componentes Principais, além de outras análises multivariadas.

A quimiometria é utilizada em conjunto com a espectroscopia, pois nem sempre é óbvia a correlação entre os dados medidos e a substância que se quer quantificar, assim como ocorre com os dados obtidos de compostos orgânicos em um espectrômetro de fluorescência de raios X. A *Principal Component Analysis* (PCA), ou Análise dos componentes principais, é uma análise exploratória dos dados, uma otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados, reduzindo-os para facilitar a interpretação. É uma transformação ortogonal que converte observações de variáveis em um conjunto de novas variáveis, Componentes Principais (CP), vetores ortogonais que apontam a maior variância. O objetivo é encontrar funções matemáticas que expliquem a variação dos dados (FERREIRA, 2015; GODINHO *et al.*, 2008).

O *Partial Least Square* (PLS) ou Mínimos Quadrados Parciais é o método de regressão para calibração mais popular em quimiometria. Nele calcula-se uma relação entre uma matriz de dados, como um conjunto de espectros, e propriedades de referência, como as concentrações (Schimidt *et al.*, 2002). Utiliza-se um número baixo de variáveis espectrais que transportam informações químicas relevantes, requer um conjunto de calibração com concentração conhecida e o desconhecimento do número e natureza de interferentes não atrapalha. Porém, é desejável que os interferentes estejam presentes nas amostras do modelo de calibração, sob risco de prejudicar a previsão da propriedade de interesse nas amostras reais. Emprega a análise de fatores, denominados variáveis latentes (LV). Pode-se ter aplicações em espectroscopia em diversas regiões: visível, ultravioleta, infravermelho, raios X. O objetivo desse método é aproximar o espaço das medidas originais por um de dimensão reduzida, onde as informações das propriedades de interesse são incluídas no cálculo das variáveis latentes e deste modo os modelos de calibração do PLS são eficientes em obter informações relevantes (FERREIRA, 2015). Portanto, o modelo PLS pode ser utilizado para extração de informações de compostos orgânicos na região do espalhamento dos raios X.

O trabalho de Panchuk *et al.* (2018) apresenta uma revisão tutorial sobre aplicação de métodos quimiométricos a dados de fluorescência de raios X. As técnicas quimiométricas, inclusive PLS e PCR já foram utilizadas em muitas pesquisas nas mais diversas áreas, com campo de aplicação em materiais, inclusive. Assim, o número de trabalhos científicos que mencionam os recursos quimiométricos para processamento de dados de FRX gradativamente aumentaram com o tempo, sendo alguns destacados a seguir:

1. Bueno *et al.* (2006) – UNICAMP/Brasil, através de PCA e HCA e espalhamento de raios X em um EDXRF conseguiram classificar em grupos 18 amostras de água de coco, de acordo com a espécie vegetal da palmeira usada na produção das amostras.
2. Moros *et al.* (2010) – University of Málaga/Espanha, utilizaram XRF e PLS para quantificar traços de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn em sedimentos de 0,07 a 0,6 mg/L.
3. Angeyo *et al.* (2012) – University of Nairobi/Quênia, utilizaram PLS em um EDXRF para analisar Fe, Zn, B, Na, Ca e Mg óleo lubrificante, na faixa de concentração de 2 a 30 mg/L.
4. Ortiz *et al.* (2012) – Polícia Federal/UFRGS/Brasil, identificaram fraudes em formulações farmacêuticas estimulantes masculinos utilizando XRF e PCA.

5. ZHONG *et al.* (2012) – Chinese Academy of Sciences/China, estudaram espalhamento de raios X em um DRX combinado com PCA para classificar e identificar produtos químicos como benzeno, o-xileno e metil benzeno em líquidos.
6. Kirsanov *et al.* (2015) – St. Petersburg State University/Rússia, utilizaram PLS para melhorar a precisão da análise de lantanídeos por EDXRF na faixa de concentração de 1 a 100 mg/L.
7. Pearson *et al.* (2018) – Texas Tech University/EUA, utilizaram PXRF para prever a concentração de Ca, K, Fe, Pb, Zn e Cu em água numa faixa de 2 a 1000 mg/L comparando com a espectroscopia ICPOES.
8. Madeira *et al.* (2020) – UFRRJ/PC-RJ/UNICAMP/Brasil aplicaram o espalhamento de raios X e quimiometria para identificação de resíduos de arma de fogo utilizando um WDXRF.

O trabalho de Marguí *et al.* (2010) merece destaque porque apresenta uma revisão de técnicas de fluorescência de raios X aplicadas a análises de amostras líquidas. Diversas técnicas e variados materiais foram testados como adsorventes para tratamento e pré concentração de amostras líquidas. Para análise de metais, a maioria dos trabalhos utilizou o WDXRF e os materiais adsorventes para extração SPE foram resinas poliméricas de troca catiônica e aniônica, como por exemplo: BDH catiônico, BDH aniônico, Amberlite IRA-400 aniônico, Dowex-1-Chloride aniônico, Amberlite XDA-4 e Amberlite XAD-7 com os respectivos grupos funcionais: ácido sulfônico, amônio quaternário, xilenol orange, 4-(2-piridilazo)-resorcinol-5-fenilazo-8-quinolinol e ácido o-[3,6-Dissulfo-2-hidroxi-1-fenilazo]-benzenossulfônico- trimetilbenzil-amônio, polímero aromático e éster acrílico.

Outros materiais testados foram sorventes de fibra baseados em 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) modificado e carbonos ativados por EDXRF. Destaca-se aqui o trabalho de Nakano *et al.* (2009) que utilizou o polímero natural ágar para pré concentração de metais para análise por WDXRF, conseguindo limites de detecção (LD) de 0,016 mg/L, 0,17 mg/L e 0,20 mg/L para ferro, cobre e zinco respectivamente. O diferencial do presente trabalho foi utilizar o resíduo agroindustrial fibra de sabugo de milho, com modificações químicas relativamente simples, para extrair e pré concentrar metais dissolvidos em amostras água e analisá-los por WDXRF, reduzindo o LD e o LQ inerentes a espectrometria de fluorescência de raios X. É importante salientar também a utilização da fibra de vegetal, tratada quimicamente, para adsorver substâncias orgânicas como agrotóxicos concentrando-as sobre a fase sólida para possibilitar a análise por WDXRF e tratamento quimiométrico de dados, até então uma aplicação pouco comum da espectrometria FRX para orgânicos.

## 2. OBJETIVOS

**Objetivo Geral da Pesquisa:** Desenvolver uma nova aplicação da espectrometria de fluorescência de raios X, aliada à extração em fase sólida e à quimiometria para quantificar poluentes em amostras de águas. Identificar áreas de reservatórios no estado de Goiás sob risco potencial de contaminação das águas e aplicar a FRX no monitoramento ambiental.

### **Objetivos Específicos:**

1. Elaborar mapas de ocupação do solo que mostrem as áreas de entorno de reservatórios com risco potencial de contaminação das águas por atividades antrópicas como pastagem, cultivo de soja, etc.;
2. Coletar e analisar amostras de água em locais dos reservatórios próximos a captação para tratamento para o consumo humano, para verificação dos riscos identificados;
3. Conduzir estudos de calibração multivariada que comprovem que a região do espalhamento dos raios X fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito das substâncias orgânicas e definir as melhores condições experimentais;
4. Utilizar a extração em fase sólida para aprimorar a calibração univariada na determinação de metais dissolvidos em água por fluorescência de raios X, visando a redução de limites de detecção e de quantificação de forma a atender a legislação ambiental;
5. Quantificar compostos orgânicos e inorgânicos, presentes nas amostras de água, extraídos e pré-concentrados em fase sólida, utilizando espectrometria FRX e quimiometria;
6. Validar as aplicações desenvolvidas, analisando soluções padrão e amostras reais, e comparando os resultados com as metodologias de referência para compostos orgânicos e inorgânicos;
7. Utilizar as aplicações para o monitoramento de amostras de água coletadas em reservatórios e poços artesianos de Usinas Hidrelétricas e Subestações.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Enzimologia e Materiais Bioativos (Lenzibio) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (UFG), no Laboratório de Química e demais Laboratórios do Departamento de Segurança de Barragens e Tecnologia (DSB.E) de Furnas em Aparecida de Goiânia, Goiás. A Figura 2 apresenta um fluxograma que sintetiza etapas constituintes da pesquisa.

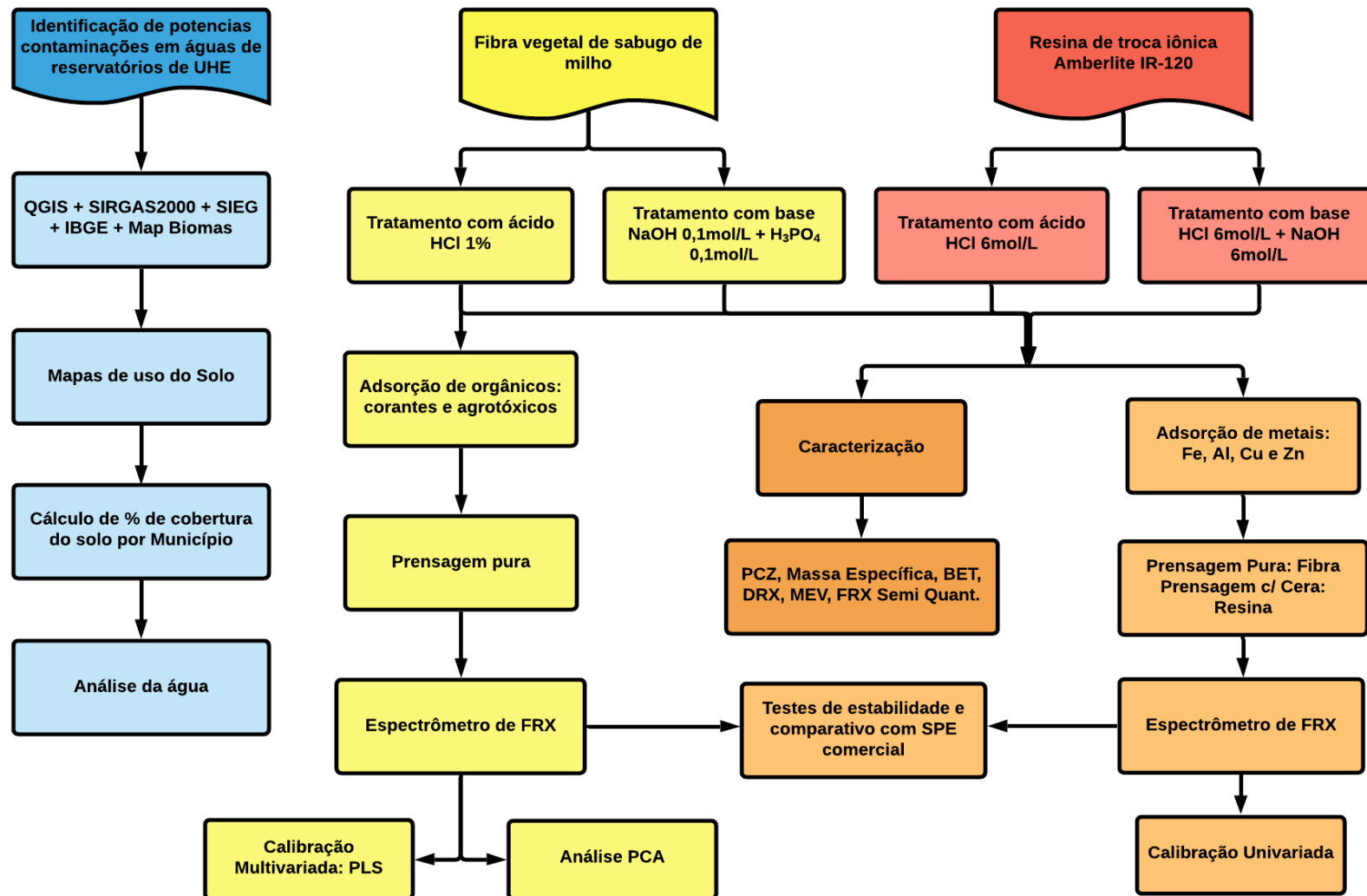


Figura 2 - Fluxograma da metodologia

### **3.1 Atividades antrópicas em áreas de reservatórios do estado de Goiás**

Para estudo das atividades humanas em áreas de reservatórios, foram escolhidas quatro Usinas Hidrelétricas (UHE) do estado de Goiás: 1) UHE Serra da Mesa, cuja barragem fica no Município de Minaçu/GO; 2) UHE Corumbá no município de Caldas Novas; 3) UHE Itumbiara, entre Itumbiara/GO e Araporã/MG; e 4) UHE Batalha, entre Cristalina/GO e Paracatu/MG.

Para identificação das principais atividades antrópicas, no entorno dos reservatórios das UHE e que possam impactar na qualidade da água, foi utilizado o software livre QGIS versão 3.4.15, o sistema de coordenadas geográficas: Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas (SIRGAS 2000) juntamente com os dados da Base Cartográfica do IBGE 2019, do Sistema Estadual de Geoinformação de Goiás (SIEG) e do Projeto de Mapeamento Anual da Cobertura e Uso do Solo no Brasil (MapBiomias). A partir dos dados de uso e cobertura do solo, foram calculados os percentuais por município de cada atividade antrópica (mineração, pastagem, lavoura de soja, lavoura de cana etc.) e identificados os potenciais riscos de contaminação da água.

Análises químicas de água e sedimentos foram realizadas em amostras coletadas em reservatórios para verificação do impacto das atividades antrópicas. Os pontos de coleta georreferenciados estão localizados à jusante da barragem da usina hidrelétrica e próximo a captação para a Estação de Tratamento de Água (ETA). As análises de metais foram feitas por uma empresa terceirizada contratada pela gerência de meio ambiente de Furnas do decorrer do ano de 2020. Novas análises de água foram realizadas sob supervisão do Laboratório de Química de Furnas em Aparecida de Goiânia. As amostras foram coletadas em 2021 na entrada da captação da ETA das respectivas UHE, próximos aos locais georreferenciados do reservatório. Nesta campanha foram analisados todos os parâmetros conforme Anexo XX da Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Uma segunda amostragem foi realizada pelo Laboratório de Química, com foco de análise em 16 elementos: Antimônio (Sb), Bário (Ba), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Sódio (Na), Zinco (Zn), Cálcio (Ca), Lítio (Li), Magnésio (Mg) e Potássio (K).

### **3.2 Preparação da fibra vegetal de sabugo de milho**

Sabugos de milho foram coletados em uma pamonharia local, lavados com água de torneira para remover impurezas e em seguida com água destilada. Após a higienização, foram secos em estufa a temperatura de 70°C por 24h ou até obter massa constante. Posteriormente foram cortados em pequenos pedaços, submetidos à um moinho orbital por 2 minutos e então passados na peneira de malha 60 Mesh (250 µm), para obtenção da fibra vegetal, que até este ponto da preparação, é nomeada como “fibra vegetal sem tratamento”. Em uma segunda etapa deste trabalho, o sabugo de milho picado e moído foi peneirado em malha 100 Mesh (150 µm). Este material é chamado apenas de “fibra fina”.

A fibra lavada e com granulometria selecionada foi submetida ao tratamento com solução de ácido clorídrico 1% na proporção de 100 mL de solução para 1g de fibra e 30 minutos de contato. Após este tratamento, o material recebe o nome de “fibra tratada com ácido” ou somente “fibra com ácido” e foi utilizado para adsorção de substâncias orgânicas em soluções aquosas. Para adsorção de metais em solução, o tratamento foi semelhante ao utilizado por Vaughan e colaboradores (2001) e consistiu em 30 minutos de contato com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L na proporção

de 1g de fibra para 20mL de solução. Em seguida a fibra foi filtrada e lavada até o pH da água de lavagem se igualar ao da água purificada. Depois dessa etapa, a fibra foi submetida por mais 30 minutos de contato com solução de ácido fosfórico 1 mol/L e lavada até a eliminação do pH residual. Neste trabalho, após este processo o adsorvente é chamado simplificarmente de “fibra tratada com base” ou “fibra com base”

### 3.3 Preparação de resina de troca iônica Amberlite IR-120®

A resina de troca iônica Amberlite IR-120®, da marca Dinâmica, foi adquirida do comércio local de reagentes. Para ativação dos sítios para adsorção de metais, foi submetida ao tratamento por imersão em solução de HCl 6 mol/L por 30 minutos, na proporção de 1 g de resina para 10mL de solução, semelhante ao adotado por Nogueira *et al.* (2014). Em seguida, a resina foi filtrada e lavada até o pH da água de lavagem se igualar ao da água ultrapura tipo I. Após esta etapa de preparação, o material recebe o nome de “resina tratada com ácido” ou “Amber com ácido”.

A resina tratada com ácido foi submetida por mais 30 minutos de contato com solução de hidróxido de sódio 6 mol/L, filtrada e lavada com água ultrapura até a eliminação do pH residual. Após este tratamento, o material obtido foi chamado de “resina tratada com base” ou “Amber com base”.

A resina foi utilizada para estudos de adsorção de metais, tanto tratada com ácido conforme primeira etapa, quanto a tratada com base.

### 3.4 Caracterização dos materiais

A fibra obtida de sabugo de milho e a resina de troca iônica Amberlite IR-120®, após a preparação dos sítios ativos para adsorção, foram caracterizadas por:

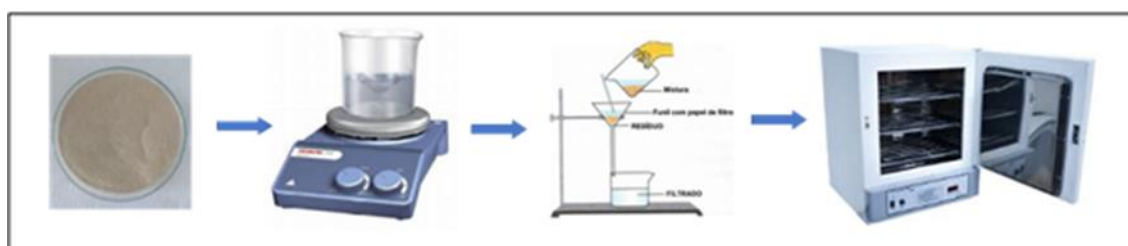
1. Massa específica por adsorção de hélio no picnômetro digital Quantacrome UPY-9.
2. Área Superficial BET e porosidade no medidor Quantacrome Autosorb IQ.
3. Difratomia de raios X no difratômetro Siemens/Bruker D5000, com tubo de Cobre (Cu), potência 2,2 kW.
4. Microscopia eletrônica de varredura no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detectores de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Tescan VEGA3 XMU.
5. Fluorescência de Raios X pelo método dos parâmetros fundamentais no espectrômetro Shimadzu XRF-1500, com tubo de Ródio (Rh), potência 3,0 kW.

Os cartuchos SPE C8, marca *Applied Separations* e os cartuchos SPE Catiônico BCX1HL, marca *UCT*, utilizados para adsorção e análise comparativa de agrotóxicos e metais, respectivamente, foram caracterizados por análise semiquantitativa por FRX. A fibra vegetal, tratada com base e com ácido, foi submetida a análise do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PZC}$ ).



### 3.5 Extração em fase sólida e preparação das pastilhas

Soluções de corantes e agrotóxicos foram preparadas inicialmente por dissolução simples em água deionizada e os últimos experimentos, mostrados em 4.3.5 e 4.3.6. foram conduzidos com água ultrapura tipo I. Soluções de íons metálicos foram feitas por dissolução em água ultrapura e posterior ajuste de pH a 4,5 com solução tampão acetato de sódio/ácido acético. Em seguida foi efetuada a extração em fase sólida dos analitos (corantes, agrotóxicos ou íons metálicos). Variadas massas de adsorventes, faixas de concentração e volumes de solução foram testados. O tempo de contato variou de 1(uma) a 3 (três) horas de agitação à 150 rpm, seguida de filtração e secagem em estufa a 70°C por 24 horas, antes da prensagem. A figura 3 apresenta uma representação esquemática do procedimento realizado em fibra vegetal e resina Amberlite.



**Figura 3** - Extração em fibra vegetal. Adaptado de Google Imagens (2020)

Após a secagem em estufa, foi feita a preparação da pastilha da fibra vegetal para leitura no espectrômetro de FRX. Entre 0,75 e 1,0 gramas foram prensadas inicialmente sobre uma base de 3,0 gramas de ácido bórico sob pressão de 10 toneladas por 10 segundos, seguida por de 20 toneladas por mais 10 segundos, conforme figura 4 a seguir. Posteriormente aumentou-se a massa de ácido bórico para 5,0 gramas. A resina de troca iônica Amberlite, antes da prensagem foi submetida a moagem com cera P.A, na proporção 0,5:0,5 gramas em um moinho orbital por 2 minutos, totalizando 1,0 grama de material. Foi utilizada uma prensa automática de bancada, *Fluxana Vaneox*<sup>®</sup> 40t *press*, com molde de 36mm e capacidade de até 40 toneladas.

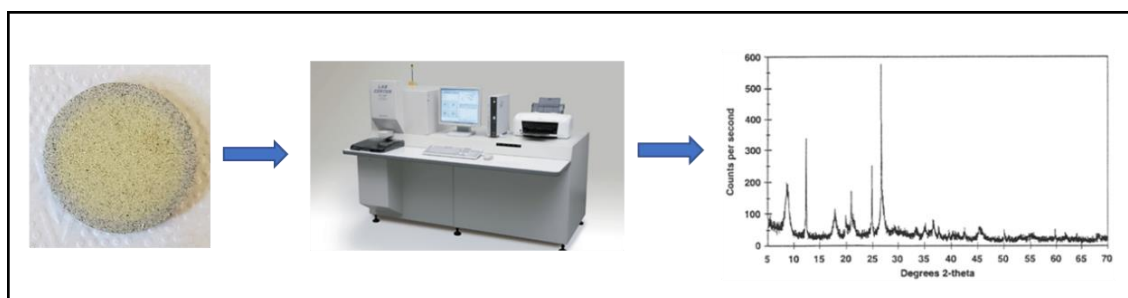


**Figura 4** - Preparação de pastilhas via prensagem (20 ton.). Adaptado de Google Imagens (2020)

Os cartuchos SPE C8 e SPE Catiônico foram condicionados com 18 mL metanol (3 vezes de 6 mL), seguidas por 18 mL de água ultrapura (3 vezes de 6 mL). A extração dos analitos em cartuchos SPE comerciais ocorreu em manifold de extração sob vácuo e fluxo de 3 a 5 mL por minuto. Após a secagem em estufa, removeu-se o elemento filtrante do cartucho, pesou-se 0,5 g que foram homogeneizadas e prensadas com 0,5 g de cera P.A para a produção da pastilha de forma semelhante à resina Amberlite.

### 3.6 Equipamento de fluorescência de raios X

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X de análise sequencial, marca Shimadzu modelo XRF-1500, equipado com tubo de ródio e passível de ser empregado com potência máxima de 3 kW, para obtenção dos espectros de espalhamento e fluorescência, conforme esquematicamente mostrado na figura 5. Os dados dos espectros foram tratados por quimiometria utilizando o software livre Chemoface versão 1.64 (NUNES *et al.*, 2012).



**Figura 5** - Análise de FRX. Dados para quimiometria. Adaptado de Google imagens (2020)

Nas tabelas 4.1 e 4.2, as linhas analíticas e os parâmetros instrumentais empregados são detalhados. Todos os parâmetros analisados tiveram em comum as configurações: abertura de 30 mm, atmosfera de vácuo, varredura angular com resolução de 0,1 e de 0,01 graus a cada 0,06 segundos, o que impactou o tempo de análise conforme a faixa angular analisada.

**Tabela 4.1** Orgânicos - Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX

Corantes/agrotóxicos em fibra vegetal						
Parâmetro analisado	Linha espectral	Cristal*	Detector**	Ângulo	Corrente/Voltagem	Tempo (s)
Espalhamento Rh: Scan K,Ca,Sn-Cs	$K_{\alpha}$ , $K_{\beta}$ , $L_{\alpha}$ e $L_{\beta}$	LiF	SC	10,00- 90,00°	70 mA/30 kV	300
Espalhamento Rh: ScanTi-U	$K_{\alpha}$ , $K_{\beta}$ , $L_{\alpha}$ e $L_{\beta}$	LiF	FPC	90,00- 140,00°	70 mA/30 kV	480
Cloro	$K_{\alpha 1,2} Cl$	Ge	FPC	90,00- 96,00°	70 mA/40 kV	45
Enxofre	$K_{\alpha 1,2} S$	Ge	FPC	108,00- 114,00°	70 mA/40 kV	36
Bromo	$K_{\alpha 1,2} Br$	LiF	SC	28,00- 32,00°	50 mA/60 kV	30
Iodo	$K_{\alpha 1,2} I$	LiF	FPC	100,00- 106,00°	100 mA/30 kV	45
Fósforo	$K_{\alpha 1,2} P$	Ge	FPC	138,00- 144,00°	70 mA/40 kV	45
Manganês	$K_{\alpha 1,2} Mn$	LiF	SC	61,00 - 65,00°	70 mA/40 kV	30
Zinco	$K_{\alpha 1,2} Zn$	LiF	SC	40,00 - 44,00°	70 mA/40 kV	30

\*Cristais: Ge – Germânio; LiF – Fluoreto de Lítio; PET - Politereftalato de etileno.

\*\* Detectores: FPC – Flow Proportional Counter; SC – Scintillation Counter.

**Tabela 5.2 Metais - Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX**

Corantes/agrotóxicos em fibra vegetal						
Parâmetro analisado	Linha espectral	Cristal*	Detector**	Ângulo	Corrente/Voltagem	Tempo (s)
Metais em Amberlite/Fibra vegetal						
Alumínio	$K_{\alpha 1,2} Al$	PET	FPC	142,00-148,00°	70 mA/40 kV	40
Ferro	$K_{\alpha 1,2} Fe$	LiF	FPC	56,00-60,00°	70 mA/40 kV	40
Cobre	$K_{\alpha 1,2} Cu$	LiF	SC	43,00°-47,00	70 mA/40 kV	40
Zinco	$K_{\alpha 1,2} Zn$	LiF	SC	40,00-44,00°	70 mA/40 kV	40

\*Cristais: Ge – Germânio; LiF – Fluoreto de Lítio; PET - Politereftalato de etileno.

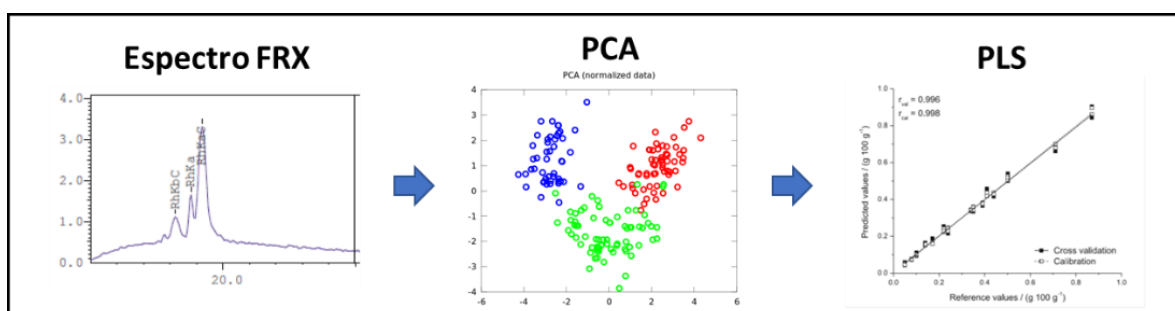
\*\* Detectores: FPC – *Flow Proportional Counter*; SC – *Scintillation Counter*.

Na calibração multivariada, além da varredura no ângulo  $2\theta$  de 10 a 140° para detectar o espalhamento do ródio, foram feitas análises em ângulos específicos para verificar a fluorescência de elementos presentes nos corantes e agrotóxicos: Cl, S, Br, I, P, Mn e Zn. Por sua vez, na calibração univariada foram analisados apenas os ângulos relativos à fluorescência dos elementos de interesse: Al, Fe, Cu e Zn.

As amostras de fibra vegetal para análise de orgânicos e de metais e as amostras de Amberlite IR 120® para determinação de metais foram preparadas na forma de pastilhas prensadas, tanto para calibração do instrumento como para as amostras de teste para avaliação das curvas analíticas. Algumas pastilhas com concentrações selecionadas foram submetidas a dez leituras consecutivas de forma a avaliar a estabilidade das substâncias adsorvidas a energia do feixe de raios X e ao tempo de irradiação, procedimento semelhante ao utilizado por Lee *et al.* (2016).

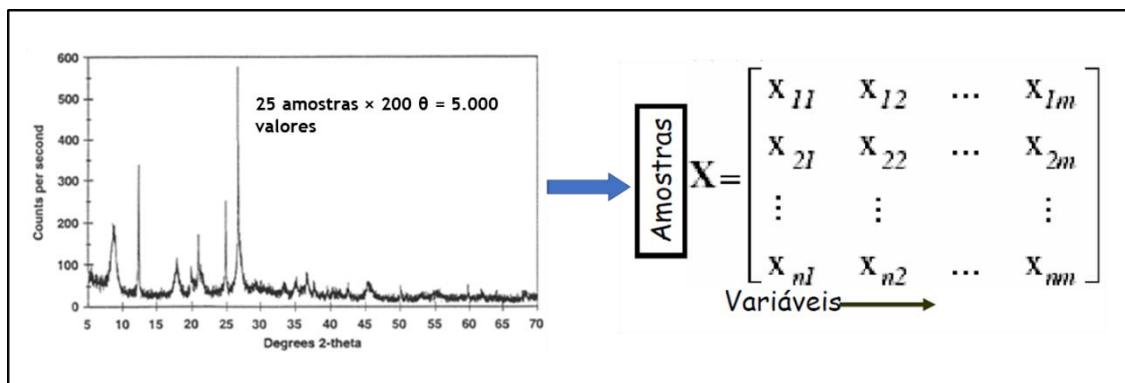
### 3.7 Tratamento dos dados por quimiometria, análise PCA e modelo PLS

Foi utilizado o software gratuito Chemoface (software livre versão 1.64) para tratamento dos dados dos espectros obtidos no espectrômetro de fluorescência de raios X (NUNES *et al.*, 2012). O programa contém ferramentas clicáveis em ambiente Windows para tratamento dos espectros, incluindo a análise exploratória de dados *Principal Component Analysis* (PCA) e o modelo de regressão multivariada *Partial Least Square* (PLS) para construção de curvas de calibração e determinação de concentrações de analitos, conforme resumidamente esquematizado na figura 6. As fórmulas de cálculo reportadas por Miyabara (2021) estão inclusas no software e portando foram suprimidas neste trabalho.



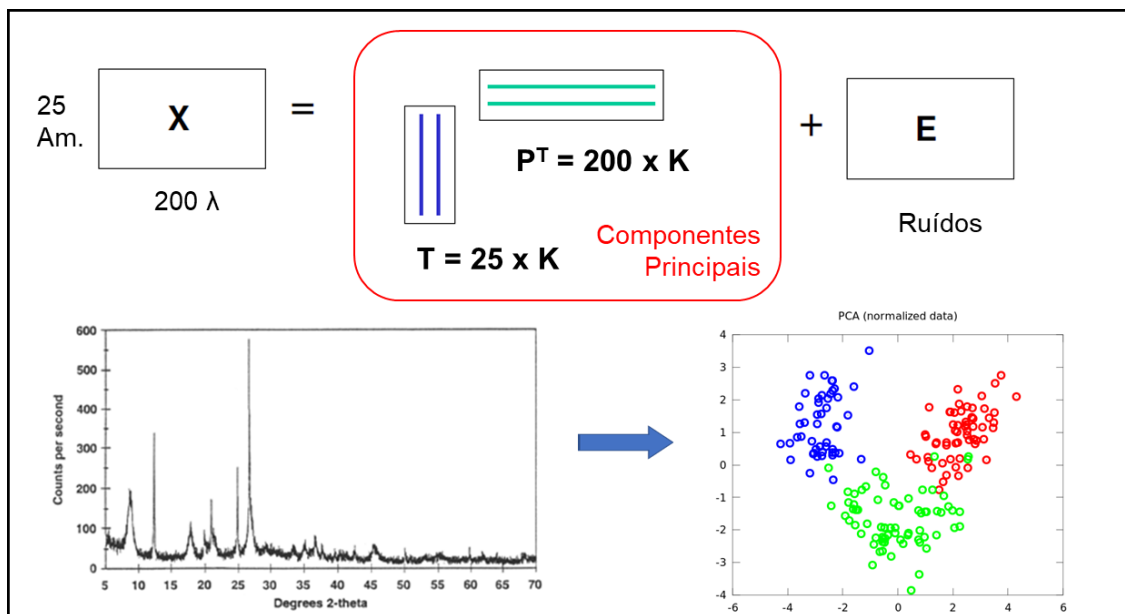
**Figura 6 - Quimiometria: PCA e PLS. Adaptado de Google Imagens (2020) e Schwab (2012)**

O 1º Passo da análise de componentes principais (PCA) consiste organizar as informações espectroscópicas em uma matriz de dados. Antes do tratamento é feito o pré-processamento de dados, centrando-os na média com o objetivo de ajustar a escala, prover a cada variável mesma influência na variância. A figura 7 a seguir mostra a decomposição do espectro em matriz, onde como exemplo são utilizadas 25 amostras e um espectro de raios X que gerou 200 pontos, resultando em uma matriz 25 x 200, num total de 5.000 valores (números) a serem tratados e interpretados.



**Figura 7** - Quimiometria: organização de dados em forma de matriz. Adaptado de Poppi (2010)

Em seguida a matriz  $X$  é dividida em duas matrizes menores ( $T$ -scores e  $P$ -loadings) mais uma matriz de resíduos ( $E$ ):  $X = TP^T + E$ . Matematicamente, a PCA diminui a quantidade de pontos, como consequência a redução de dados em matrizes menores facilitam a interpretação. As componentes principais revelam interações e tendências, que ajudam a identificar compostos. Este efeito pode ser melhor visualizado na Figura 8:



**Figura 8** - Decomposição da matriz. Adaptado de Poppi (2010) e Ferreira (2015)

O modelo de regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) requer a decomposição da matriz de dados  $X$  em 3 matrizes. Matriz  $X$  decomposta em duas como na análise PCA e matriz  $Y$  com os valores de concentração. A equação de

regressão é  $Y=BX$ , sendo o coeficiente B calculado via PLS. Permite definir o número de variáveis latentes (LV), realizar a calibração em relação as LV e relacionar a concentração a todo o conjunto de intensidades obtidas no espectrômetro FRX. O modelo PLS permite também analisar o número adequado de LV para o conjunto de calibração utilizado, através da comparação de gráficos das amostras (*prediction*), análise das tabelas de variância, do erro de calibração *Root Mean Square Error of Calibration* (RMSEc), do erro de predição *Root Mean Square Error of Prediction* (RMSEp) e dos resultados das amostras de validação. Os erros RMESc e RMSEp e demais cálculos são realizados pelo software Chemoface, conforme fórmulas reportadas por Miyabara (2021).

Neste trabalho variou-se o número de amostras utilizadas para determinação da concentração em mg/L, dependendo do objetivo: calibração univariada, multivariada ou ajuste do método de forma a conciliar melhor precisão e menor trabalho do analista, visto que o objetivo é implantar o método desenvolvido na rotina do Laboratório. Foram utilizados os dados região do pico espectral  $K\alpha$  de fluorescência, centrados na média, como dados de entrada na análise PCA e no modelo PLS e a concentração de cada elemento/substância, como saída do modelo PLS. Sendo o número de pontos do espectro de raios X variável de acordo com cada analito.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Atividades antrópicas em áreas de reservatórios do estado de Goiás**

Os mapas elaborados pelo software de geoprocessamento utilizando base de dados georreferenciadas permitiram identificar: as principais cidades localizadas no entorno dos reservatórios de UHE analisados, as principais atividades antrópicas e os principais riscos de contaminação da água associados à essas atividades. Os resultados das análises de amostras de água do reservatório próximo a captação das respectivas ETA mostraram se houve ou não o atendimento à legislação ambiental. Os resultados mostram também a importância de se manter uma regularidade no monitoramento da qualidade da água e da ocupação humana em margens de reservatórios, pois pode haver variações em alguns parâmetros que podem implicar em riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

É importante ressaltar que as análises de água e sedimentos em locais georreferenciados dos reservatórios contratada pela gerência de meio ambiente de Furnas tiveram o objetivo de realizar o monitoramento limnológico dos reservatórios para atendimentos de prerrogativas da Agência Nacional de Águas (ANA) e Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Desses relatórios do monitoramento realizado em 2020 foram extraídos os resultados utilizados neste trabalho, referentes aos locais mais próximos das barragens das Usinas Hidrelétricas, onde há captação para tratamento de água. Verificou-se que não houve uniformidade de parâmetros analisados, havendo variações conforme a Usina.

Por sua vez, o Laboratório de Química de Furnas em Aparecida de Goiânia supervisionou em 2021 a coleta de amostras nas entradas da captação das ETA, locais bem próximos aos pontos georreferenciados extraídos do monitoramento limnológico das quatro Usinas Hidrelétricas. Essas amostras foram enviadas para um laboratório contratado que realizou a análise de todos os parâmetros de potabilidade referenciados no Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

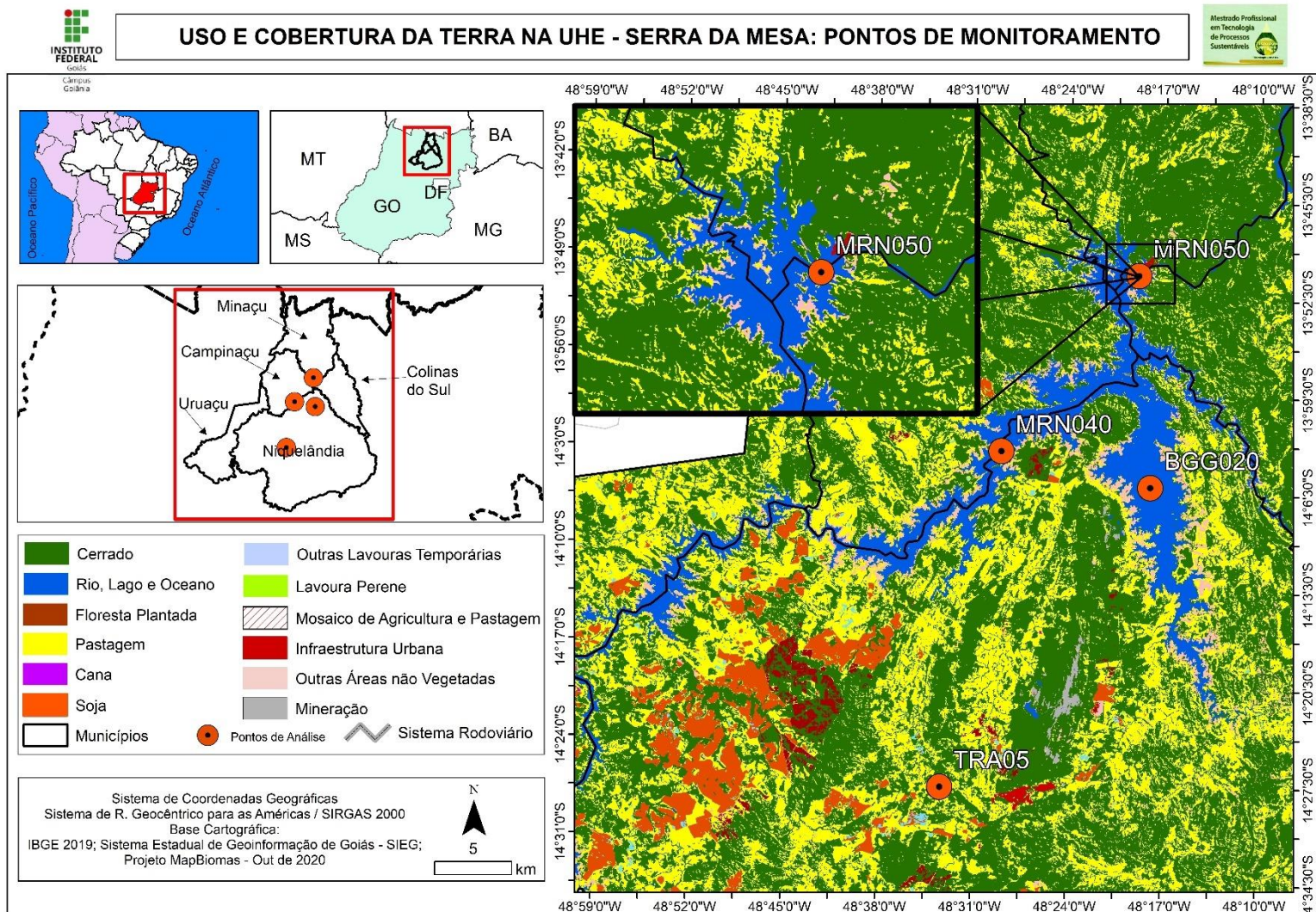
Esta análise foi importante para verificar se os resultados na entrada do tratamento de água acompanharam as tendências do monitoramento realizado no ano anterior. Uma segunda amostragem e análise foram realizadas em 2021 pelo Laboratório de Química, para análise de 16 elementos conforme padrões disponíveis no laboratório. Nesta campanha foi verificada variação nos resultados de alguns parâmetros acima dos limites da Portaria, o que reforça a importância do monitoramento contínuo.

#### 4.1.1 Reservatório da UHE Serra da Mesa

A Figura 8 mostra que as principais atividades humanas no entorno do reservatório da UHE Serra da Mesa são as pastagens para agropecuária, que representam mais de 20% da cobertura do solo em cinco municípios e que utilizam agrotóxicos para remoção de plantas espontâneas, como os herbicidas tebutiuron, metsulfuron-metilico, os herbicidas organoclorados: aminopiralde, 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), fluopixir, picloram e triclopir e o herbicida organofosforado glifosato (OLIVEIRA *et al.*, 2019). O glifosato tem o limite máximo permitido em água classe 3 de 0,28 mg/L (BRASIL, 2005) e em água potável 0,50 mg/L (BRASIL, 2017), concentrações objeto de estudo deste trabalho visando a quantificação utilizando extração em fase sólida, espectrometria FRX e quimiometria. Já o herbicida 2,4D possui limite de 0,003 mg/L em ambas as legislações, concentração a qual é considerada no limite da metodologia estudada, razão pela qual não foi testado.

O mapa mostra ainda, entre os Municípios de Uruaçu/GO e Niquelândia/GO, uma grande área de plantação de soja, 5,68% e 10,05% da cobertura do solo respectivamente, em alguns casos também margeando o lago do reservatório. Na cultura da soja também são utilizados agrotóxicos, como o herbicida setoxidim e assim como nas pastagens, há o uso de glifosato e de 2,4-D (QUADROS *et al.*, 2020). A região de destaque do mapa, mostra o ponto de monitoramento próximo à barragem onde há captação de água para consumo humano. Neste local, a cobertura do solo está relativamente mais preservada, porém com incidência de pastagens às margens do reservatório. Vale ressaltar que muitos dos agrotóxicos utilizados nas culturas de soja e pastagens não tem limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira, nem para classificação de corpos de água (BRASIL, 2005) quanto para potabilidade da água para consumo humano (BRASIL, 2017).

O mapa da figura 9 mostra também uma área considerável de mineração com cerca de 0,19% da cobertura do solo no município de Niquelândia/GO, conforme dados da tabela 5. O principal processo industrial na cidade é a fabricação de liga de ferro níquel, com utilização de grandes volumes de água para transporte e resfriamento de processos (STRAUCH *et al.*, 2011; ANGLOAMERICAN, 2015). No município de Minaçu/GO a mineração representa 0,13% e a principal mineradora, de amianto crisotila, fica próxima à cidade, está a aproximadamente 40 km da UHE Serra da Mesa e apenas 5km da praia artificial do município em um reservatório de outra Usina Hidrelétrica. Resíduos de mineração podem contaminar cursos d'água dos reservatórios e de afluentes que deságuam nestes, daí a importância de se monitorar a concentrações de metais na água. Os limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira, são de 0,025 mg/L de níquel e 5,0 mg/L de ferro em água classe 3 (BRASIL, 2005) e de 0,07 mg/L de níquel e de 0,30 mg/L de ferro para potabilidade da água para consumo humano (BRASIL, 2017). Os limites para ferro são passíveis de serem quantificados por FRX, extração SPE e calibração multivariada (quimiometria).



*Figura 9 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Serra da Mesa*

**Tabela 6- UHE Serra da Mesa. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água**

Cobertura do Solo	Cidades do Reservatório da UHE Serra da Mesa				
	Campinaçu/ GO	Colinas do Sul/GO	Minaçu/G O	Niquelândia/ GO	Uruaçu/G O
Pastagem	29,17%	23,09%	23,70%	27,95%	42,11%
Cana	0,00%	0,05%	0,00%	0,01%	2,31%
Infraestrutura Urbana	0,06%	0,55%	0,27%	0,10%	0,63%
Soja	0,84%	0,00%	0,22%	5,68%	10,05%
Outras Lavouras Temporárias	0,24%	0,05%	0,04%	0,49%	0,82%
Mineração	0,00%	0,00%	0,13%	0,19%	0,00%
<b>Área total do Município (km<sup>2</sup>)</b>	1.976,59	1.707,76	2.855,86	9.835,71	2.135,36

Os resultados das análises de metais realizadas por laboratório terceirizado em amostras de água, coletadas no ponto MRN50 nos meses de janeiro e julho de 2020, estão apresentados na tabela 6. Os dados destacados em negrito estão acima do limite máximo de potabilidade da água e representam um risco potencial em caso de captação para consumo. Teores de ferro e manganês em amostra de fundo podem estar associados a suspensão de sedimentos em decorrência da turbulência da água. Esses elementos têm ocorrência natural em solos e por intemperismo nos sedimentos de cursos d'água. Os resultados de cromo e de níquel estão apresentados no limite de quantificação utilizado pela empresa contratada, que se baseou nos limites máximos de 0,05 de cromo e 0,025 mg/L para níquel estabelecidos na resolução CONAMA N° 357 para águas doces classe 2 (BRASIL, 2005).

Em janeiro de 2021 foi coletada uma amostra de água bruta na captação do reservatório, antes da entrada na estação de tratamento da UHE Serra da Mesa, sendo realizada análise completa conforme portaria de consolidação N°5. Os resultados das substâncias orgânicas, agrotóxicos e produtos de infecção listados no anexo XX da Portaria, estão abaixo dos limites especificados para água potável, e, portanto, foram suprimidos por motivos de espaço. Em fevereiro de 2021 foi realizada análise de 16 elementos (Sb, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Al, Fe, Mn, Na, Zn, Ca, Li, Mg e K) e os resultados também se apresentaram abaixo dos limites de potabilidade, quando pertinente.

**Tabela 7 - UHE Serra da Mesa. Resultados de análise de metais em água**

Coleta	Ponto	Al	Cd	Pb	Cr <sup>6+</sup>	Fe	Mn	Hg	Ni
Mês	MRN50	mg/L							
Jan/2020	Superfície	<0,100	0,001	<b>0,0144</b>	<0,010	<0,005	0,0191	<0,0002	<0,025
	Fundo	<0,100	0,001	<0,010	<0,010	<0,005	0,0097	<0,0002	<0,025
Jul/2020	Superfície	<0,100	<0,001	<0,010	<0,010	<0,005	<0,005	<0,0002	<0,025
	Fundo	<0,100	<0,001	<0,010	<0,010	<b>3,1</b>	<b>0,1314</b>	<0,0002	<0,025
<b>Limite PRC N°5 MS*</b>		0,2	0,005	0,01	0,005	0,3	0,1	0,001	0,007

\*Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde – Anexo XX-Potabilidade da água para consumo humano.



A tabela 7 apresenta resultados de metais e organoclorados e organofosforados em amostras de sedimento coletadas no ponto TRA05 no município de Niquelândia, local apontado com atividades de mineração, no mapa da figura 9. Os resultados apresentados não ultrapassam os limites para água doce nível 1 da resolução CONAMA Nº 454 (Brasil, 2002). Verifica-se que não há limites estabelecidos para ferro e alumínio em sedimento e os resultados mostraram valores consideráveis, que podem ser transferidos para água pela suspensão do sedimento em regimes turbulentos do curso d'água, como por exemplo no período chuvoso.

*Tabela 8 - UHE Serra da Mesa. Resultados de análise de sedimentos*

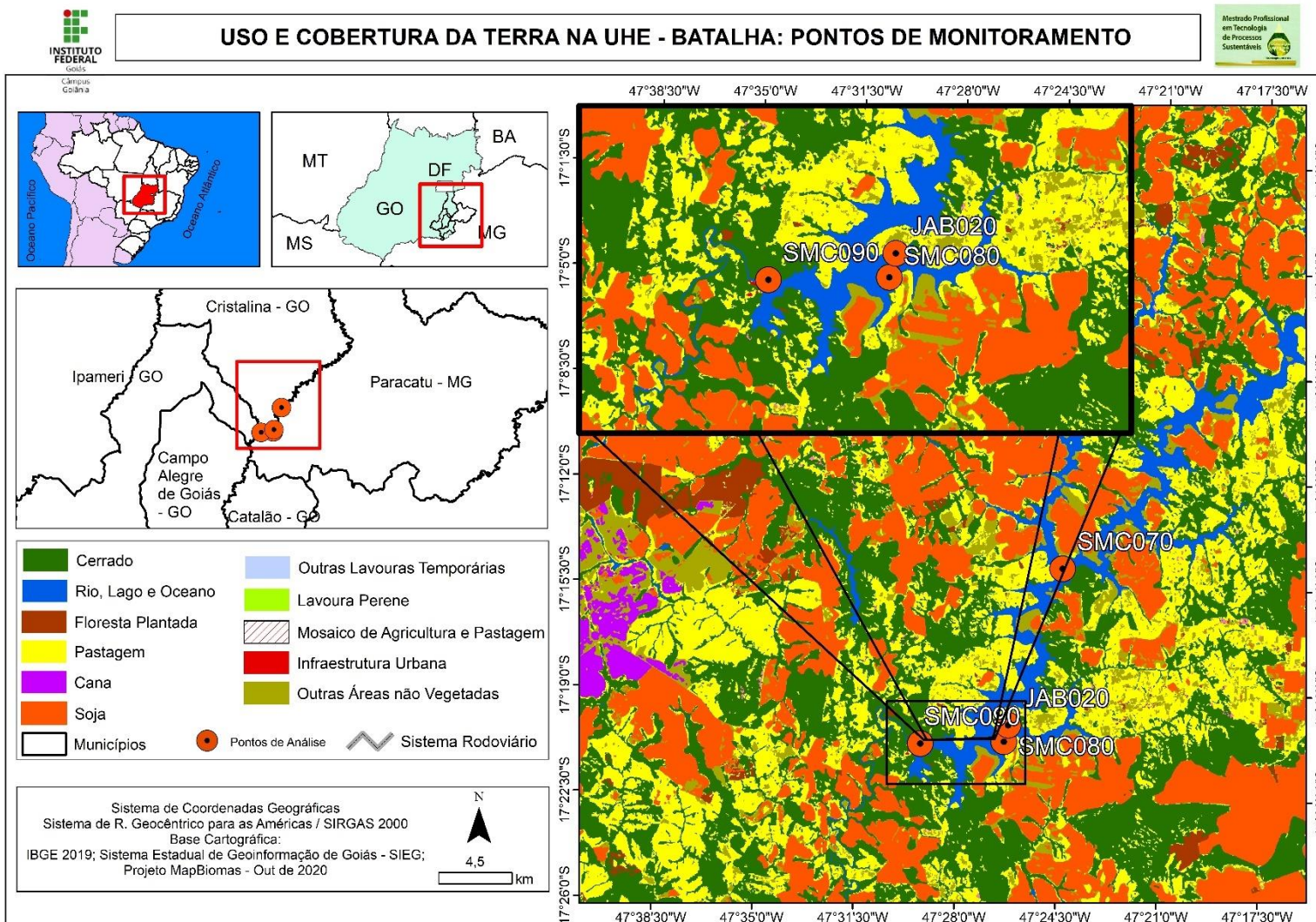
Coleta	Ponto	Al	Cd	Pb	Cu	Cr <sup>6+</sup>	Fe	Hg	Organo Clorados	Organo Fosforados
Mês		mg/Kg								
Jan/2020	TRA05	1.789,71	<0,05	23,55	6,67	1,906	10.557,8	<0,5	<2,0	<2,0
Jul/2020	TRA05	1.340,16	<0,05	15,54	1,31	<0,5	4.072,2	<0,5	<2,0	<2,0
<b>Limite CONAMA Nº454*</b>		----	0,6	35,0	35,7	37,3	----	0,17	----	----

\* Resolução CONAMA Nº 454/2012 – Água doce. Nível 1- Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;

#### 4.1.2 Reservatório da UHE Batalha

O segundo mapa, Figura 10, mostra o entorno do reservatório da UHE Batalha, onde as principais atividades econômicas são pastagens para agropecuária e o cultivo de cana, que juntas representam mais de 50% da cobertura do solo de quase todos os municípios, conforme tabela 8. Há uma menor incidência do cultivo de cana de açúcar e de outras lavouras temporárias, além de mineração de ligas de ferro nióbio em Catalão/GO e ouro em Paracatu/MG. Ressalta-se que o nióbio e ouro não tem limites estabelecidos na legislação que abrange em águas naturais e potável (BRASIL, 2005; BRASIL 2018). Por sua vez o ferro, utilizado em ligas com nióbio, possui limites cujos valores já foram mencionados anteriormente em 4.1.1. Enquanto o mercúrio, utilizado em processamento com ouro possui os respectivos valores máximos: 0,002 mg/L em água naturais classe 3 e 0,001mg/L em água potável;

A área no entorno deste reservatório também tem pouca cobertura vegetal nativa do Cerrado e a região de destaque do mapa, mostra o ponto de monitoramento próximo à barragem onde há captação de água para consumo humano na Usina, e onde há grande incidência de soja e pastagens, inclusive a beira do lago. Dos agrotóxicos utilizados nestas culturas, destacamos novamente o glifosato e o 2,4D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), por possuírem limites estabelecidos em água, conforme a legislação brasileira (BRASIL, 2005; BRASIL, 2017). Os valores máximos permitidos para glifosato, acredita-se ser possível de serem quantificados com extração SPE, WDFRX e quimiometria, objetos de estudo deste trabalho.



*Figura 10 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Batalha*

**Tabela 9 - UHE Batalha. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água**

Cobertura do Solo	Cidades do Reservatório da UHE Batalha				
	Campo Alegre de Goiás/GO	Catalão/GO	Cristalina/GO	Ipameri/GO	Paracatu/MG
Pastagem	29,30%	40,32%	18,78%	36,94%	30,17%
Cana	0,89%	0,01%	0,26%	0,39%	1,74%
Infraestrutura Urbana	0,09%	0,89%	0,26%	0,15%	0,24%
Soja	28,18%	26,99%	41,33%	20,97%	17,75%
Outras Lavouras Temporárias	4,69%	1,76%	4,46%	3,99%	5,73%
Mineração	0,00%	0,09%	0,00%	0,00%	0,21%
<b>Área total do Município (km<sup>2</sup>)</b>	2.440,12	3.794,64	6.160,71	4.382,84	8.240,05

Os resultados das análises de metais em amostras de água, coletadas no ponto SMC090 nos meses de janeiro e julho de 2020, estão apresentados na tabela 9. Os dados destacados em negrito estão maiores do que o limite máximo de potabilidade da água. A amostra de fundo coletada em janeiro também apresentou altos os teores de ferro e manganês. Convém destacar que águas de muitas regiões brasileiras, em função das características geoquímicas da bacia de drenagem apresentam naturalmente teores elevados de ferro e mesmo de manganês, que podem inclusive superar os limites de potabilidade (BRASIL, 2006). O ferro pode levar ao aparecimento de uma cor avermelhada na água e ambos os elementos combinados podem causar cor e turbidez e se depositarem na rede de distribuição de água. Os resultados de cromo estão apresentados no limite de quantificação utilizado pela empresa contratada, que se baseou no limite máximo de 0,05mg/L de cromo estabelecido na resolução CONAMA Nº 357 para águas doces classe 2.

Em janeiro de 2021 foi coletada amostra de água bruta na captação do reservatório, para a estação de tratamento da UHE Batalha, sendo realizada análise completa conforme portaria de consolidação Nº5, onde os resultados de orgânicos, agrotóxicos e produtos de infecção listados no anexo XX da Portaria estão abaixo dos limites especificados com exceção, e, portanto, foram suprimidos. Em março de 2021 foi realizada nova coleta e análise de 16 elementos, conforme citado no item 4.1.1. Os resultados também se apresentaram abaixo dos limites de potabilidade, quando aplicável, sendo também suprimidos.

**Tabela 10 - UHE Batalha. Resultados de análise de metais em água**

Coleta	Ponto	Al	Cd	Pb	Cr <sup>6+</sup>	Fe	Mn	Hg	Ni
Mês	SMC090	mg/L							
Jan/2020	Superfície	<0,05	<0,001	<0,008	<0,05	<0,010	<0,03	<0,0002	<0,008
	Fundo	<0,05	<0,001	<0,008	<0,05	<b>5,11</b>	<b>0,31</b>	<0,0002	<0,008
Jul/2020	Superfície	<0,05	<0,001	<0,008	<0,05	<0,03	<0,03	<0,0002	<0,008
	Fundo	<0,05	<0,001	<0,008	<0,05	<0,03	<0,03	<0,0002	<0,008
<b>Limite PRC Nº5 MS*</b>		0,2	0,005	0,01	0,005	0,3	0,1	0,001	0,007

\*Portaria de Consolidação Nº5 do Ministério da Saúde – Anexo XX-Potabilidade da água para consumo humano.

Na amostragem realizada em janeiro de 2020 foram analisados agrotóxicos em alguns locais. A tabela 10 apresenta os resultados selecionados para o ponto JAB010, a jusante da barragem, e os resultados das análises realizadas em janeiro de 2021 na coleta realizada na captação da ETA próximo ao ponto SMC090. Os resultados foram comparados com os limites para água natural e água potável.

**Tabela 11 - UHE Batalha. Resultados de análise de agrotóxicos em água**

Coleta	Ponto	Etilbenzeno	Xileno	Glifosato	2,4 D
Mês		µg/L			
Jan/2020	JAB010	<1,00	<2,00	<0,10	<0,1
Jan/2021	SMC090	<0,01	<0,10	<1,0	<1,0
<b>Limite CONAMA N°357*</b>		90	300	65	4,0
<b>Limite PRC N°5 MS**</b>		0,2	0,3	500 <sup>1</sup>	30 <sup>2</sup>

\* Resolução CONAMA N° 357/2005 – Água doce classe 2. \*\* Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde – Anexo XX-Potabilidade da água para consumo humano (<sup>1</sup>Glifosato+AMPA. <sup>2</sup>2,4D+2,4,5T)

A tabela 11 apresenta resultados de metais em amostras de sedimento coletadas no ponto JAB020 também jusante da barragem. Os resultados de cádmio e cobre ultrapassam os limites para água doce nível 1 da resolução CONAMA N° 454 (Brasil, 2002), porém ficam abaixo dos limites do nível 2. Os resultados de ferro e alumínio mostraram valores que requerem atenção pela possibilidade de transferência para água pela suspensão do sedimento em regimes turbulentos do corpo hídrico.

**Tabela 12 - UHE Batalha. Resultados de análise de metais em sedimentos**

Coleta	Ponto	Al	Cd	Pb	Cu	Cr <sup>6+</sup>	Fe	Hg
Mês		mg/Kg						
Jan/2020	JAB020	43.759,4	<b>3,33</b>	17,96	24,51	<2,0	35.374,9	<0,02
Jul/2020	JAB020	18.933,1	<0,40	28,97	<b>70,52</b>	<2,0	43.254,9	<0,02
<b>Limite CONAMA N°454. Água doce Nível 1*</b>		----	0,6	35,0	35,7	37,3	----	0,17
<b>Limite CONAMA N°454. Água doce Nível 2*</b>		----	3,5	91,3	197	90	----	0,486

\* Resolução CONAMA N° 454/2012 – Água doce. Nível 1- Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; Água doce. Nível 2 - Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota;

### 4.1.3 Reservatório da UHE Itumbiara

Já a Figura 11, apresenta um mapa que mostra o reservatório da UHE Itumbiara, onde as principais atividades econômicas são pastagens para agropecuária, o cultivo de soja e o cultivo de cana-de-açúcar, com índices de ocupação do solo das três culturas somadas, acima de 50% nas seis cidades do entorno do lago, conforme tabela 12. Não há incidência de mineração próximo a este reservatório segundo a base de dados cartográfica utilizada, porém há pouca cobertura vegetal nativa do Cerrado e a região de destaque do mapa, mostra o ponto de monitoramento próximo à barragem onde ocorre captação de água para consumo na UHE. Nesta localização, que está próxima a cidade de Araporã/MG, há grande incidência das três culturas citadas, inclusive às margens do reservatório, somando-se quase 60% do uso do solo no município.

Mais próximo à infraestrutura urbana e à barragem, a maior incidência é de cana-de-açúcar, onde entre os agrotóxicos mais utilizados estão os herbicidas diuron, hexazinona, fipronil, Metano Arseniato Ácido Monossódico (MSMA), clomazona, isoxaflutol e os fungicidas azoxistrobina e tebuconazol (RODRIGUES *et al.*, 2013; FIALHO *et al.*, 2018). O diuron e tebuconazol são herbicidas organoclorados que tem o limite máximo permitido em água potável de 0,09 mg/L e 0,18 mg/L, respectivamente (BRASIL, 2017). Concentrações objetos de investigação deste trabalho para quantificação utilizando extração SPE, FRX e quimiometria.

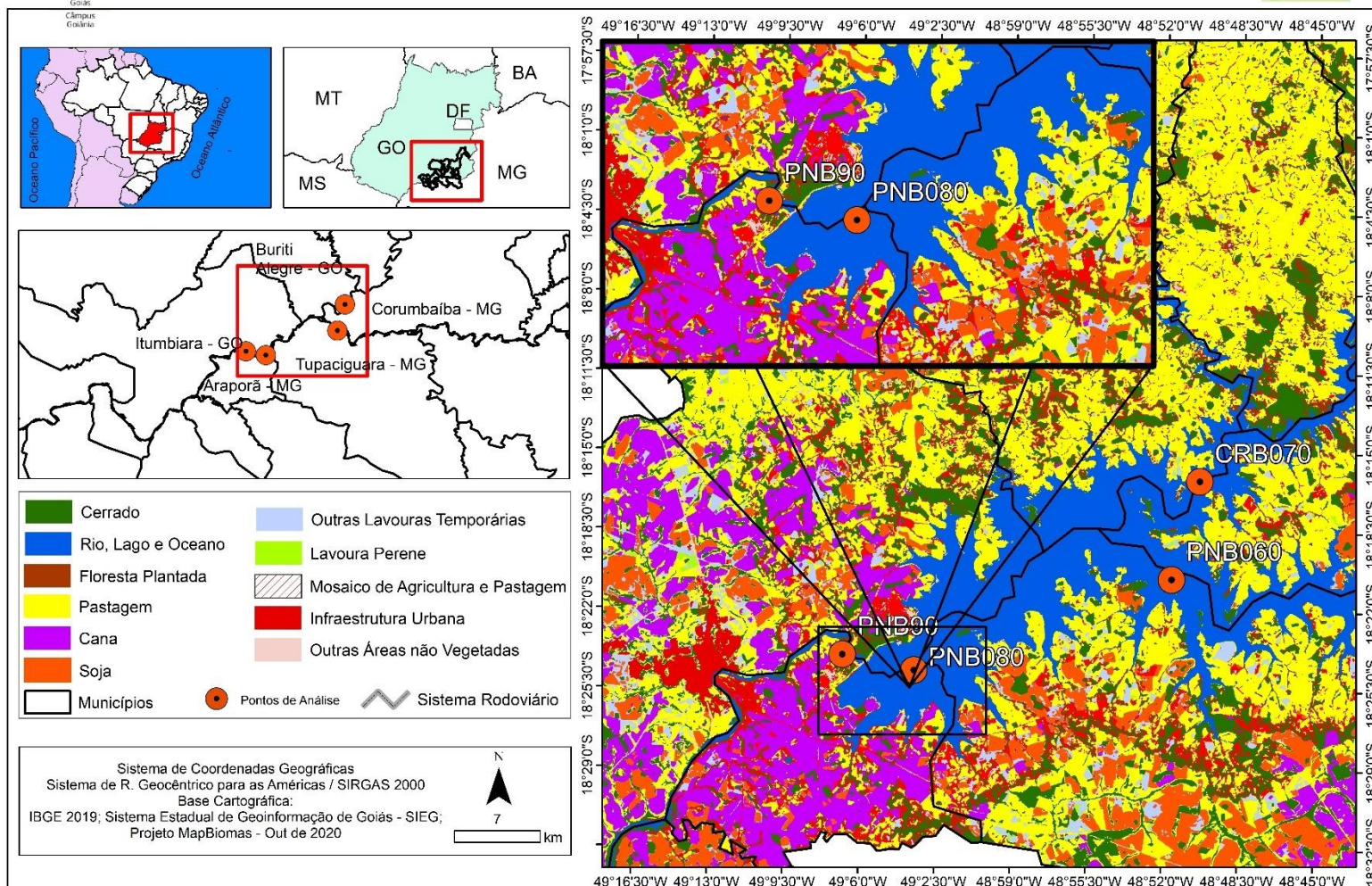


Figura 11 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Itumbiara

**Tabela 13 - UHE Itumbiara. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água**

Cobertura do Solo	Cidades do Reservatório da UHE Itumbiara					
	Araporã/MG	Buriti Alegre/GO	Corumbáiba/MG	Ipameri/GO	Itumbiara/GO	Tupaciguara/MG
Pastagem	10,57%	48,56%	59,23%	36,94%	28,08%	32,17%
Cana	42,12%	2,66%	0,04%	0,39%	25,76%	6,70%
Infraestrutura Urbana	1,29%	0,36%	0,10%	0,15%	1,38%	0,38%
Soja	4,65%	11,86%	4,29%	20,97%	14,40%	22,02%
Outras Lavouras Temporárias	2,54%	1,97%	0,74%	3,99%	9,19%	5,75%
<b>Área total do Município (km<sup>2</sup>)</b>	290,13	895,33	1.883,71	4.382,84	2.452,87	1.820,21

Os resultados das análises de metais em amostras de água, coletadas no ponto PNB80 nos meses de março e setembro de 2020, estão apresentados na tabela 13. Os dados de ferro e alumínio, referentes a amostra de fundo coletada em março, e destacados em negrito, estão maiores do que o limite máximo de potabilidade da água e representam um risco potencial em caso de captação para consumo. Ferro e alumínio também têm ocorrências naturais em águas brutas de reservatórios em decorrência de lixiviação de solos do cerrado ricos com esses elementos, que podem causar incrustações nos sistemas de tratamento e distribuição de água (BRASIL, 2006).

**Tabela 14 - UHE Itumbiara. Resultados de análise de metais em água**

Coleta	Ponto	Al	Fe	Mn	Hg	Ni	Cu	Zn
Mês	PNB080	mg/L						
Mar/2020	Superfície	<0,1	<0,025	0,006	<0,0002	0,025	<0,005	<0,005
	Fundo	<b>1,05</b>	<b>0,412</b>	0,072	<0,0002	0,025	<0,005	0,444
Set/2020	Superfície	<0,1	0,03	<0,005	<0,0002	0,025	<0,005	<0,005
	Fundo	<0,1	<0,025	<0,005	<0,0002	0,025	<0,005	<0,005
<b>Limite PRC N°5 MS*</b>		0,2	0,3	0,1	0,001	0,007	2,0	5,0

\*Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde – Anexo XX-Potabilidade da água para consumo humano

Em fevereiro de 2021 foi coletada amostra de água bruta antes da ETA, onde a análise completa conforme portaria de consolidação N°5 apresentou resultados de orgânicos, agrotóxicos e produtos de infecção listados no anexo XX da Portaria abaixo dos limites especificados, e então, foram suprimidos. Em março de 2021 foi realizada nova coleta e análise de 16 elementos e os resultados também se apresentaram abaixo dos limites da portaria, quando pertinente.

A tabela 14 apresenta resultados de metais, organoclorados e organofosforados em amostras de sedimento coletadas no ponto PNB090 a jusante da barragem. Os resultados apresentados não ultrapassam os limites para água doce nível 1 da resolução CONAMA N° 454 (Brasil, 2002), com exceção para o cádmio que ficou entre o nível 1 e o nível 2. Conseqüentemente, é requerida atenção para este elemento, assim como

para alumínio e para cobre, onde este último apresentou resultado relativamente próximo ao limite, na amostra coletada em setembro de 2020. Não foi analisado ferro nesta campanha.

*Tabela 15 - UHE Itumbiara. Resultados de análise em sedimentos*

Coleta	Ponto	Al	Cd	Pb	Cu	Cr <sup>6+</sup>	As	Hg	Organo Clorados	Organo Fosforados
Mês		mg/kg								
Mar/2020	PNB090	1.035,1	<0,5	11,77	1,8	<0,5	<0,01	<0,5	<2,0	<2,0
Set/2020	PNB090	1.528,0	<b>1,53</b>	15,32	26,52	<0,5	4,21	<0,05	<2,0	<2,0
<b>Limite CONAMA N°454. Água doce Nível 1*</b>		----	0,6	35,0	35,7	37,3	----	0,17	----	----
<b>Limite CONAMA N°454. Água doce Nível 2*</b>		----	3,5	91,3	197	90	----	0,486	----	----

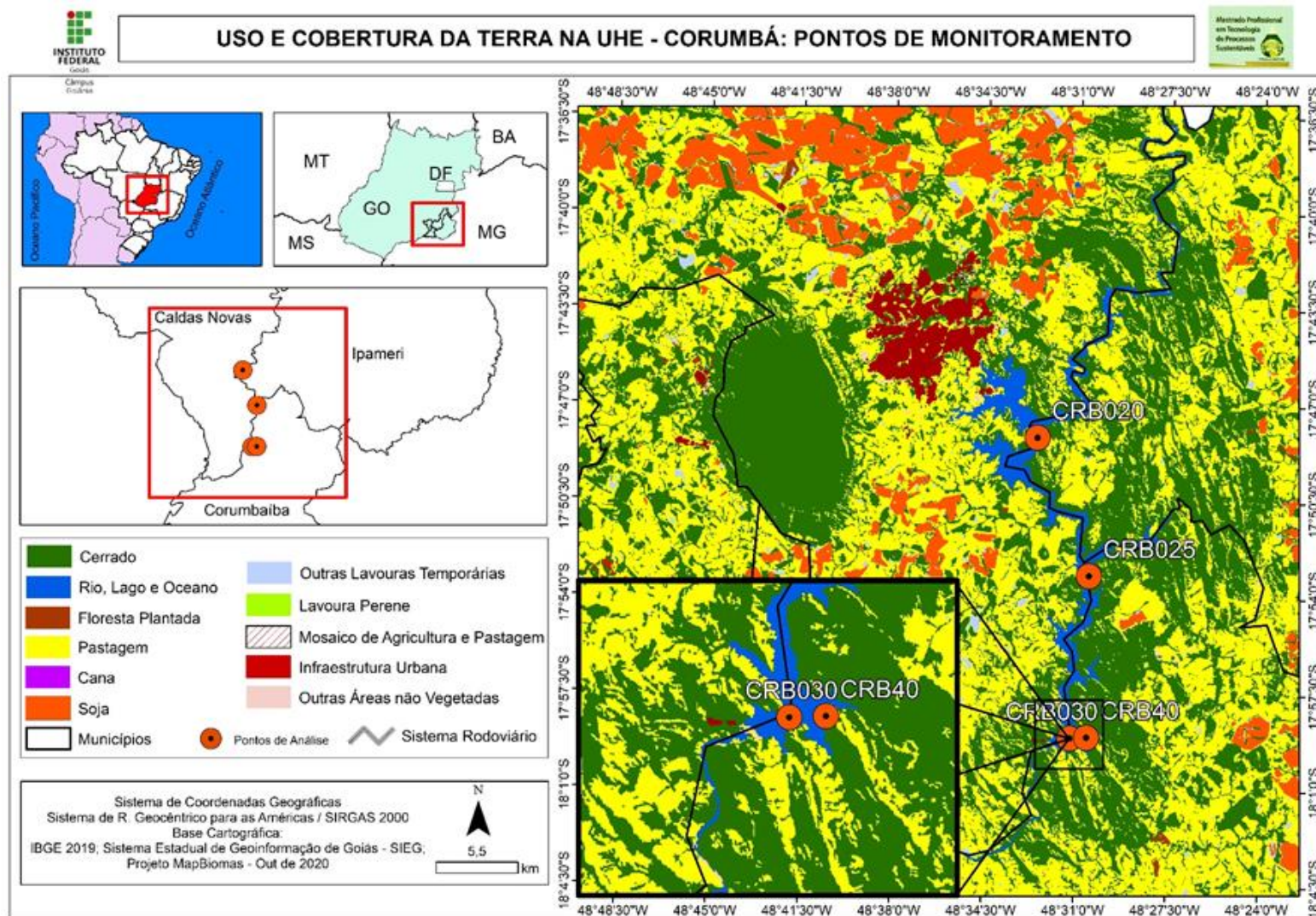
\* Resolução CONAMA N° 454/2012 – Água doce. Nível 1- Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; Água doce. Nível 2 - Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota;

#### 4.1.4 Reservatório da UHE Corumbá

A Figura 12 apresenta um mapa que destaca o entorno do reservatório da UHE Corumbá, em que as principais atividades antrópicas são pastagens para agropecuária e o cultivo de soja, principalmente no Município de Caldas Novas/GO, onde as duas atividades somadas chegam a quase 70% do uso do solo, conforme dados da tabela 15. Ambas as atividades fazem o uso de agrotóxicos como o glifosato e o 2,4-D, dentre outros conforme visto na discussão anterior sobre a UHE Serra da Mesa.

Na região de destaque do mapa é mostrado o ponto de monitoramento mais próximo à barragem da UHE Corumbá onde há captação de água para consumo humano. Neste local, a cobertura do solo também está relativamente mais preservada, porém com incidência de pastagens, que beiram a margem do reservatório. É importante mencionar que a população do Caldas Novas/GO utiliza a parte do lago próximo à zona urbana para recreação (navegação, nado, pesca etc.), o que ressalta a importância do monitoramento da qualidade da água.





*Figura 12 - Mapa de uso e ocupação do solo no entorno do reservatório da UHE Corumbá*

**Tabela 16 - UHE Corumbá. Coberturas do solo que pode impactar na qualidade da água**

Cobertura do Solo	Cidades do Reservatório da UHE Corumbá		
	Caldas Novas/GO	Corumbaíba/GO	Ipameri/GO
Pastagem	41,55%	59,23%	36,94%
Cana	0,00%	0,04%	0,39%
Infraestrutura Urbana	2,45%	0,10%	0,15%
Soja	18,31%	4,29%	20,97%
Outras Lavouras Temporárias	2,12%	0,74%	3,99%
<b>Área total do Município (km<sup>2</sup>)</b>	1.599,68	1.883,71	4.382,84

Os resultados das análises de metais em amostras de água, coletadas no ponto CRB30 nos meses de janeiro e julho de 2020, estão apresentados na tabela 16. Os dados destacados em negrito estão acima do limite máximo de potabilidade da água e representam um risco potencial em caso de captação para consumo. As amostras de superfície e de fundo coletadas em janeiro apresentaram altos os teores de ferro, que pode estar associado à suspensão de sedimentos em decorrência da turbulência da água.

**Tabela 17 - UHE Corumbá. Resultados de análise de metais em água**

Coleta	Ponto	Fe	Zn	Cr <sup>6+</sup>	Cd	Pb
Mês	CRB30	mg/L				
Jan/2020	Superfície	<b>0,3428</b>	0,0101	<0,001	<0,001	<0,001
	Fundo	<b>0,3305</b>	0,0052	<0,001	<0,001	<0,001
Jul/2020	Superfície	<0,025	<0,005	<0,001	<0,001	<0,001
	Fundo	0,0259	0,0417	<0,001	<0,001	<0,001
<b>Limite PRC N°5 MS*</b>		0,3	0,3	0,1	0,001	0,007

\*Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde – Anexo XX-Potabilidade da água para consumo humano

Em fevereiro de 2021 foi coletada amostra de água bruta para análise completa conforme portaria de consolidação N°5 que apresentou resultados de orgânicos, agrotóxicos e produtos de infecção listados no anexo XX da Portaria, abaixo dos limites especificados, sendo então suprimidos. Porém no mesmo mês, em nova coleta realizada para análise de 16 elementos, os resultados de ferro e alumínio foram 0,32 e 0,24 mg/L, respectivamente. Ligeiramente acima dos limites da portaria de 0,30 e 0,20mg/L. Entretanto, o tratamento de água mostrou-se eficiente pois os resultados das amostras tratadas foram abaixo deste limite.

A tabela 17 apresenta resultados de metais, organoclorados e organofosforados em amostras de sedimento coletadas no ponto CRB40 a jusante da barragem. Os resultados apresentados não ultrapassam os limites para água doce nível 1 da resolução CONAMA N° 454 (Brasil, 2002), com exceção para o chumbo, que ficou entre o nível 1 e o nível 2. Desse modo, é requerida atenção para este elemento e indicada investigação de atividade antrópica pontual como lançamento de esgotos ou de efluentes industriais. Não foi analisado ferro e alumínio nesta campanha analítica.

**Tabela 18 - UHE Corumbá. Resultados de análise em sedimentos**

Coleta	Ponto	Cd	Pb	Cr <sup>6+</sup>	Ni	Hg	Organo Clorados	Organo Fosforados
Mês		mg/kg						
Jul/2019	CRB40	<0,5	<b>40,78</b>	1,05	1,99	<0,5	<2,0	<2,0
Jan/2020	CRB40	<0,5	9,4	<0,5	<2,5	<0,5	<2,0	<2,0
Jul/2020	CRB40	<0,5	0,1	<0,5	1,48	<0,05	<2,0	<2,0
<b>Limite CONAMA Nº454. Água doce Nível 1</b>		0,6	35,0	37,3	18	0,17	----	----
<b>Limite CONAMA Nº454. Água doce Nível 2</b>		3,5	91,3	90	35,9	0,486	----	----

\* Resolução CONAMA Nº 454/2012 – Água doce. Nível 1- Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; Água doce. Nível 2 - Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota;

## 4.2 Preparação e caracterização dos materiais adsorventes

A etapa de preparação de amostras é a mais importante para obtenção de bons resultados analíticos, especialmente em análise de sólidos por FRX, onde as amostras devem apresentar homogeneidade. Para isso as amostras de fibra vegetal tiveram sua granulometria selecionada em peneira 60 Mesh (250 µm) e entre 0,75 e 1,0 gramas foram prensadas inicialmente sobre uma base de 3 gramas de ácido bórico por 20 segundos em uma pressão de 20 toneladas para obter uma superfície lisa, de forma a obter melhor precisão nas análises. O ácido bórico foi utilizado apenas como base para utilização de menor massa de amostras, pois pastilhas de 36 mm precisam ser produzidas com massa maior do que 3,0 gramas. Por fim, aumentou-se a massa da base para 5 gramas.

O manual do fabricante do espectrômetro de fluorescência de raios X (SHIMADZU, 2000) indica 100 Mesh (150 µm) como granulometria ideal, porém devido à dificuldade de obter um material tão fino a partir do sabugo de milho, inicialmente neste trabalho foi utilizada a peneira de 60 Mesh (250 µm) para seleção das fibras vegetais de sabugo de milho submetidas a tratamento com ácido e com base. Devidos aos resultados iniciais, foi realizada um segundo desenvolvimento de estudos com a fibra vegetal de sabugo de milho, com granulometria selecionada em peneira 100 Mesh (250 µm). Utilizou-se a massa de 5 g de ácido bórico para aumentar a estabilidade mecânica da pastilha e possibilitar a análise por FRX com a rotação ligada.

A tabela 18 apresenta os resultados de massa específica obtidos em picnômetro digital e mostra que a fibra vegetal tem baixa densidade, assim como a resina Amberlite.

**Tabela 19 - Resultados de massa específica em picnômetro digital Quantacrome UPY-9.**

Material	Fibra sem tratamento	Fibra tratada com ácido	Fibra Tratada com base	Amberlite sem tratamento	Amberlite tratada com ácido	Amberlite tratada com base
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,42	1,53	1,48	1,47	1,55	1,52

Devido ao efeito do pH afetar a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas, foi realizado um estudo do ponto de carga zero (Point Zero Charge, PZC, em inglês) que é um índice que indica a tendência de uma superfície torna-se positivamente ou negativamente carregada em função do pH. Para valores inferiores ao PZC a carga superficial é positiva e favorece a adsorção de ânions, para pH superiores ao PZC a carga superficial é negativa e favorece a adsorção de cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O gráfico de  $pH_{PZC}$  nos mostra a faixa de pH onde o material adsorvente tende a manter o efeito tampão, ou seja, manter o pH da superfície e a tendência de adsorção dos sítios ativos independente do pH da solução.

A fibra vegetal de sabugo de milho tratada com ácido, com  $pH_{PZC}=3,68$  e faixa tampão  $4,00 < pH < 10,0$  (Miyabara, 2021) foi utilizada para adsorção de orgânicos (corantes e agrotóxicos), pois sua superfície positiva pelo tratamento ácido favorece a adsorção dos elétrons livres presentes nas moléculas orgânicas (bases de Lewis) e exerce efeito tamponante da faixa de pH das poluções preparadas tanto com água deionizada ( $pH=6,0$ ) quanto com água ultrapura ( $pH=6,4$ ), assim como as tamponadas ( $pH=4,5$ ). A fibra tratada com base apresentou  $pH_{PZC}=8,12$  e faixa tampão  $7,00 < pH < 10,0$  apresentados na figura 13. Sua superfície negativamente carregada pelo tratamento com base favorece a adsorção cátions, que mostrou bons resultados conforme apresentado no item 4.4, apesar de ter sido trabalhado com solução tampão  $pH=4,5$ , abaixo da região do efeito tampão determinada pelo ponto de carga zero.

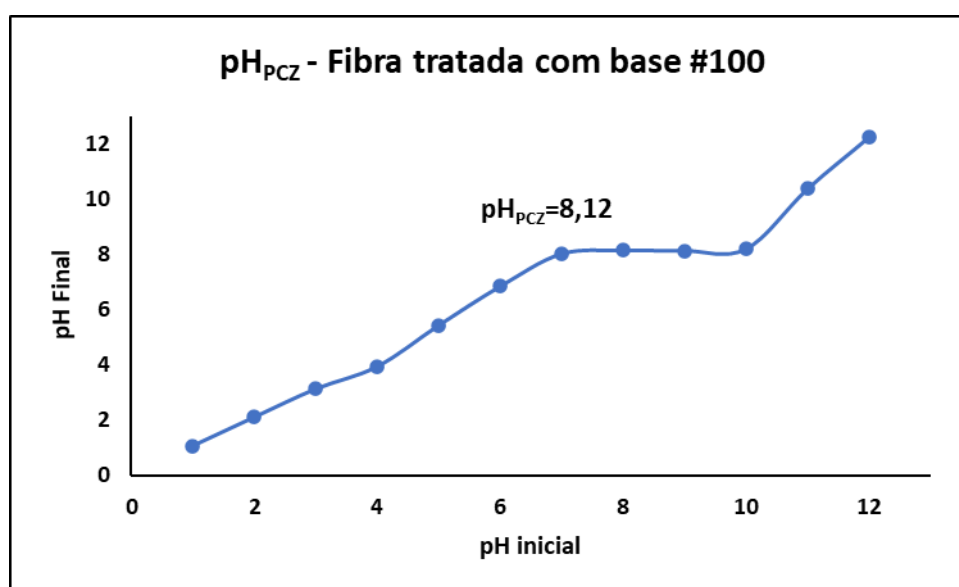


Figura 13 - Potencial Zeta ( $pH_{PZC}$ ) para a fibra #100 tratada com base

#### 4.2.1 Preparação de pastilhas prensadas

A figura 14 mostra algumas pastilhas preparadas com fibra vegetal, onde nos primeiros testes com maior granulometria e apenas 3g de ácido bórico foi verificado o desmanche da pastilha. Para evitar este efeito, foi desligada a rotação de amostras no software (modo *spin*) do equipamento, o que pode ter afetado a precisão dos resultados. O aumento de massa de ácido bórico para 5g produziu pastilhas mais espessas, o que aumentou a estabilidade, permitindo a análise com o modo *spin* ligado, sem rachaduras ou desmanches nas pastilhas, possibilitando maior número de repetições.

Foi verificada também uma mudança de cor nas pastilhas, indicando a degradação dos corantes pelos raios X, e por isso foram realizados testes de estabilidade de substâncias orgânicas adsorvidas em fibra vegetal, onde as pastilhas são submetidas a leituras consecutivas. Os resultados destes testes são mostrados e discutidos no item 4.3.7. Este efeito de mudança de cor já havia sido verificado em análise de rotina do laboratório, de metais em amostras de cimento, cujas pastilhas analisadas apresentam escurecimento e descolorações. Porém, os elementos inorgânicos se mostraram estáveis após 10 leituras consecutivas e em análise de amostras preparadas a mais de um ano, desde que acondicionadas em dessecador. Mesmo assim, os testes de estabilidade também foram realizados em metais adsorvidos em fibra e na resina Amberlite, sendo mostrados mais detalhadamente à frente no item 4.4.7.



*Figura 14 - Pastilhas prensadas de fibra vegetal após leitura no FRX. Fonte: o autor (2019).*

A resina Amberlite IR-120<sup>®</sup> utilizada se apresenta na forma de microesferas e as pastilhas produzidas com essa resina não mostraram coesão após a prensagem, apresentando-se quebradiças, conforme figura 15 a seguir. Sendo necessário testes com alguns agentes de moagem e em diversas proporções de massa, sendo a metodologia que gastou menos amostra e produziu pastilhas mais homogêneas foi: 0,5 g de resina com 0,5 g de cera P.A. Esta mistura foi submetida por 2 minutos em um moinho orbital seguida de prensagem por 10 segundos sob 10 toneladas e por mais 10 segundos sob 20 toneladas. A resina não passou por seleção granulométrica devido à baixa disponibilidade de amostra e, portanto, foi utilizado todo o material submetido à moagem. Testes adicionais revelaram a mesma proporção de massa, condições de moagem e de prensagem para cartuchos SPE comerciais, tanto C8 quanto catiônico.



*Figura 15 - Pastilhas prensadas de resina catiônica Amberlite. Fonte: o autor (2019).*

#### 4.2.2 Análises semiquantitativas por fluorescência de raios X

A fibra vegetal e a resina, submetidas a tratamento com ácido e com base, foram utilizadas para adsorção de metais. Porém para adsorção de compostos orgânicos (corantes e agrotóxicos) foi utilizado apenas a fibra vegetal tratada com ácido, conforme já utilizado com sucesso para adsorção de Bisfenol A, cuja fórmula química é  $C_{15}H_{16}O_2$ . (GOLVEIA *et al.*, 2021).

Para auxiliar no entendimento do efeito da matriz de adsorvato no processo de fluorescência após a extração em fase sólida, foram realizadas análises semiquantitativas utilizando parâmetros fundamentais no espectrômetro Shimadzu XRF-1500 na fibra e na Amberlite, puras, tratadas com ácido e com base, com o intuito de identificar quais elementos estão presentes nas matrizes antes do processo de adsorção. Os resultados são apresentados na tabela 19 e na tabela 20:

**Tabela 20** - Amberlite IR 120<sup>®</sup>. Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500

Parâmetro	Amber Sem Tratamento		Amber Ácido		Amber Base	
	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg
Ca	11,09	2,37	0,40	0,09	0,31	0,07
Na	-----	-----	-----	-----	31,9	6,83
Al	-----	-----	0,15	0,03	0,40	0,09
Fe	71,59	15,32	0,84	0,18	0,55	0,12
Ni	17,31	3,70	-----	-----	-----	-----
S	-----	-----	98,49	21,08	66,63	14,26
Si	-----	-----	0,12	0,03	0,19	0,04
<b>Perda Fogo</b>	98,93%		99,76%		82,23%	
<b>Inorgânicos</b>	1,07%		0,24%		17,77%	

Os compostos orgânicos não apresentam sinais de fluorescência, portanto foram estimados pela perda de massa quando o adsorvente foi colocado em mufla a 950°C por 1 hora, análise conhecida como Perda do Fogo (PF). Os valores altos obtidos da análise de PF estão coerentes com o esperado, pois compostos orgânicos se volatilizam e ou entram em combustão na temperatura aplicada. A resina Amberlite IR-120<sup>®</sup> é um copolímero de estireno divinilbenzeno, constituída de átomos de carbono e hidrogênio e com a superfície modificada com o grupo funcional sulfonato de sódio ( $-SO_3Na$ ). O teor restante da diferença de 100% foi considerado de inorgânicos e sobre o qual foram calculadas as concentrações em mg/kg a partir do resultado apresentado pelo equipamento em porcentagem.

A resina Amberlite sem tratamento apresentou um teor de ferro que diminuiu bastante após os tratamentos com ácido e com base. O teor de alumínio apareceu após os tratamentos realizados, não sendo encontrado alumínio na resina sem tratamento, o que sugere que pode ter sua origem no ácido e na base utilizados no tratamento. A Amberlite não apresentou cobre e zinco, mesmo após os tratamentos, confirmada pelas curvas de calibração que são mostradas no item 4.4. O ponto zero, ou seja, aquele em que não há adição de Cu e Zn e, em vista disso suas concentrações são consideradas zero, não apresentaram intensidade de sinal. Em contrapartida, Fe e Al, apresentaram intensidade de sinal. Como não foram adicionados esses elementos através de solução, conclui-se que o sinal é oriundo do adsorvato, ou seja, da própria resina Amberlite IR-120<sup>®</sup>. O tratamento com base removeu um pouco da fração orgânica da resina e do teor de ferro, porém acrescentou sódio oriundo do hidróxido usado no tratamento.

**Tabela 21 - Fibra vegetal. Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500**

Parâmetro	Fibra Sem Tratamento		Fibra Ácido		Fibra Base		Padrão Fibra de Milho*
	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg	mg/kg
Ca	8,44	1,93	3,34	0,41	13,23	1,24	258
K	----	----	----	----	----	----	137
Na	----	----	----	----	----	----	342
Mg	4,69	1,07	----	----	----	----	85
Al	1,25	0,29	----	----	----	----	41
Fe	4,07	0,93	69,23	8,52	56,75	5,33	12
Cu	0,59	0,14	----	----	1,57	0,15	4,45
Mn	1,03	0,24	----	----	2,14	0,20	1,13
Ni	0,5	0,11	13,01	1,60	2,1	0,20	0
Hg	1,11	0,25	----	----	6,05	0,57	----
Zn	1,56	0,36	----	----	6,28	0,59	----
Sr	----	----	10,82	1,33	2,76	0,26	----
Si	37,88	8,67	----	----	----	----	----
S	9,33	2,14	----	----	----	----	----
P	15,92	3,65	----	----	----	----	----
Cr	----	----	3,61	0,44	----	----	----
Zr	----	----	----	----	4,69	0,44	----
Ba	----	----	----	----	4,44	0,42	----
<b>Perda Fogo</b>	97,71%		98,77%		99,06%		----
<b>Inorgânicos</b>	2,29%		1,23%		0,94%		----

\* Ioannidou *et al.* (2010)

A fibra vegetal obtida a partir de sabugo de milho também apresentou valores altos de PF, o que está coerente com sua composição química de átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio distribuídos em compostos poliméricos de: celulose, hemicelulose e lignina que representam cerca de 90% da massa seca (BERBER-VILLAMAR *et al.*, 2018). Os teores de inorgânicos em mg/kg foram calculados a partir do teor residual em porcentagem.

A fibra sem tratamento apresentou ferro e alumínio, com teores menores do que o encontrado por Ioannidou *et al.* (2010), que tratou a fibra com pirólise a 800°C sob nitrogênio, seguida por ativação a 800 sob fluxo de vapor. O teor de ferro aumenta após o tratamento com ácido e com base, porém o alumínio não foi detectado na fibra após os tratamentos. A fibra tratada com base mostra também zinco e cobre, o que justifica as calibrações com metais não começarem na origem do gráfico, considerado o ponto zero da curva de calibração como será mostrado mais adiante no item 4.4. O tratamento com ácido acrescenta 0,05 mg/L de Al e 0,1 mg/L de Fe a cada litro do ácido clorídrico utilizado, conforme certificado do fabricante (Merck). O tratamento com base acrescenta 0,002% de Al e 0,002% de Fe a cada quilo de hidróxido de sódio (Merck) e 5 mg/kg de Fe, 1 mg/kg de Cu e 2 mg/kg de Zn por litro de ácido fosfórico (Aldrich).

Também com o intuito de identificar quais elementos estão presentes nas matrizes antes do processo de adsorção, foram realizadas análises semiquantitativas utilizando parâmetros fundamentais no espectrômetro Shimadzu XRF-1500 em cartuchos comerciais SPE:C8, C18 e Catiônico. Os resultados são apresentados na tabela 21:

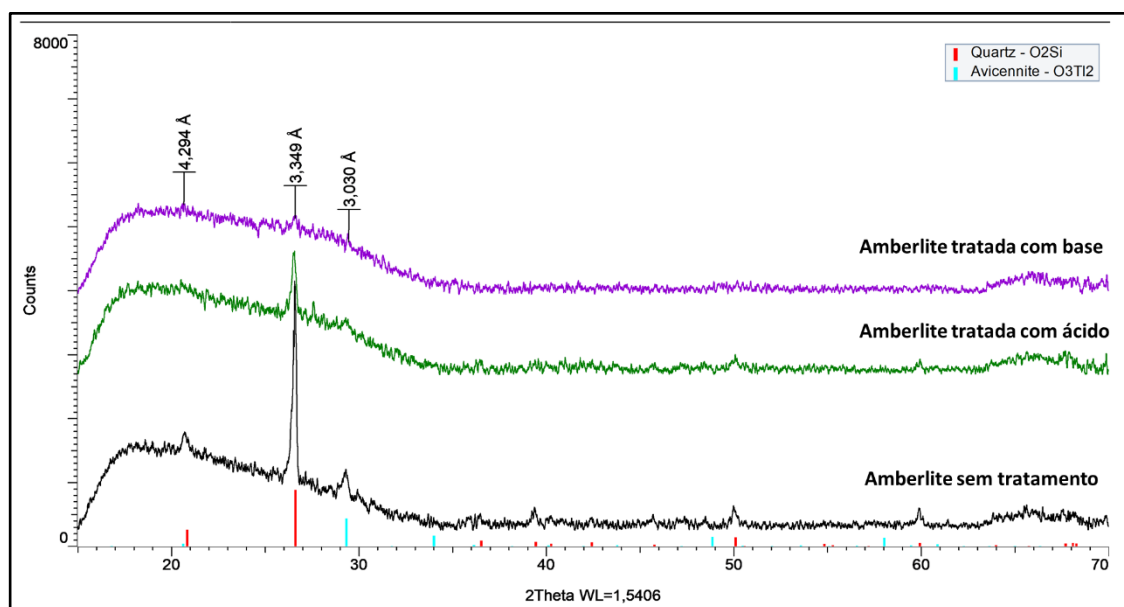
Tabela 22 - Cartuchos SPE Análise semiquantitativa no espectrômetro Shimadzu XRF-1500

Parâmetro	C8 Applied Separations		C18 Applied Separations		Catiônico BCX1HL UCT	
	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg	Resultado %	Resultado mg/kg
Si	93,35	688,2	97,03	715,3	87,98	648,6
S	----	----	0,17	1,3	10,85	80,0
Na	5,23	38,6	1,17	8,6	0,45	3,3
Ca	----	----	0,21	1,5	0,32	2,4
Fe	----	----	0,13	1,0	0,22	1,6
Al	----	----	0,15	1,1	0,18	1,3
Cl	0,87	6,4	1,14	8,4	-----	-----
Perda Fogo	26,28%		16,82%		35,39%	
Inorgânicos	73,72%		83,18%		64,61%	

O cartucho C18 apresentou teores de enxofre e cloro, que podem interferir na análise de alguns agrotóxicos por XRF, visto que possuem estes elementos em sua estrutura química. A análise do cartucho C8 não mostrou enxofre, além de menor teor de cloro. Aliado ao fato que os agrotóxicos são moléculas orgânicas pequenas, o cartucho C8 foi o escolhido para a extração destas substâncias. O cartucho catiônico apresentou teores de ferro e alumínio, que podem se tornar interferentes na análise destes elementos após a extração das amostras aquosas.

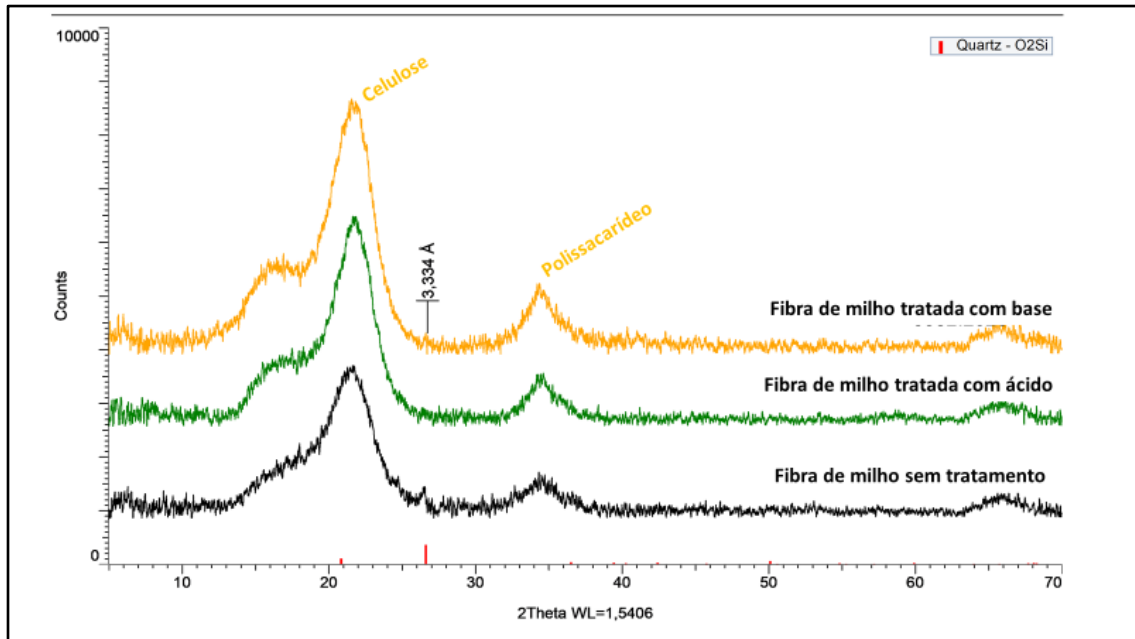
#### 4.2.3 Análise de Difração de Raios X

Os resultados das análises de Difração de Raios X (DRX), da resina de troca catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup>, mostraram que a resina é predominantemente amorfa, difratograma mostrado na figura 16, conforme esperado por ser um copolímero de estireno divinil benzeno. A DRX da resina sem tratamento também indicou baixos sinais fração mineralógica composta de quartzo (SiO<sub>2</sub>) e avicentina (TiO<sub>2</sub>), que não foram detectados pela análise semiquantitativa por fluorescência de raios X, provavelmente pela baixa concentração e por não estarem disponíveis na superfície, visto que os raios X primários penetram apenas poucos milímetros na amostra (SHIMADZU, 2000). Os tratamentos com ácido e com base, reduziram ainda mais essa pequena fração mineralógica, conforme mostrado no difratograma, sendo este efeito mais pronunciado na resina tratada com base.





**Figura 16 - Difratomogramas da resina de troca catiônica Amberlite IR-120®**



**Figura 17- Difratomogramas da fibra vegetal de sabugo milho**

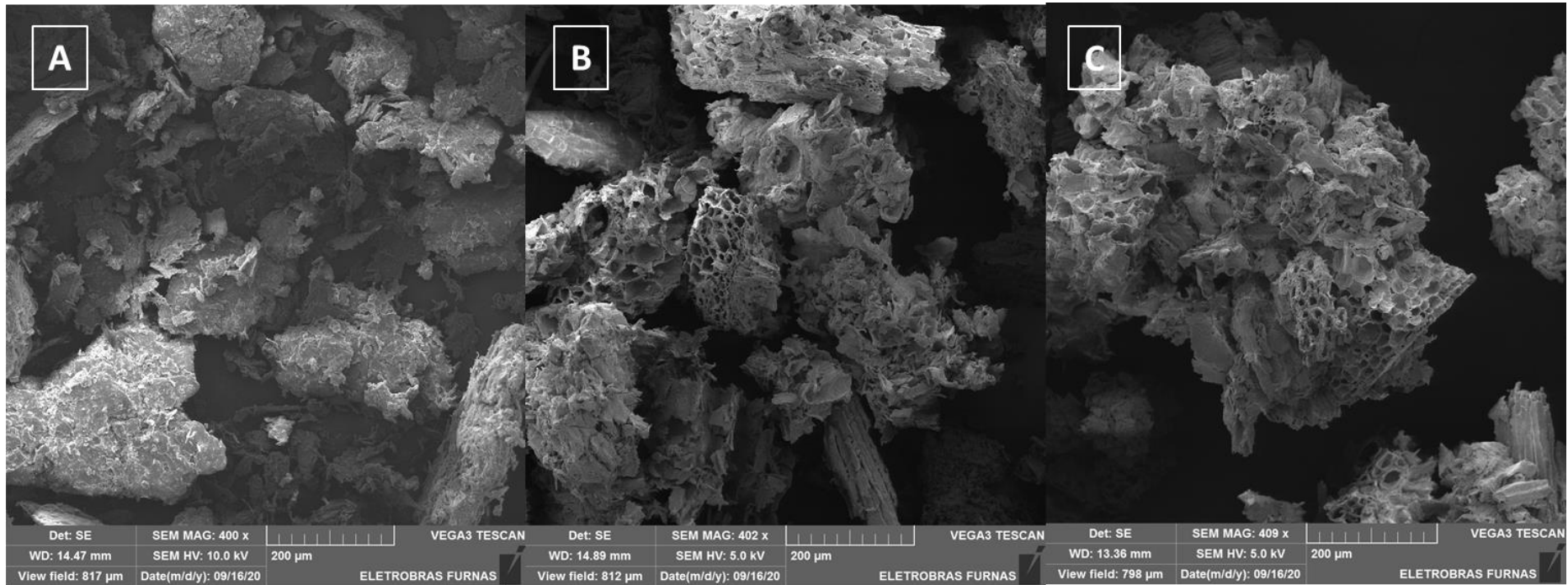
Os resultados das análises DRX da fibra vegetal de sabugo milho mostraram que esta também é predominantemente amorfa, conforme difratograma mostrado na figura 17, relativo às fibras selecionadas em peneiras 60 Mesh (150  $\mu\text{m}$ ). Os resultados estão de acordo com o reportado por Ioannidou *et al.* (2010). Os difratogramas das amostras de fibra mostram um espectro típico de materiais de celulose, onde o pico principal de  $2\Theta$  em  $22^\circ$  é da celulose e o pico secundário de  $2\Theta$  em  $37^\circ$  é devido a estrutura de polissacarídeo, de acordo com o relatado por Sonawanea & Shrivastava (2009). Também é identificado um ombro em  $2\Theta$  aproximado de  $17^\circ$  relativo a lignocelulose (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A figura 17 mostra ainda que a fibra possui uma pequena fração mineral de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) que não foi detectada pela análise semiquantitativa por FRX. Os difratogramas mostram também que o tratamento ácido removeu essa pequena fração de quartzo. Os picos característicos da fase amorfa da fibra se mostraram mais intensos, provavelmente porque o tratamento ácido remove impurezas que podem estar eletrostaticamente ligadas a superfície da fibra. Efeito semelhante de remoção de impurezas pode ser visto na fibra tratada com base. Resultados de DRX muito semelhantes foram obtidos para fibra após seleção na peneira 100 Mesh (250  $\mu\text{m}$ ) e por isso os gráficos não são mostrados.

#### **4.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura**

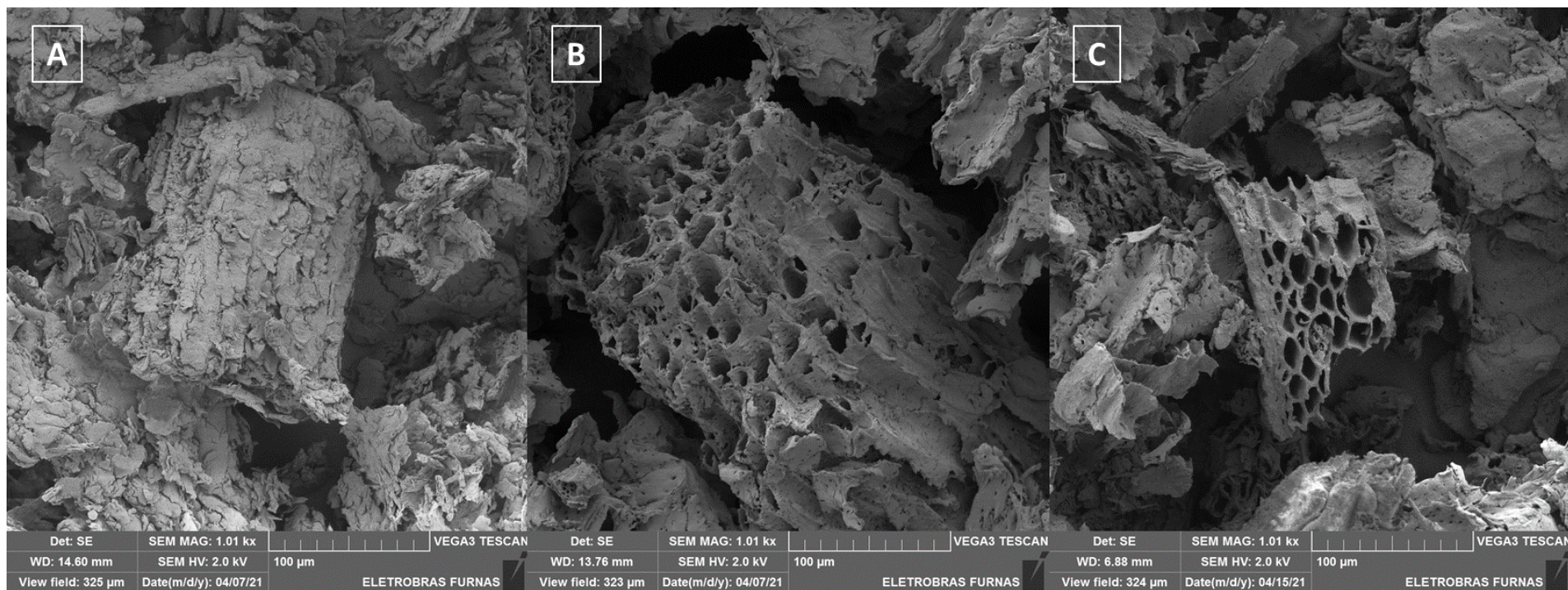
Os resultados das figuras 18 e 19, da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostram as características morfológicas das amostras de fibras analisadas que apresentaram superfície irregular e a prevalência de estrutura porosa, confirmada pelos resultados de análise de área superficial mostrados na tabela 22 e na tabela 23. Os resultados estão conforme o relatado por Sonawanea & Shrivastava (2009)

que prepararam a fibra pela lavagem com água destilada e selecionaram a granulometria entre 60 e 40 Mesh, neste trabalho foi utilizado 60 Mesh e 100 Mesh.

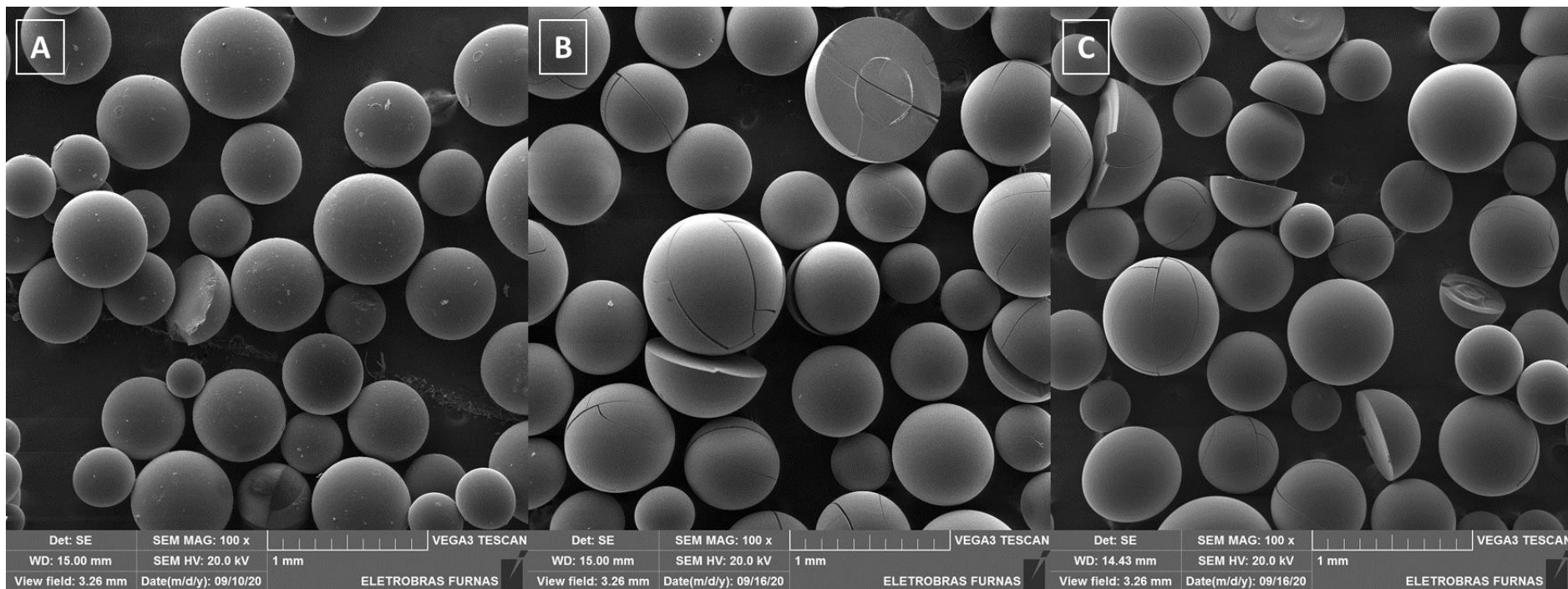
A análise por MEV também mostrou que após o tratamento químico a superfície da fibra ficou mais corroída, conforme reportado por Ioannidou *et al.* (2010). O tratamento, seja por ácido ou por base, expôs os poros, efeito possivelmente potencialmente benéfico para o uso de adsorção de substâncias em solução aquosa. O tratamento com base aparentemente atacou mais a superfície da fibra deixando-a mais irregular e com poros mais expostos, devido a degradação da lignina pelo hidróxido de sódio, liberando fibrilas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este efeito pode ser observado nas figuras 18 e 19 e confirmado pelo aumento da área superficial em relação a fibra tratada com ácido. A análise de MEV da resina de troca catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup> mostra que os tratamentos causaram a ruptura de algumas microesferas e o tratamento com ácido indica uma expansão em relação a resina sem tratamento conforme figura 20 a seguir:



**Figura 18** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 200 μm - Fibra vegetal #60 in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C).



**Figura 19** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 100 µm - Fibra vegetal #60 in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C).



**Figura 20** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), escala 1mm - Amberlite in natura (A), tratada com ácido (B) e tratada com base (C).

#### 4.2.5 Análises de área superficial e porosidade

Apesar de a microscopia eletrônica de varredura indicar uma maior exposição dos poros nas amostras de fibra vegetal tratada, as análises de área superficial e porosidade mostraram uma diminuição desses parâmetros após os tratamentos da fibra #60 Mesh, conforme tabela 22. Principalmente na fibra tratada com ácido onde houve grande diminuição tanto do volume dos poros, como da área superficial, o que indica que os poros podem estar encapsulando alguma substância oriunda do tratamento. A diminuição da área superficial também foi relatada por Vu *et al.* (2017) que ativou a superfície da fibra sob pirólise lenta a 400 ° C por 1 h, seguido de tratamento com ácido e com base, relatando uma diminuição de 0,959 m<sup>2</sup>/g para 0,051m<sup>2</sup>/g, após o tratamento com base.

Na fibra tratada com base houve uma diminuição de cerca de 20% na área superficial, porém alguns poros apresentaram maior volume em relação a fibra tratada. Não foi possível analisar a área superficial e a porosidade da resina de troca iônica Amberlite IR-120<sup>®</sup> por problemas de gaseificação, assim como reportado por Pupo *et al.* (2011) para a resina Amberlyst-15.

**Tabela 23 - Resultados das análises de área superficial e porosidade da fibra vegetal #60**

Amostra	Área Superficial BJH (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio médio de poros (Å)	Maior volume de poros entre (Å)
Fibra vegetal sem tratamento	0,91	0,012	19,20	733 a 1357
Fibra vegetal tratada com ácido	0,36	0,005	21,50	<851
Fibra vegetal tratada com base	0,72	0,006	19,15	891 a 1869
Olorundare <i>et al.</i> (2012)	0,623 a 1,262	0,3 a 1,5	----	-----
Sonawanea & Shrivastava (2009)	1,69	0,0025	7,89	-----

Os resultados de área superficial da fibra vegetal sem tratamento foram semelhantes àqueles apresentados por Olorundare *et al.* (2012), porém os resultados obtidos de volume de poros encontrados foram menores do que o citado pelos autores, que ativaram a fibra por aquecimento por uma hora a 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio, após tratamento químico com ácido fosfórico. El-Hendawy *et al.* (2001) também ativaram a superfície a fibra vegetal de milho sob aquecimento e afirmaram que mesmo sob altas temperaturas alguns grupos fosfatos podem ficar encapsulados nos poros da fibra, o que pode explicar a diminuição da área superficial encontrada na fibra tratada com ácido, conforme tabela 23. Estes últimos afirmam ainda que poros maiores do que 13 Å são capazes de adsorver moléculas de tamanho médio, portanto a fibra submetida a ambos os tratamentos pode ser utilizada para adsorção de agrotóxicos.

Ressalta-se que com o tratamento ácido da fibra à temperatura ambiente foi buscado a maior simplicidade possível e o menor custo de forma que o procedimento pudesse ser adotado por um laboratório de rotina de análises de poluentes orgânicos e inorgânicos em água. Amostras de fibra vegetal com granulometria selecionada em

peneira 100 Mesh (150  $\mu\text{m}$ ) também foram submetidas a análise de área e porosidade e os resultados são apresentados na tabela 23:

**Tabela 24 - Resultados das análises de área superficial e porosidade da fibra vegetal #100**

Amostra	Área Superficial BJH ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Raio médio de poros ( $\text{Å}$ )	Maior volume de poros entre ( $\text{Å}$ )
Fibra vegetal #100 sem tratamento	0,80	0,001	15,30	152 a 747
Fibra vegetal #100 tratada com ácido	0,55	0,006	15,29	155 a 772
Fibra vegetal #100 tratada com base	1,44	0,021	15,29	149 a 792

Os resultados mostram que o tratamento com base levou a um maior aumento tanto da área superficial quanto do volume de poros, do que o tratamento com ácido. O raio médio de poros, apresentados na Tabela 22 e 23, confirmam que os materiais são mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC para sólidos inorgânicos: a) macroporosos contém diâmetros de poros maiores que 50 nm (500  $\text{Å}$ ); b) mesoporosos, entre 2 e 50 nm (20 e 500  $\text{Å}$ ); c) microporosos, os que tem poros menores que 2 nm (20  $\text{Å}$ ). (NAIK e GHOSH, 2009). O diâmetro calculado a partir do raio médio ficou acima de 30  $\text{Å}$  (3,0 nm) em todas as amostras.

#### **4.3 Calibração Multivariada – Análise de compostos orgânicos em água: Extração em fibra vegetal de sabugo de milho tratada com ácido**

A análise de compostos orgânicos utilizando a região do espalhamento dos raios X aliada a quimiometria é uma aplicação promissora, porém ainda enfrenta alguns desafios, visto que o sinal analítico das substâncias de interesse não é medido diretamente, mas em conjunto com os raios X primários do tubo de ródio do instrumento. A parte orgânica (átomos de C, H e O) não apresenta pico de fluorescência, como ocorre com os metais e os halogênios, que tem picos característicos e bem definidos. Esses elementos leves causam espalhamento dos feixes primários de raios X, gerados pelo tubo de ródio do instrumento. Por este motivo, são aplicados modelos de calibração multivariada, para distinguir os sinais analíticos de interesse e encontrar uma relação linear entre as concentrações dos analitos e a resposta do espectrômetro, na forma de espalhamento de raios X. Neste trabalho foram aplicados a *Principal Component Analysis* (PCA) para obtenção de dados qualitativos e *Partial Least Squares* (PLS) para construção de modelos de calibração.

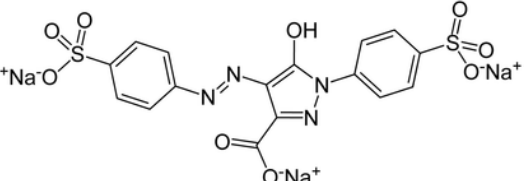
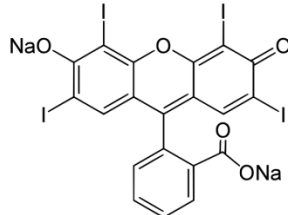
##### **4.3.1 – Fibra vegetal #60 Mesh: amarelo tartrazina e vermelho de eritrosina**

Os primeiros estudos com substâncias orgânicas foram realizados com corantes alimentícios, em conjunto com Golveia (2021), que tratou os dados diferentemente deste trabalho, obtendo resultados diversos em seu modelo PLS. Os corantes foram escolhidos pelo seu baixo custo, grande disponibilidade, estabilidade química e física, e principalmente sua similaridade com a estrutura química de alguns agrotóxicos, como

por exemplo, presença de anéis aromáticos, além de átomos de enxofre e iodo em sua cadeia molecular. O uso de corantes possibilitou diversos testes e ajustes na preparação de amostras e nas condições experimentais do espectrômetro de FRX. Além disso, a cor conferida a fibra vegetal preparada com os corantes e/ou a ausência de cor na solução ao final do processo, possibilita verificar visualmente o sucesso da adsorção.

A partir dos resultados obtidos com os corantes, as condições experimentais puderam ser modificadas de forma a se obter o melhor desempenho possível no espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu XRF-1500. Foram testados inicialmente os corantes: Amarelo Tartrazina (AT) e Vermelho Eritrosina N°3 (VE). Suas fórmulas químicas são apresentadas na tabela 24:

**Tabela 25 - Fórmula química de corantes alimentícios**

Nome	Fórmula Química	Fórmula Estrutural
Amarelo tartrazina	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	
Vermelho Eritrosina N°3	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$	

Os corantes citados possuem o limite de 100 mg/L em bebidas não alcoólicas conforme Resolução de Diretoria Colegiada ANVISA – RDC n° 5, de 15 de janeiro de 2007. É um valor facilmente atingível por espectrometria FRX, que pode se tornar uma metodologia alternativa para quantificação desses compostos em produtos alimentícios. Porém, os limites de agrotóxicos em água são bem menores, abaixo de 1 mg/L por litro e constituem um desafio para quantificação por FRX.

As soluções em diversas concentrações dos corantes AT e VE foram misturadas com 1,0 g de fibra vegetal de sabugo milho, selecionada em peneira de malha 60 Mesh tratada com ácido, cujas pastilhas foram preparadas conforme item 3.2. A tabela 25 mostra o intervalo de concentração adotado para os corantes, cujo volume de solução final utilizado foi de 10 mL, tempo de agitação 1 h sob 150 rpm, para garantir uma adsorção total dos corantes.

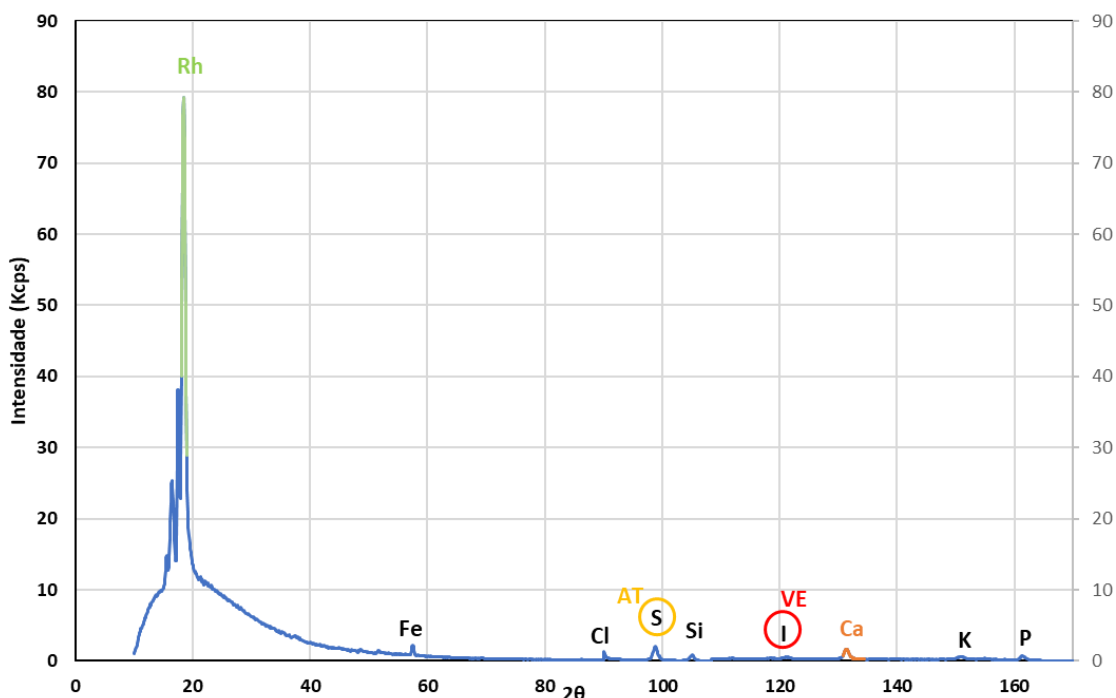
**Tabela 26 - Concentrações dos corantes utilizadas para construção do modelo PLS**

Amostra N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>CORANTES</b>	<b>CONCENTRAÇÕES (mg/L)</b>														
Amarelo de Tartrazina	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,3	5,5	5,7	6,0
Vermelho de Eritrosina	5,9	5,7	5,5	5,3	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,1



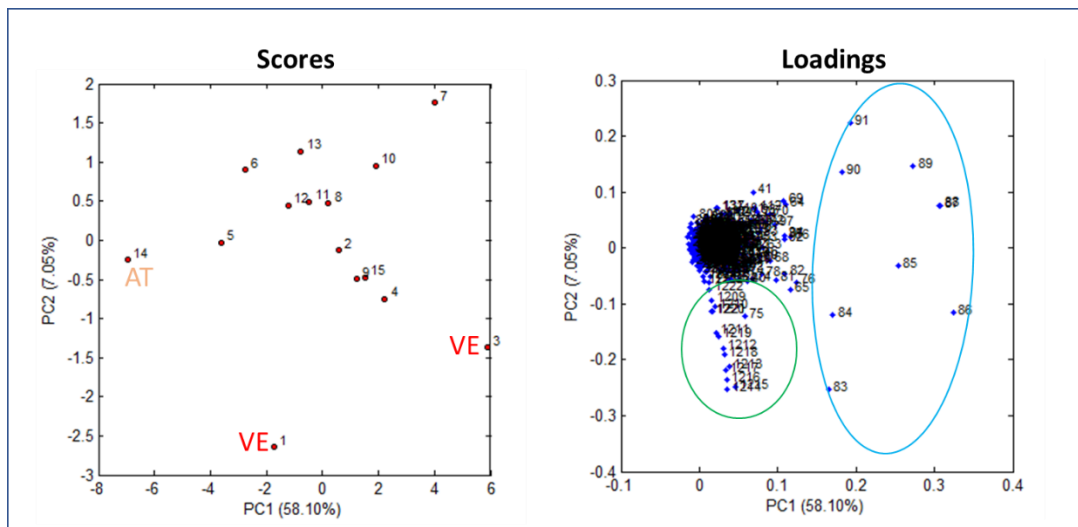
A varredura por fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo (WDFRX) foi feita realizada variando o ângulo  $2\theta$  de 10 a 170 graus e gerou um espectrograma de intensidades com 1.610 pontos. Esta varredura engloba a região do espalhamento dos raios X primários do tubo de ródio, sinais de fluorescência de elementos constituintes da fibra vegetal e sinais de fluorescência de enxofre oriundo do amarelo tartrazina e de iodo do vermelho de eritrosina. Na figura 21 é apresentado o gráfico de varredura de FRX, onde também são identificados outros elementos (Fe, Si, Ca, K e P) que são constituintes da fibra vegetal segundo Ioannidou *et al.* (2010) e conforme mostrado anteriormente na Tabela 20, que apresenta resultados semiquantitativos.

**Amarelo Tartrazina e Vermelho de Eritrosina**  
Mistura de 15 concentrações



**Figura 21** - Corantes em fibra vegetal #60. FRX - resolução angular  $2\theta$  de  $0,1^\circ$

A análise PCA dos dados de FRX centrados na média, no software Chemoface versão 1.64, mostrou 10 componentes principais (PC) que explicam 92,13% da variância. A análise não mostrou uma distinção bem definida entre os dois corantes. A figura 22, mostra os gráficos de *scores* e de *loadings* da PC1 vs PC2 que juntas tem 65,15% de variância. No gráfico de *scores* alguns extremos de concentração ficaram mais separados, como os pontos 1 e 3 com maior concentração de vermelho de eritrosina e o ponto 14 com maior concentração de amarelo tartrazina. No gráfico de *loadings* os pontos agrupados área destacada em azul correspondem a região de espalhamento do ródio, com  $2\theta$  de 18,1 a 19,0 graus, destacado em verde na figura 21. Os pontos agrupados em verde na figura 22 correspondem a fluorescência do cálcio, com  $2\theta$  de 130,8 a 134,4 graus, mostrada em laranja no gráfico da figura 21.



**Figura 22** – Análise PCA dos corantes AT e VE. Scores (a) e loadings (b). PC1 vs PC2

As quinze misturas de dois corantes com variações de concentração, foi submetida ao modelo PLS com espectros centrados na média no Chemoface, onde duas amostras de teste foram selecionadas com auxílio do algoritmo Kennard-Stone disponível no software. A tabela 26 mostra a variância acumulada onde quatro variáveis latentes (LV) explicam mais de 99% do modelo. A tabela 27 mostra o erro de calibração *Root Mean Square Error of Calibration* (RMSEc) e o coeficiente de correlação múltipla para calibração ( $R^2_{cal}$ ).

**Tabela 27** - PLS Fibra com Corantes. Variância acumulada por variável latente

Variável Latente (LV)	Variância acumulada (X) %	Variância acumulada (y) %
1	58,0491	28,6515
2	66,9977	85,6548
3	70,9144	98,3037
4	75,8495	99,4685

**Tabela 28** - PLS Fibra com Corantes Erro de Calibração e Correlação Linear

Corante	RMSEc	$R^2_{cal}$
Amarelo Tartrazina	0,1049 mg/L	0,9970
Vermelho de Eritrosina	0,1632 mg/L	0,9921

Foram obtidos bons coeficientes de correlação linear e erros relativamente baixos do modelo PLS para ambos os corantes, o que mostra que o PLS consegue estabelecer uma boa relação linear entre os compostos orgânicos (corantes) e o sinal da região de espalhamento de raios X, conforme pode ser visto no gráfico da figura 23 entre o valor previsto e o valor medido pelo modelo de calibração:

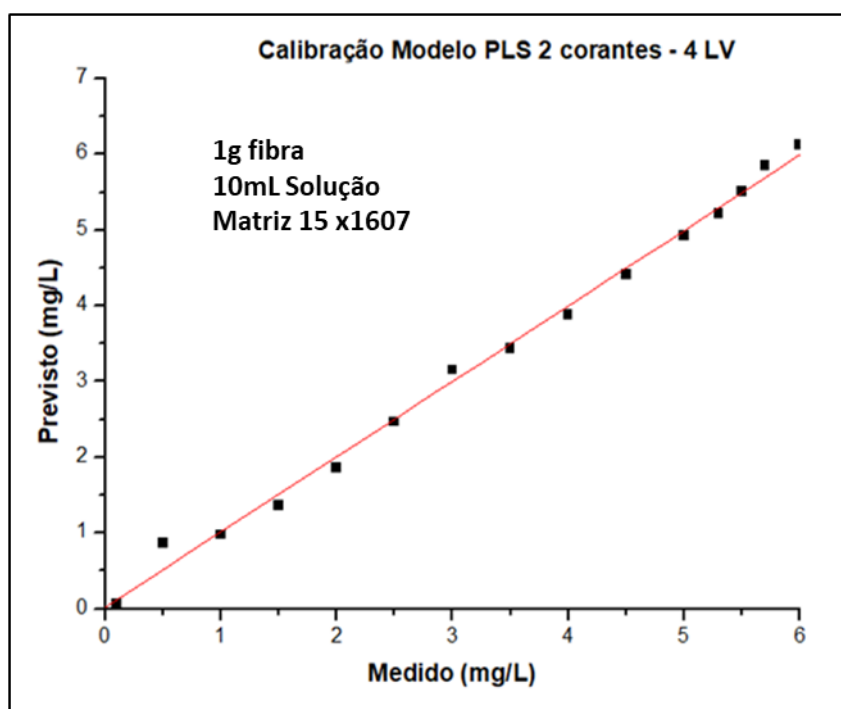


Figura 23 - PLS fibra com AT e VE. Previsto vs medido. Centragem na média com 4 LV.

Porém a amostra de teste 15 não apresentou bons resultados e o erro de predição *Root Mean Square Error of Prediction* (RMSEp) para ambas as amostras de teste ficou muito alto, conforme apresentado na tabela 28.

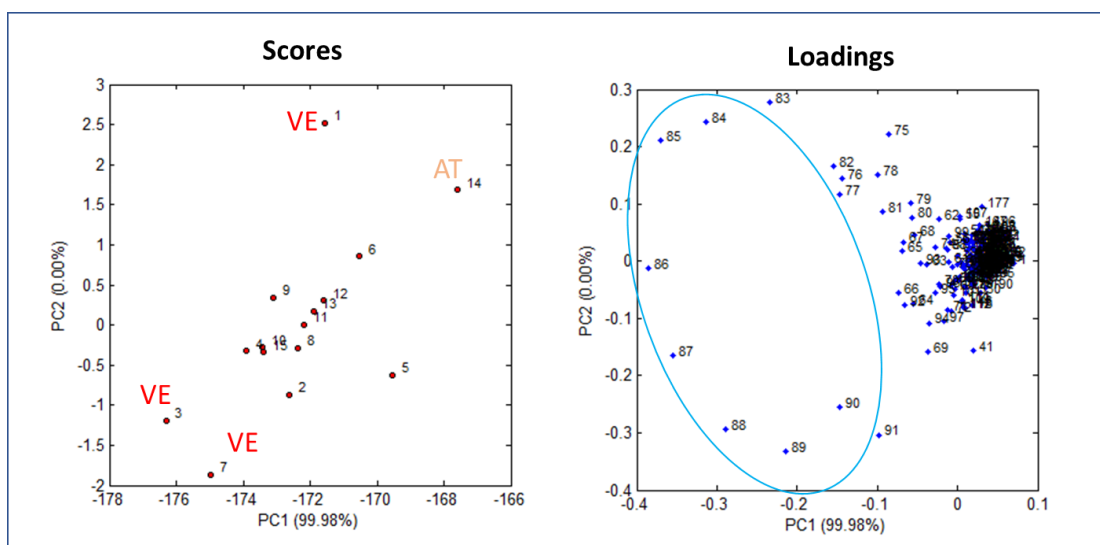
Tabela 29 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência

Corante	Amostra 8		Amostra 15	
	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)
Amarelo Tartrazina	3,5	3,47	6,0	2,49
Vermelho de Eritrosina	3,5	3,31	0,1	4,19
RMSEp	2,4811		2,9016	

Valores de RMSEC baixos e de RMSEP altos indicam uma probabilidade de que o modelo não seja robusto o suficiente para prever amostras que não aquelas usadas para a calibração, portanto aplicou-se novos tratamentos discutidos a seguir.

A aplicação da primeira e da segunda derivadas no tratamento dos espectros obtidos não apresentou melhoras no modelo PLS. Então, optou-se por restringir para a análise PCA e o modelo PLS, apenas os primeiros 200 pontos do espectro, ou seja, 2 $\theta$  de 10° a 30° no gráfico da figura 21, onde está a região do espalhamento dos raios X associada a interação do feixe primário com o carbono constituinte dos corantes. A aplicação da análise de componentes principais a faixa de dados reduzida, teve como resultado a componente principal PC1 respondendo sozinha por 99,99% da variância, conforme figura 24, pois a região do cálcio, 2 $\theta$  de 130,8° a 134,4°, não foi utilizada na análise PCA. No gráfico de *scores* os pontos 1, 3 e 14 de extremos de concentração

também ficaram mais separados como na análise PCA do espectro completo, porém ainda sem separação completa entre as duas substâncias analisadas. O gráfico de *loadings* mostra novamente a influência da região de espalhamento do ródio, com  $2\theta$  de  $18,1^\circ$  a  $19,0^\circ$ , na componente principal PC1.



**Figura 24** – Análise PCA aplicada a 200 pontos. Corantes AT e VE. Scores (a) e loadings (b). PC1 vs PC2

Os dados reduzidos também foram submetidos ao modelo PLS com espectros centrados na média no software Chemoface e com duas amostras de teste escolhidas pela seleção do algoritmo Kennard-Stone. A tabela 29 mostra a variância acumulada onde as quatro variáveis latentes (LV) que explicam mais de 99% do modelo, e a tabela 30 em sequência mostra o erro de calibração *Root Mean Square Error of Calibration* (RMSEc) e o coeficiente de correlação múltipla para calibração ( $R^2_{cal}$ )

**Tabela 30** - Variância acumulada por LV – PLS em dados reduzidos de XRF

Variável Latente (LV)	Variância acumulada (X) %	Variância acumulada (y) %
1	70,2614	16,4108
2	72,6397	96,6233
3	78,1521	99,1621
4	81,5121	99,7814

**Tabela 31** - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS. Dados reduzidos de XRF

Corante	RMSEc	$R^2_{cal}$
Amarelo Tartrazina	0,0953 mg/L	0,9975
Vermelho de Eritrosina	0,0800 mg/L	0,9981

Foram obtidos bons coeficientes  $R^2_{cal}$ , refletidos no gráfico previsto vs medido da figura 25. Obteve-se também e bons erros de calibração RMSEc, melhores inclusive do que quando utilizados os dados do espectro completo de fluorescência de raios X conforme previsto por Olivieri (2018). Apesar da adição de sinais de fluorescência específicos, como o do iodo e o do enxofre, possibilitar o trabalho com mais pontos de calibração, pode ter como consequência inserção de mais ruídos e de erros aleatórios ao modelo PLS. Ainda que o trabalho com dados reduzidos tenha melhorado o modelo

PLS, as amostras de teste também não tiveram bons resultados e erro de predição *Root Mean Square Error of Prediction* (RMSEp), apresentados na tabela 31. Sendo assim, optou-se por testar um agrotóxico com mais pontos de calibração para tentar melhorar a predição do modelo PLS.

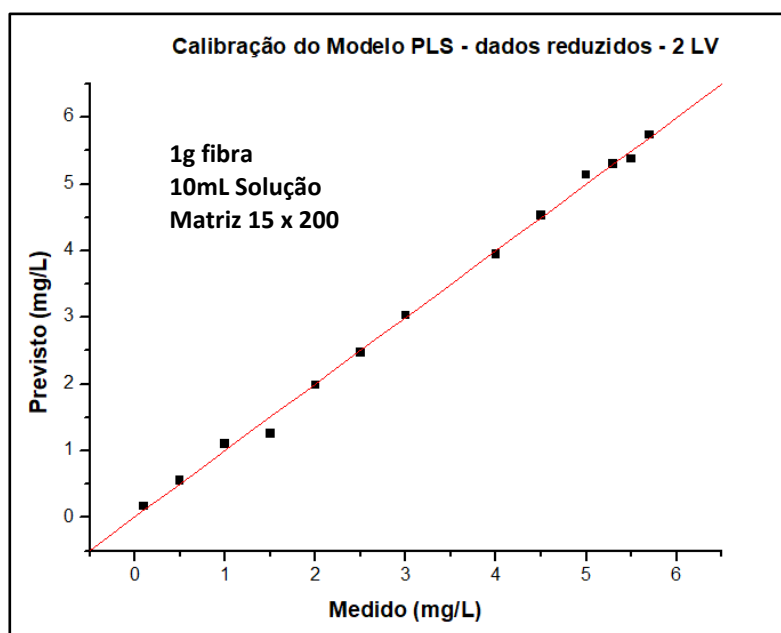


Figura 25 - Método PLS para AT e VE com dados reduzidos- Previsto vs medido

Tabela 32 - Corantes: Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência

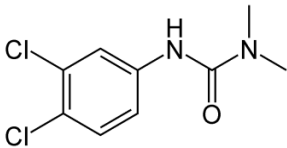
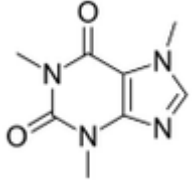
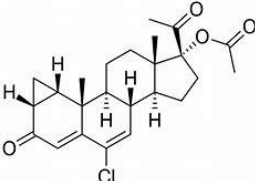
Corante	Amostra 8			Amostra 15		
	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)
Amarelo Tartrazina	3,5	3,91	11,7	6	3,07	48,8
Vermelho de Eritrosina	3,5	2,87	18,0	0,1	3,69	3590,0
RMSEp	2,094			2,5768		

#### 4.3.2 – Fibra vegetal #60 Mesh: agrotóxico diuron

Para tentar melhorar os resultados, principalmente os erros de previsão, foi realizada análise com o agrotóxico Diuron utilizando-se 50 amostras de calibração, juntamente com uma mistura de cafeína e do hormônio acetato ciproterona, adsorvidos em fibra vegetal tratada com ácido, trabalho realizado em conjunto com Miyabara (2021) que deu enfoque para a cafeína e o hormônio. Golveia (2021) contribui para os estudos, tratando os dados de outra forma, obtendo resultados diferentes para o modelo PLS. A varredura por WDFRX foi realizada variando-se o ângulo  $2\theta$  de 10 a 140 graus e gerou um espectrograma de intensidades com 1.303 pontos, englobando a região do espalhamento dos raios X e os picos de fluorescência de elementos constituintes da fibra vegetal e do cloro presente no agrotóxico diuron e no hormônio acetato de ciproterona. A faixa de concentração para as três substâncias variou de 0,01 mg/L a 9,00 mg/L.

A cafeína e o hormônio foram escolhidos pela disponibilidade no laboratório, relativo baixo custo e para verificar se a análise PCA conseguiria diferenciá-los na mistura. Além disso, a cafeína tem boa estabilidade em águas superficiais e de abastecimento público (CANELA *et al.*, 2014), além de ser um marcador de contaminação antrópica em água. A tabela 32 apresenta as fórmulas químicas, onde vale destacar a presença de dois átomos de cloro no herbicida e um átomo de cloro no hormônio, cujo sinal de fluorescência pode influenciar no modelo PLS.

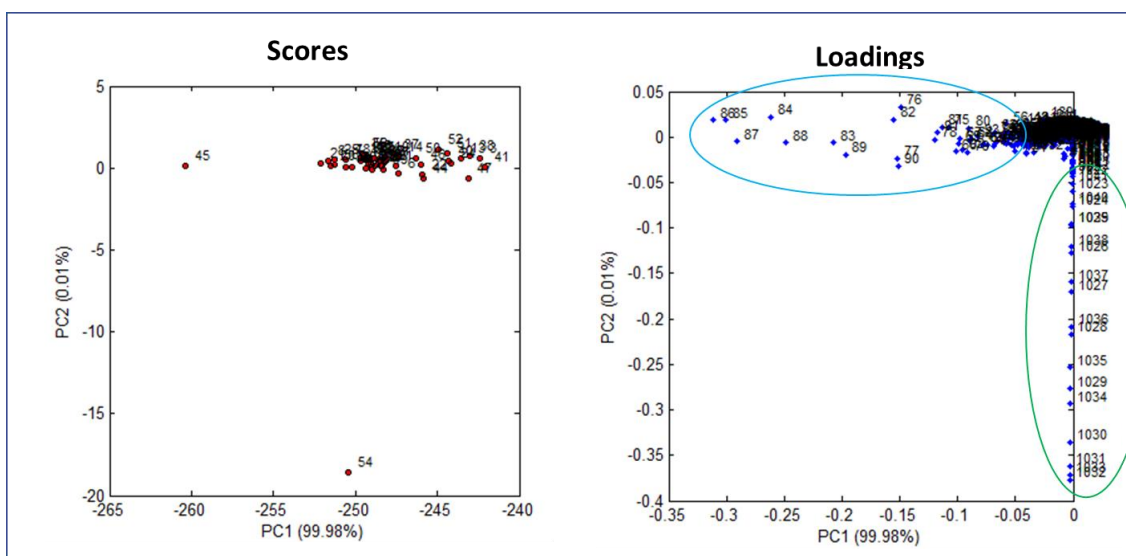
**Tabela 33** - Fórmula química do Diuron, da cafeína e do acetato de ciproterona

Nome	Fórmula Química	Fórmula Estrutural
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	
Acetato de Ciproterona	$C_{24}H_{29}ClO_4$	

Aguiar Jr e colaboradores (2018) também trabalharam com extração de agrotóxicos em fase sólida preparada no laboratório, porém utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), que necessita do processo de eluição, ou seja, levar de volta o analito para a fase líquida antes da análise. A análise de agrotóxicos adsorvidos em fibra vegetal por espectrometria de raios X visa eliminar esta etapa de eluição, evitando erros de preparação e diminuição de custos com solventes. Além da redução do custo, os autores citam ainda que como vantagem do uso de fase sólida alternativas às comerciais a possibilidade de uso em uma faixa de pH próxima da neutralidade, que é a apresentada por amostras coletadas em cursos hídricos e águas de abastecimento. Dessa forma evita-se o uso de reagentes para correção de pH, novamente visando a redução de custos e erros de preparação. Por este motivo, neste trabalho não foi estudado o efeito da variação de pH, sendo as soluções dos analitos preparadas em água ultrapura, de forma a manter o procedimento simples para uma possível implantação na rotina do laboratório.

A massa de fibra vegetal utilizada na adsorção também foi de 1,0 grama, mantendo-se as demais condições experimentais. Além das 50 amostras de calibração, foram utilizadas algumas amostras para testar o modelo PLS, amostra 51 com água fortificada com 10 mg/L de Diuron, amostra 52 com água fortificada com 10 mg/L de cafeína, amostra 53 com 10 mg/L de acetato de ciproterona e 54 uma amostra de água do rio meia ponte coletada na região metropolitana de Goiânia/GO. A figura 26 mostra

os gráficos da análise PCA aplicada aos dados de FRX centrados na média, onde 99% da variância é explicada pela componente principal PC1, relativa ao espalhamento do ródio conforme região destacada em azul no gráfico de *loadings*. A região em verde corresponde a fluorescência do enxofre,  $2\theta$  de  $112,2^\circ$  a  $113,8^\circ$ , não presente nos analitos e com intensidade muito baixa, portanto com pouca variância na análise. No gráfico de *scores* as amostras fortificadas não se destacaram das misturas das demais, com exceção da água do rio Meia Ponte, provavelmente a algum teor de sulfato e o ponto 45 com 2mg/L de cafeína, que aparenta ser um *outlier*.



**Figura 26 - Diuron, Scores da análise PCA – PC1 vs PC2**

O modelo PLS foi construído com espectros FRX de diuron centrados na média, onde cinco amostras de teste foram escolhidas com auxílio do algoritmo Kennard-Stone disponível no software Chemoface. Seis variáveis latentes (LV) explicam mais de 99% do modelo e tiveram coeficiente  $R^2_{cal}=0,9927$  ou seja boa relação entre concentração das amostras e sinais obtidos no FRX (figura 27). Houve bom erro de calibração,  $RMSEc = 0,118$  mg/L. Porém, as amostras de predição não tiveram bons resultados, conforme tabela 33, além de um erro de predição  $RMSEp = 3,997$  mg/L, indicando ainda o sobre ajuste do modelo PLS.

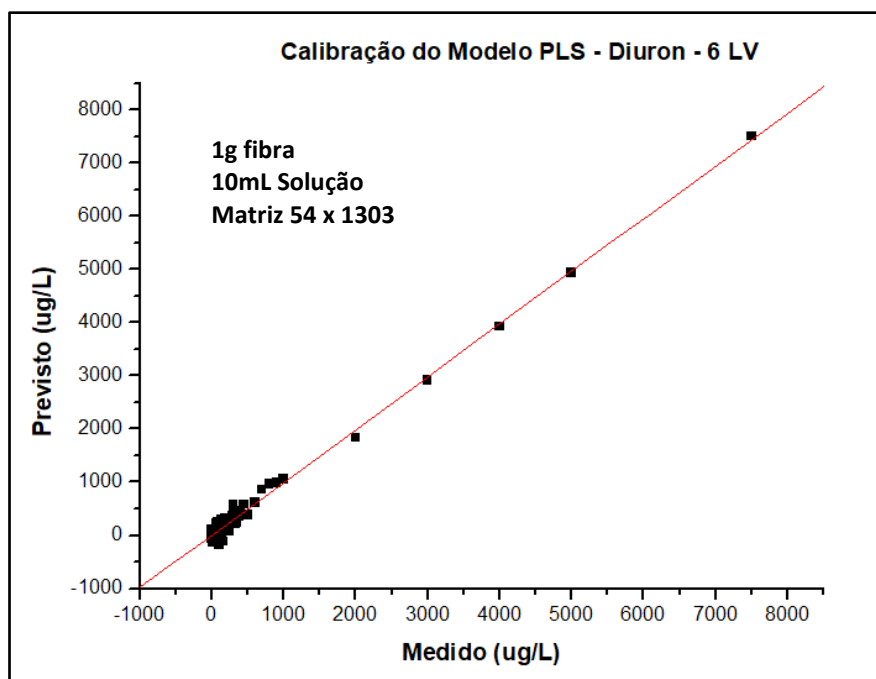


Figura 27 - Método PLS para Diuron - Previsto vs medido. Centragem na média com 6 LV

Tabela 34 - Diuron: Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência

Agrotóxico Diuron		
Referência (µg/L)	Resultado PLS (µg/L)	Erro Relativo (%)
9000	198,4	97,8
280	1557,1	456,1
220	657,6	198,9
170	120,9	28,9
50	810,4	1520,8

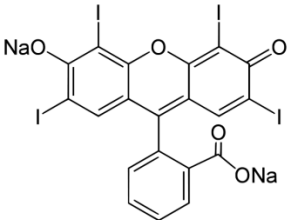
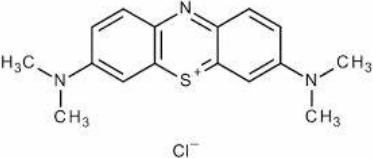
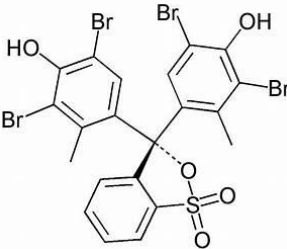
A aplicação da primeira e da segunda derivadas nos dados obtidos do espectrômetro de FRX não apresentou melhorias significativas no modelo PLS, bem como a remoção do ponto 45, *outlier* no gráfico de *scores*. A restrição aos primeiros 200 pontos do espectro, onde está a região do espalhamento dos raios X associada a interação do feixe primário com o carbono constituinte do agrotóxico, também não trouxe melhorias ao modelo PLS.

#### 4.3.3 – Fibra vegetal #60 Mesh: vermelho de eritrosina, azul de metileno e verde de bromocresol

Em uma nova tentativa de melhora dos erros de previsão de amostras utilizando o modelo PLS, foi realizada análise com três novos corantes: Vermelho de Eritrosina (VE), Azul de Metileno (AM) e Verde de Bromocresol (VB), que apresentam átomos de iodo, cloro e bromo respectivamente, conforme tabela 34. Sendo os dois últimos corantes utilizados como indicadores de reação e não corantes alimentícios.



**Tabela 35 - Fórmula química de corantes**

Nome	Fórmula Química	Fórmula Estrutural
Vermelho Eritrosina N°3	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$	
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	
Verde de Bromocresol	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$	

Na análise por WDXRF variou-se o ângulo  $2\theta$  de 10 a 140 graus, porém aumentou-se a resolução da varredura para  $0,01^\circ$ , o que gerou um espectrograma de intensidades com 14.307 pontos, englobando a região do espalhamento dos raios X e os picos de fluorescência de iodo, cloro e enxofre presente nos corantes.

A massa de fibra foi reduzida para 0,75g para aumentar a quantidade de analito adsorvido e conseqüentemente melhorar a intensidade de sinal, sem prejudicar a estabilidade da pastilha durante a prensagem e a leitura no espectrômetro de FRX. Os sinais de fluorescência de bromo e iodo ficaram baixos e, em vista disso, as condições experimentais de FRX (corrente e voltagem) para estes elementos foram alteradas de 70 mA/ 30kV para 50 mA/60 kV para bromo e para 100 mA/30 kV para iodo de forma a melhorar a intensidade de sinal, conforme realizado por An *et al.* (2014) e Lee *et al.* (2016). Manteve-se o volume de solução em 10 mL e 50 amostras foram utilizadas para calibração do modelo PLS, com a concentração variando entre 0,26 e 9,00 mg/L, onde 5 amostras foram selecionadas para teste de validação segundo o algoritmo Kennard-Stonne. O processo de adsorção pode ser conferido visualmente por ausência de cor ao final do processo, em que foi notado que o ponto 50 com maior concentração de azul de metileno, de 9 mg/L, apresentou alguma coloração do sobrenadante, lembrando-se que após a mistura dos três corantes a solução original ficou com uma coloração marrom avermelhado.

Essa coloração foi confirmada pela análise do sobrenadante por espectrometria UV-Visível, onde um processo de adsorção bem-sucedido é indicado pela ausência de absorvância na solução após o tempo de agitação. Inicialmente foram realizadas varreduras em soluções individuais dos corantes a 10 mg/L e os comprimentos de onda com maior absorção são mostrados na tabela 35. Em seguida as amostras com maiores concentrações foram medidas: amostra 1 (9 mg/L de VE), amostra 27 (9 mg/L de VB) e

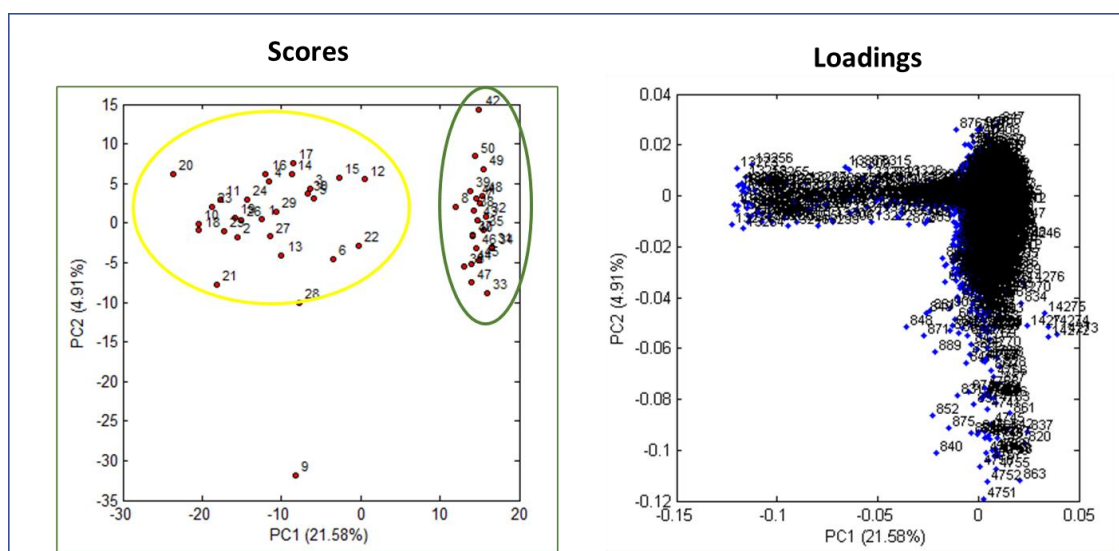
amostra 50 (9 mg/L de AM), sendo que apenas esta última apresentou absorvância de 0,1749 no comprimento de onda correspondente indicando que o processo de adsorção com este corante não ocorreu.

**Tabela 36** - Corantes. Comprimento de onda e absorvância característicos no UV-Vis

Corante	Azul de Metileno	Vermelho de Eritrosina	Verde de Bromocresol
Comprimento de onda (nm)	640	526	617
Absorvância	1,5418	0,9026	0,3331

O resultado do AM, pode ser explicado conforme reportado por Zhou *et al.* (2015), que classifica o corante como catiônico, por este motivo sua adsorção se dá em superfícies aniônicas com sítios OH<sup>-</sup>, por interação de cargas opostas. Conforme pode ser observado na tabela 34, a estrutura do corante azul mostra a concentração da carga positiva no enxofre. Nos experimentos realizados a fibra foi tratada com ácido e sua superfície foi ativada com sítios H<sup>+</sup> e o que pode explicar os resultados pela repulsão entre duas cargas positivas.

O gráfico de *scores* da análise PCA, figura 28, aplicado aos dados de FRX da mistura, mostrou a separação em dois grupos, conforme já previsto pela análise do sobrenadante por espectrometria UV-Visível. Duas componentes principais PC1 e PC2 explicaram apenas 26,48% da variância. O gráfico de *scores* mostra a amostra 9 aparentando ser um *outlier*, com a concentração de 950 e 345 µg/L respectivamente de vermelho de eritrosina e verde de bromocresol. Devido à resolução do goniômetro, o gráfico de *loadings* apresentou muitos pontos, de difícil visualização e interpretação. Porém é possível perceber a contribuição da região do espalhamento de ródio (pontos 840 a 876, 2θ de 18,40° a 18,76°) para componente principal PC1.



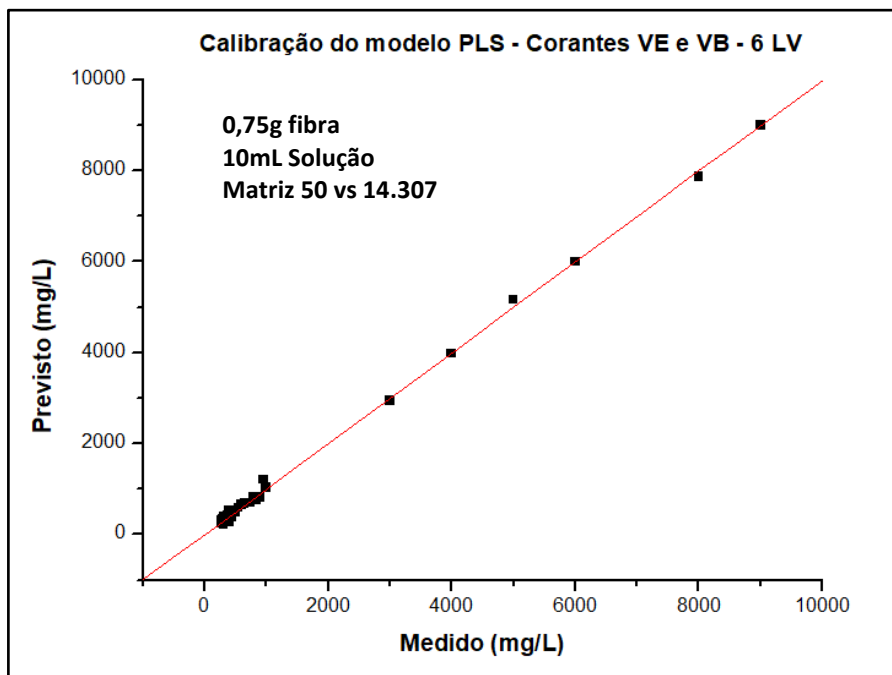
**Figura 28** – Corantes VE e VB, Scores e Loadings da análise PCA – PC1 vs PC2

Tendo em vista os resultados obtidos por UV-vis, o corante azul de metileno foi excluído do modelo PLS. Além disso, antes da construção do modelo, todos os pontos de calibração tiveram subtraídos as intensidades de sinal de FRX de uma amostra em branco, ou seja, da fibra vegetal tratada com ácido sem nenhum corante. O PLS com

espectros FRX de VE e VB centrados na média, descontados do branco, com cinco amostras de teste apresentou seis variáveis latentes (LV) explicando mais de 99% da variância. Houve boa correlação entre concentração das amostras e sinais de fluorescência obtidos e bom erro de calibração RMSEc, conforme figura 29 e tabela 36.

**Tabela 37 - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS em corantes**

Corante	RMSEc	R <sup>2</sup> cal
Vermelho de Eritrosina (VE)	69,3 µg/L	0,9988
Verde de Bromocresol (VB)	83,4 µg/L	0,9967



**Figura 29 - Método PLS para VE e VB –Medido vs previsto. Centragem na média com 6 LV**

Porém, as amostras de predição continuaram a não apresentar bons resultados, além de um erro de predição RMSEp ainda alto, conforme tabela 37. Entretanto o RMSEp foi menor do que os modelos PLS construídos anteriormente, o que pode ser efeito do aumento da relação adsorvente/adsorvato pela redução da massa de fibra para 0,75 gramas.

**Tabela 38 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência**

Vermelho de Eritrosina			Verde de Bromocresol		
Referência	Resultado PLS	Erro Relativo	Referência	Resultado PLS	Erro Relativo
(µg/L)	(µg/L)	(%)	(µg/L)	(µg/L)	(%)
2000	494,2	75,3	355	976,2	175,0
700	1599,5	128,5	320	1264,8	295,3
305	495,6	62,5	650	800,2	23,1
280	-243,9	187,1	450	1636	263,6
260	1199,2	361,2	390	642,3	64,7
RMSEp	924,1		RMSEp	744,5	

#### 4.3.4 – Fibra vegetal #60 Mesh: amarelo tartrazina, comparação PLS vs UV-vis

Em uma nova tentativa de melhorar os erros de previsão do modelo PLS, foi realizada análise com o corante alimentício amarelo tartrazina (AT) onde foi adotado o volume de 50 mL de corante, para aumentar a quantidade adsorvida em 0,75g fibra e melhorar o sinal analítico no espectrômetro FRX. O PLS foi aplicado em espectros FRX deste corante adsorvido em fibra vegetal tratada com ácido, com concentração de 0,05 a 2,5 mg/L, totalizando 32 amostras de calibração e gerando uma matriz de 32 x 13.603 valores.

Para testar o modelo foram analisadas quatro amostras de refrescos em pó comerciais adquiridos em supermercados locais de Goiânia/GO, que possuem em sua composição uma mistura de AT (INS102) e Amarelo Crepúsculo (INS110). As marcas e sabores escolhidos foram: marca 1 de caju, marca 2 de manga, marca 3 de caju e marca 3 de uva verde. Os resultados do PLS, com dados centrados na média, foram comparados com os resultados obtidos por uma calibração univariada em um espectrômetro Ultravioleta/visível (UV-Vis) no comprimento de onda de 426 nm, conforme reportado por Piasini *et al.* (2014). O espectrômetro UV-Vis foi calibrado com soluções de Amarelo Tartrazina em água variando-se a concentração de 2 a 15 mg/L.

Os resultados encontrados mostram que três variáveis latentes (LV) explicam mais de 99% da variância e tiveram com coeficiente de correlação linear ( $R^2_{cal}=0,9999$ ) e bom erro de calibração,  $RMSEc=0,0066$  mg/L. Porém, as amostras de predição não tiveram bons resultados, conforme tabela 38 e o erro de previsão foi  $RMSEp=9,6987$  mg/L. A aplicação da primeira e da segunda derivadas, a restrição de pontos do espectro à região do espalhamento dos raios X não apresentaram melhoras significativas no modelo PLS.

**Tabela 39 - Amarelo Tartrazina. Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência**

Amarelo Tartrazina		
Refresco em pó	UV-Vis (mg/L)	PLS (mg/L)
Marca 3 Caju	5,56	-2,07
Marca 2 Manga	17,27	-0,13

Marca 3 Uva Verde	2,24	0,05
Marca 1 Caju	3,53	0,65

A concentração obtida por UV-vis foi calculada para a massa de refresco em pó utilizado, de forma a comparar com o limite da Resolução de Diretoria Colegiada ANVISA – RDC nº 8, de 06 de março de 2013, tabela 39. Os resultados mostram que a concentração de corantes nos refrescos Marca 3 Caju e Marca 2 Manga estão acima do limite, assim como já reportado por Piasini *et al.* (2014), que encontraram concentrações de AT variando de 0,1036 g/100g a 0,6637 g/100g em diversas amostras de refresco de laranja. Assim como Vidoti *et al.* (2006), que encontraram 0,062 g/100 g de AT em refresco de laranja, 0,015 g/100 g de AT em refresco de pêssgo e 0,120 g/100 g de AT em refresco de manga. Este último tem valor semelhante ao encontrado neste trabalho, cujos resultados se mostram coerentes com a intensidade de cor dos refrescos preparados, onde o sabor uva verde apresentou uma cor pouco intensa, o refresco de manga uma cor muito mais intensa do que os demais e as duas marcas diferentes de caju visualmente aparentam ter a mesma cor.

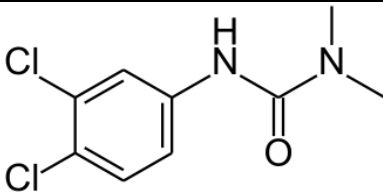
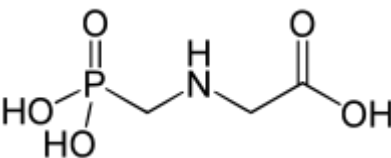
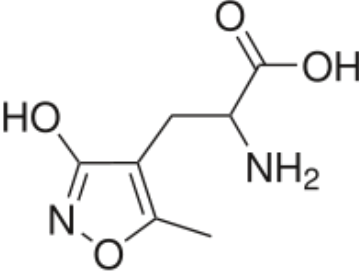
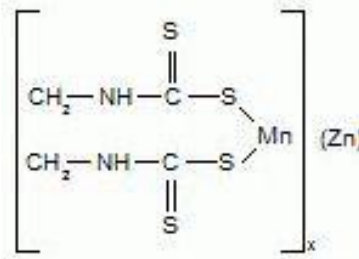
**Tabela 40 - Amarelo Tartrazina. Resultados UV-Vis vs legislação**

<b>Amarelo Tartrazina</b>		
<b>Refresco em pó</b>	<b>g de corante/100g refresco</b>	<b>Limite RDC ANVISA Nº 8/2013.</b>
Marca 3 Caju	0,02	0,01g/100g
Marca 2 Manga	0,17	
Marca 3 Uva Verde	0,01	
Marca 1 Caju	0,01	

#### **4.3.5 – Fibra vegetal #100 Mesh: diuron, glifosato, AMPA e mancozeb**

Diante dos resultados obtidos anteriormente, realizou-se novo estudo com os agrotóxicos diuron, glifosato, ácido aminometilfosfônico (AMPA) e mancozeb, adsorvidos na fibra vegetal tratada com ácido, com a redução granulométrica para 150 µm (100 Mesh). O objetivo foi melhorar a interação da fibra com os adsorvatos, reduzir o efeito matriz no espectrômetro de fluorescência de raios X e consequentemente obter menores erros de previsão no modelo PLS. A fórmula química dos agrotóxicos é mostrada na tabela 40, onde podemos ver os elementos químicos passíveis de fluorescência: cloro no diuron, fósforo no glifosato, enxofre, zinco e manganês no mancozeb.

**Tabela 41 - Fórmula química de agrotóxicos**

Nome	Fórmula Química	Fórmula Estrutural
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	
Glifosato	$C_3H_8NO_5P$	
AMPA	$C_7H_{10}N_2O_4$	
Mancozeb	$C_4H_6N_2S_4Mn$ . $C_4H_6N_2S_4Zn$	

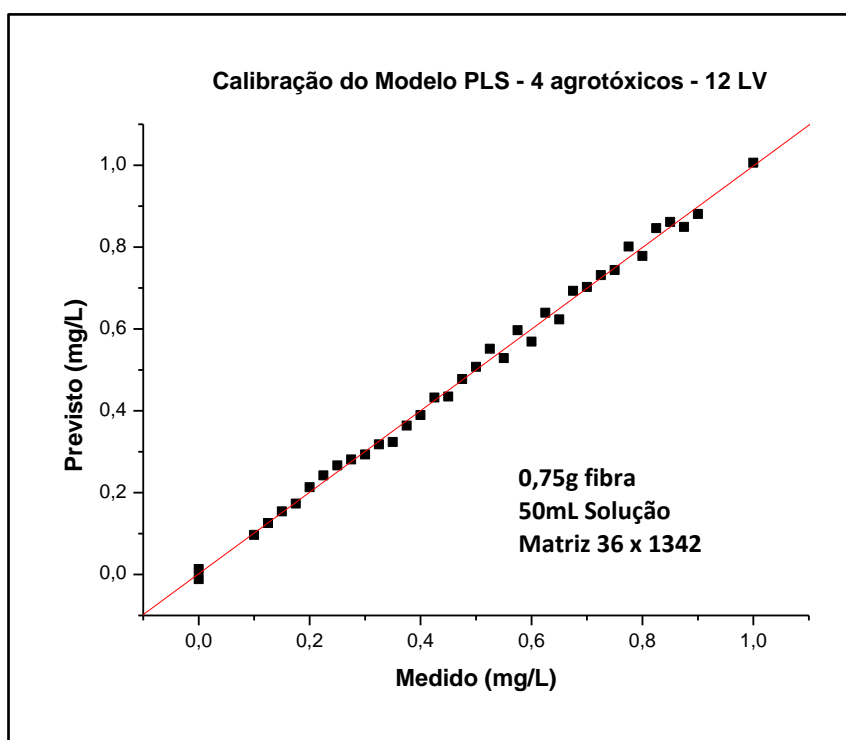
A varredura por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, variando-se o ângulo  $2\theta$  de 10 a 144 graus e com goniômetro ajustado para  $0,1^\circ$ , gerou um espectrograma de intensidades com 1.342 pontos, englobando a região do espalhamento dos raios X e os picos de fluorescência de cloro, fósforo, enxofre, manganês e zinco presente nos corantes.

Manteve-se a massa de fibra em 0,75 g, o volume total de solução foi 50 mL e a faixa de concentração trabalhada foi de 0,1 a 1,0 mg/L. A análise de componentes principais PCA mostrou que as duas componentes principais PC1 e PC2 explicaram apenas 58,292% da variância e que 10 componentes principais explicaram 82,13% da variância. O modelo PLS foi construído com 35 amostras de calibração, selecionando-se 3 para teste conforme o algoritmo Kennard-Stone. Os dados foram centrados na média e 12 variáveis latentes (LV) explicaram mais de 99% da variância. O número de LV é considerado relativamente alto para o número de amostras utilizado para construir o modelo PLS. Acredita-se que pela quantidade de sinais analíticos envolvidos, 5 de fluorescência de átomos específicos e 1 do espalhamento onde estão inseridas as interações da cadeia carbônica com os raios X primários, envolvendo os átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Além da própria variabilidade que pode ser conferida pela matriz do adsorvente.

Segundo os critérios da norma ASTM E1655-05, *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis* (ASTM, 2017), o modelo deveria ter apenas 6 LV, ser construído com no mínimo 42 amostras de calibração e 24 amostras de validação. Entretanto, houve boa correlação entre concentração das amostras e sinais obtidos no espectrômetro FRX e bom erro de calibração RMSEc, conforme figura 30 e tabela 41. Além de bons erros de previsão e bons resultados nas amostras de teste conforme tabela 42. Apesar da norma ASTM ser aplicável a calibração multivariada em análise por infravermelho, seus critérios têm sido adotados para validação de calibração multivariada outras técnicas analíticas como por exemplo em imagens digitais (CORDEIRO & VALDERRAMA, 2021), espectroscopia ultravioleta (DOS SANTOS *et al.*, 2019), espectrometria de massas (ALVES *et al.*, 2014) e espectrofotometria (CORGOZINHO *et al.*, 2009)

**Tabela 42 - Erro de Calibração e Correlação Linear do Modelo PLS em agrotóxicos**

Agrotóxico	RMSEc (mg/L)	R <sup>2</sup> cal
Diuron	0,019	0,9953
Glifosato	0,022	0,9945
AMPA	0,029	0,9872
Mancozeb	0,033	0,9845



**Figura 30 - Método PLS para agrotóxicos. Concentração medida vs prevista. Centragem na média com 12 LV**

Verifica-se a consistência do modelo PLS utilizando-se os critérios reportados por Melquíades *et al.* (2012), onde são considerados outliers aqueles valores previstos cuja diferença dos valores de referência ultrapassam 3 vezes o erro RMSEc, não sendo

identificados outliers verificando-se os dados para construir o gráfico da figura 30 e da tabela 41. As amostras de teste escolhidas pelo algoritmo Kennard-Stone apresentaram bons resultados para Diuron e excelentes resultados para Glifosato, conforme tabela 42. As curvas de predição para esses dois agrotóxicos apresentaram bons coeficientes de linearidade e erro RMSEp, porém o modelo de predição PLS apresentou baixa linearidade para Mancozeb e alto erro RMSEp para AMPA, conforme tabela 43. Não foi possível testar o modelo com amostras reais, pois as amostras de água dos reservatórios de quatro usinas hidrelétricas de Goiás, colhidas em 2021, tiveram resultados abaixo do limite de quantificação da metodologia de referência. O LQ reportado do método utilizando cromatografia foi de 0,01 mg/L para glifosato e para diuron, valor muito abaixo do LQ calculado para SPE+FRX, conforme mostrado na tabela 43.

**Tabela 43 - Resultados de previsão do Modelo PLS vs valor de referência: Diuron e Glifosato**

Diuron			Glifosato		
Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)
0,525	0,590	12,4	0,475	0,475	0,0
0,45	0,393	12,7	0,550	0,550	0,0
0,325	0,312	4,0	0,675	0,673	0,3
<b>RMSEp</b>	0,05		<b>RMSEp</b>	0,005	

**Tabela 44 - Modelo PLS. Dados de predição: Diuron, Glifosato, AMPA e Mancozeb**

Agrotóxicos	RMSEp (mg/L)	R <sup>2</sup> pred
Diuron	0,050	0,8636
Glifosato	0,005	0,9998
AMPA	0,407	0,8283
Mancozeb	0,183	0,4948

Para verificar a influência na calibração por mínimos quadrados parciais (PLS) de diuron e glifosato, os seguintes sinais analíticos foram modelados separadamente: espalhamento (2θ: 10° a 40°), fluorescência do cloro (2θ: 90° a 96°) e fluorescência do fósforo (2θ: 138° a 144°). Os sinais de fluorescência foram escolhidos devido à presença dos átomos citados nas moléculas dos agrotóxicos, cloro no diuron e fósforo no glifosato. Os resultados de RMSEp e R<sup>2</sup>pred apresentados na Tabela 44 mostram que ao contrário do esperado, os sinais de fluorescência sozinhos, apesar de apresentar picos bem definidos, não são a contribuição principal ao modelo PLS. Cloro e fósforo são elementos leves, cujo sinal de fluorescência tem baixa intensidade, comparados com o de espalhamento dos raios X de ródio.

Este é um fator importante para teoricamente evitar que o modelo apresente erros em amostras de água com algum teor de cloretos e fosfatos inorgânicos, sendo



necessário testes com amostras reais. A região do espalhamento responde por grande parte do modelo, porém sozinha está sujeita a erros aleatórios nas amostras de teste, conforme tabela 45. Estes erros são superados com a adoção da faixa de varredura de 2θ de 10° a 144°, englobando espalhamento e fluorescência, o que diminui o erro de predição do modelo PLS, conforme mostrado anteriormente na tabela 43.

**Tabela 45** - Comparativo de Modelos PLS adotando-se diferentes regiões angulares de 2θ

Modelo	Agrotóxicos	RMSEp (mg/L)	R <sup>2</sup> pred
PLS Espalhamento	Diuron	0,050	0,8936
	Glifosato	0,001	0,9998
PLS Cloro	Diuron	0,241	0,4523
	Glifosato	0,161	0,3449
PLS Fósforo	Diuron	0,284	0,4068
	Glifosato	0,288	0,4875

**Tabela 46** - Resultados de previsão do Modelo PLS do espalhamento (2θ: 10° a 40°)

Diuron			Glifosato		
Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)
0,525	0,619	17,9	0,475	0,476	0,2
0,45	0,343	23,8	0,550	0,626	13,8
0,325	0,169	48,0	0,675	0,825	22,2
<b>RMSEp</b>	0,114		<b>RMSEp</b>	0,076	

Em seguida foram calculados os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) utilizando uma aproximação alternativa reportada por Melquíades *et al.* (2012), que consiste em selecionar a região do espectro apenas com sinal de ruído, considerando-a o sinal analítico líquido ou *Net Analytical Signal* (NAS). Neste trabalho foi selecionada a região do espectro de raios X com 2θ variando de 70° a 90°, gerando uma matriz 36 x 200 sobre a qual foi calculada o desvio padrão (DP) utilizado nos cálculos de LD e LQ, juntamente com a norma do vetor de regressão angular ||b|| conforme fórmulas a seguir:

$$LD = 3DP * ||b||$$

$$LQ = 10DP * ||b||$$

Na tabela 46 os limites de detecção e de quantificação calculados são comparados ao erro RMSEp e aos limites máximos em água natural (BRASIL, 2005) e água potável (BRASIL, 2017). Os valores foram expressos com três casas decimais para facilitar a análise.

**Tabela 47 - LD e LQ do método vs limites máximos em água**

Referência	Diuron (mg/L)	Glifosato (mg/L)
LD	0,035	0,040
LQ	0,116	0,134
RMSEp	0,050	0,005
CONAMA 357/2005 Água Doce Classe 3	-----	0,28
Portaria de Consolidação MS Nº5/2017	0,09	0,50*

\*Glifosato+AMPA

O erro RMSEp e os limites de detecção e de quantificação encontrados mostram que a preparação de amostras, via extração e pré-concentração em fase sólida, possibilita a análise amostras de água contendo diuron e glifosato em baixas concentrações utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X. Para o glifosato os resultados obtidos atendem aos limites máximos estabelecidos na legislação.

A influência da resolução do goniômetro do espectrômetro WDXRF sobre o modelo PLS também foi estudada. O aumento da resolução de varredura do ângulo  $2\theta$  de  $0,1^\circ$  para  $0,01^\circ$  produz um espectrograma de 13.404 pontos medidos (ante os 1.342 pontos utilizados anteriormente). Porém, ao contrário do esperado as figuras de mérito do modelo PLS utilizando  $0,01$  graus não foram melhores do que quando utilizado  $0,1$  graus, conforme dados da tabela 47 assim como os resultados das amostras de teste de previsão de diuron e glifosato, mostrados na tabela 48. Os resultados indicam que o aumento da resolução do goniômetro pode estar inserindo erros no modelo PLS pela introdução de dados de ruído e conseqüentemente o modelo não conseguiu reproduzir bem algumas concentrações como  $0,7$  mg/L de diuron e  $0,3$  mg/L de glifosato.

**Tabela 48 - Fibra vegetal. Comparativo de figuras de mérito dos modelos PLS**

Figura de Mérito	Resolução do goniômetro ( $2\theta$ )			
	Diuron		Glifosato	
	$0,1^\circ$	$0,01^\circ$	$0,1^\circ$	$0,01^\circ$
R <sup>2</sup> Cal	0,9953	0,9914	0,9945	0,9976
RMSEc	0,019	0,026	0,022	0,014
R <sup>2</sup> Pred	0,8636	0,8854	0,9998	0,4741
RMSEp	0,050	0,108	0,005	0,106

**Tabela 49 - Resultados de previsão do Modelo PLS. Goniômetro com resolução de 0,01°**

Diuron			Glifosato		
Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)	Referência (mg/L)	Resultado PLS (mg/L)	Erro Relativo (%)
0,700	0,516	26,3	0,300	0,464	54,7
0,450	0,466	3,6	0,550	0,466	15,3
0,375	0,407	8,5	0,625	0,825	32,0
<b>RMSEp</b>	0,108		<b>RMSEp</b>	0,64	

#### 4.3.6 – Cartucho SPE C8: diuron, glifosato, AMPA e mancozeb

Repetiu-se os estudos realizados no item 4.3.5, mantendo-se as condições de varredura no WDXRF, porém utilizando um cartucho SPE comercial C8 para extração em fase sólida, com massa de 1,0 grama do elemento filtrante. O volume total de solução também foi 50mL. As pastilhas foram preparadas pesando-se 0,5g do elemento filtrante do cartucho C8 com 0,5g de cera P.A., após homogeneização por 2 minutos em moinho orbital. Também se testou o goniômetro com resolução de 0,1 e 0,01 graus em  $2\theta$ .

O modelo PLS foi construído conforme apresentado anteriormente no item 4.3.5 e para explicar mais de 99% da variância, foram necessárias 11 variáveis latentes para a resolução de 0,1 graus e 9 LV para 0,01°. Não foram encontrados *outliers* nos modelos PLS utilizando os critérios reproduzidos de Melquíades et al. (2012) e as curvas de predição apresentaram bons coeficientes de correlação linear e erro RMSEp apenas para glifosato, conforme tabela 49, onde também são mostrados os dados do diuron. Novamente o modelo de predição PLS não apresentou bons resultados para AMPA e Mancozeb, que foram suprimidos.

**Tabela 50 - Cartucho SPE C8. Comparativo de figuras de mérito dos modelos PLS**

Figura de Mérito	Resolução do goniômetro (2 $\theta$ )			
	Diuron		Glifosato	
	0,1°	0,01°	0,1°	0,01°
R <sup>2</sup> Cal	0,9910	0,9981	0,9952	0,9957
RMSEc	0,026	0,012	0,019	0,018
R <sup>2</sup> Pred	0,5486	0,6666	0,9979	0,9999
RMSEp	0,167	0,099	0,285	0,072

O aumento da resolução do goniômetro para 0,01 graus melhorou as figuras de mérito dos modelos PLS, construído após extração com cartucho SPE C8, tanto para o diuron quanto para o glifosato. Porém, os modelos não conseguiram prever todas as amostras de teste selecionadas conforme resultados mostrados na tabela 50. Dois fatores podem ter sido decisivos para esses resultados: 1) Maior massa do elemento filtrante do

cartucho SPE C8 (1 grama) em relação ao utilizado com a fibra vegetal de sabugo de milho (0,75 grama), para o mesmo volume de solução 50mL. 2) O fato do cartucho SPE não produzir pastilhas fisicamente estáveis, quando prensado puro, sendo necessário sua mistura com cera P.A., o que dilui a amostra. Ambos diminuem a intensidade do sinal analítico e podem ter contribuído pela não resolução das amostras de previsão do modelo PLS. Portanto, a fibra de sabugo milho tratada com ácido mostra-se um material mais vantajoso para se trabalhar com extração em fase sólida aliada a fluorescência de raios X e a quimiometria, visto que pode ser prensada pura e produz pastilhas estáveis tanto mecanicamente quanto à radiação a que é submetida, conforme melhor explicado a seguir no item 4.3.7.

**Tabela 51 - Cartucho SPE C8. Resultados de previsão do Modelo PLS. Diuron e Glifosato**

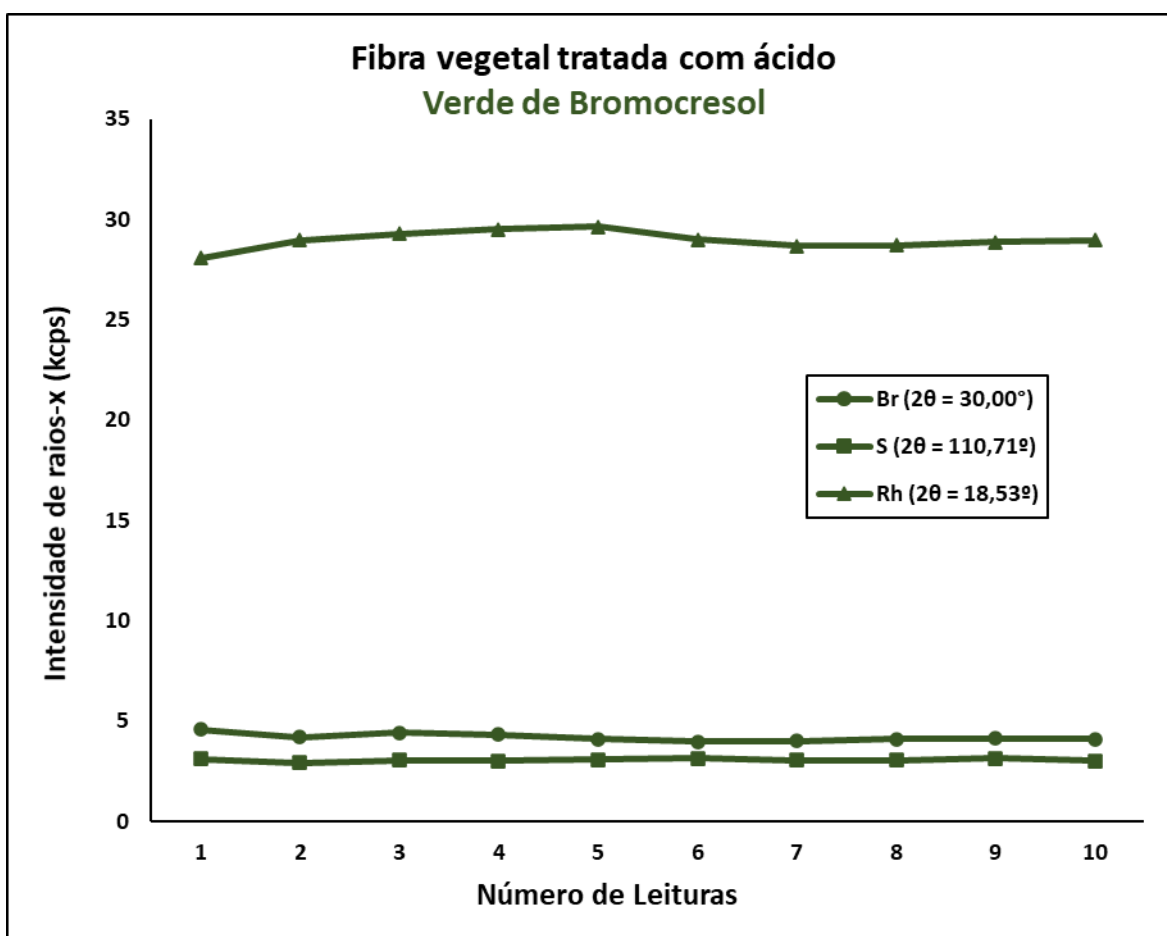
<b>RESOLUÇÃO DO GONIÔMETRO: 0,1°</b>					
<b>Diuron</b>			<b>Glifosato</b>		
<b>Referência (mg/L)</b>	<b>Resultado PLS (mg/L)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>	<b>Referência (mg/L)</b>	<b>Resultado PLS (mg/L)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
0,525	0,545	3,8	0,475	0,198	58,3
0,25	0,31	24,0	0,75	0,472	37,1
0,125	0,407	225,6	0,875	0,574	34,4
<b>RMSEp</b>	<b>0,167</b>		<b>RMSEp</b>	<b>0,285</b>	
<b>RESOLUÇÃO DO GONIÔMETRO: 0,01°</b>					
<b>Diuron</b>			<b>Glifosato</b>		
<b>Referência (mg/L)</b>	<b>Resultado PLS (mg/L)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>	<b>Referência (mg/L)</b>	<b>Resultado PLS (mg/L)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
0,65	0,488	24,9	0,35	0,445	27,1
0,375	0,435	16,0	0,625	0,573	8,3
0,35	0,339	3,1	0,65	0,587	9,7
<b>RMSEp</b>	<b>0,099</b>		<b>RMSEp</b>	<b>0,072</b>	

#### **4.3.7 – Estabilidade das substâncias orgânicas adsorvidas sobre a fibra vegetal de sabugo de milho**

Devido à suspeita de degradação das substâncias orgânicas submetidas aos raios X, verificada pela descoloração das pastilhas de corantes conforme apresentado no item 4.2.1, foram realizados testes de estabilidade. Pastilhas selecionadas foram submetidas à 10 medições em intervalos diferentes: 45 dias para o verde de bromocresol (VB), 10 leituras no mesmo dia para o amarelo tartrazina (AT) e 30 dias para o agrotóxico diuron (DIU).

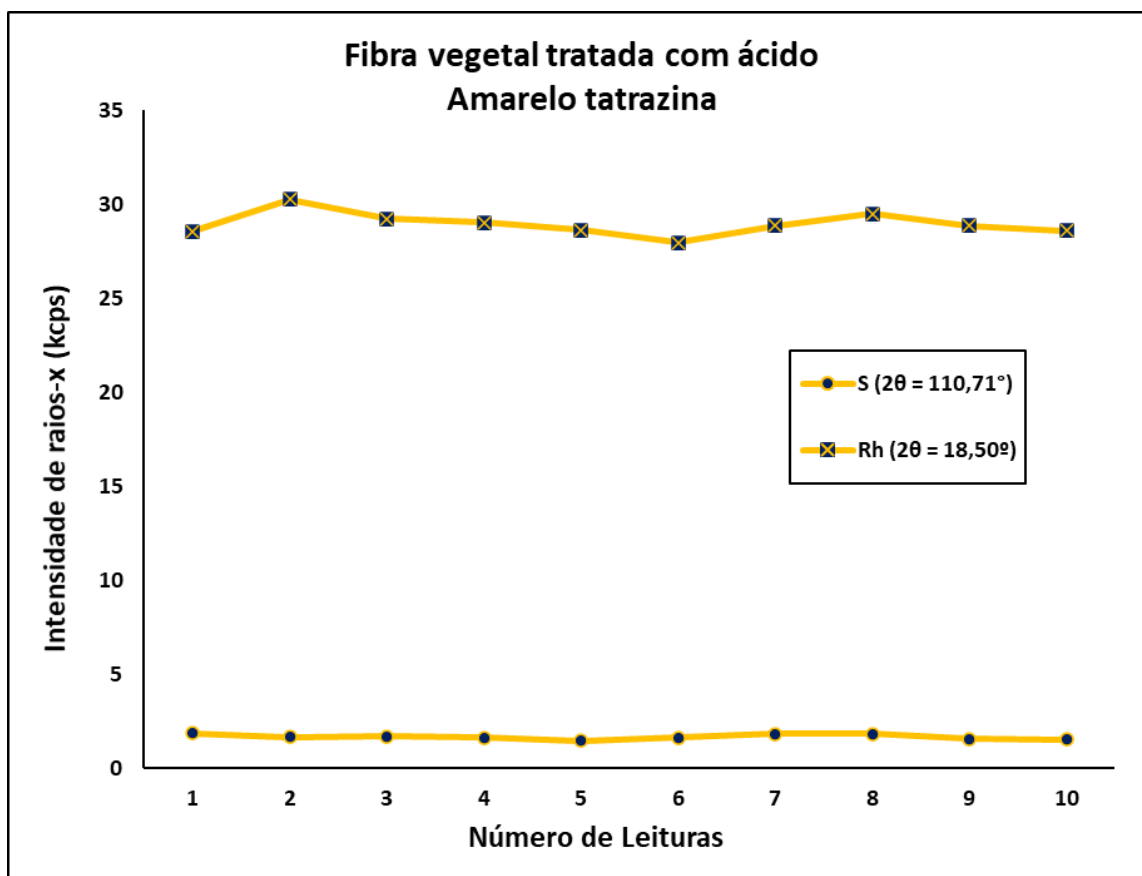
Os resultados da variação nas intensidades de raios X emitidos pelas pastilhas contendo várias concentrações dos adsorvatos em relação ao tempo de análise são apresentados na figura 31 para o verde de bromocresol. Foi verificada a variação da

intensidade máxima de bromo ( $2\theta = 29,97^\circ$ ), de enxofre ( $2\theta = 110,67^\circ$ ) e do espalhamento do ródio ( $2\theta = 18,53^\circ$ ) para o corante VB na concentração de 9 mg/L adsorvido em fibra vegetal #60 Mesh tratada com ácido. As intensidades medidas se mantiveram constantes e o desvio padrão relativo (*Relative Standard Error (RSD)* em inglês) foi de 0,192 (intensidade máxima 4,586 Kcps), 0,070 (3,169 Kcps) e 0,451 (29,623 Kcps) para bromo, enxofre e ródio respectivamente, indicando a estabilidade do corante adsorvido na fibra. Os resultados estão semelhantes aos encontrados por Lee *et al.* (2016) durante 8 dias para iodo utilizando análise por FRX após a extração com carbono ativado em um disco de troca aniônica de poliestireno divinilbenzeno funcionalizada com amina quaternária. O desvio padrão relativo encontrado pelos autores variou de 0,001 a 0,243 para intensidades de até 12kcps.



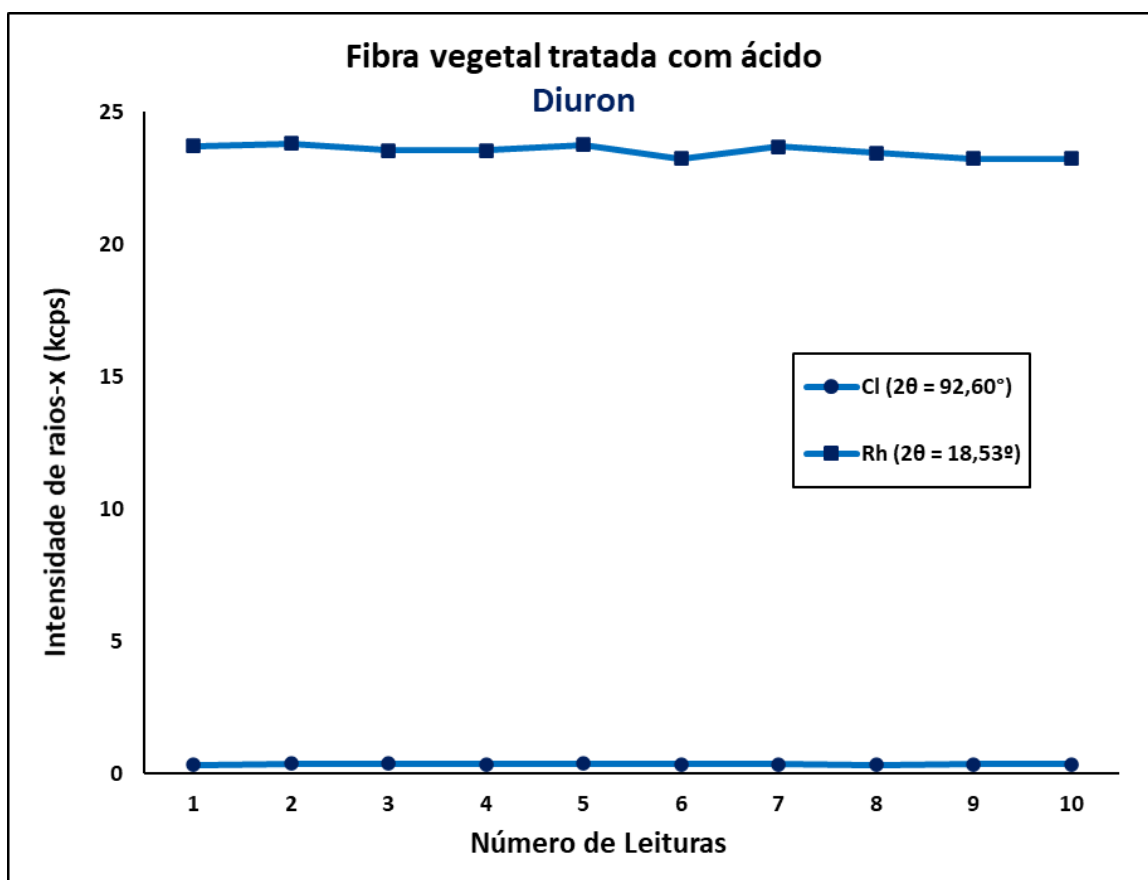
**Figura 31** - Variação nas intensidades de raios X do VB em fibra tratada com ácido. Concentração de 9mg/L. Intervalo de tempo de análise de 45 dias

Para o corante amarelo tartrazina foi verificada a variação de intensidades de enxofre (intensidade máxima em  $2\theta = 110,67^\circ$ ) e do espalhamento do ródio (pico máximo em  $2\theta = 18,50^\circ$ ), na pastilha com o corante com concentração de 2,5mg/L adsorvido. Foram feitas 10 leituras seguidas no mesmo dia e os resultados são mostrados na figura 32, as intensidades medidas se mantiveram constantes e desvio padrão relativo das intensidades medidas foi de 0,141 (1,855 Kcps) e 0,695 (30,261 Kcps) para enxofre e ródio respectivamente, indicando a estabilidade ao longo do dia do corante adsorvido na fibra tratada com ácido.



**Figura 32** - Variação nas intensidades de raios X do AT em fibra tratada com ácido. Concentração 2,5mg/L. 10 leituras no mesmo dia.

No agrotóxico diuron, a variação de intensidades analisada foi de enxofre ( $2\theta = 92,60^\circ$ ) e do espalhamento do ródio (pico máximo em  $2\theta = 18,53^\circ$ ), na pastilha com concentração de 9,0mg/L adsorvidas. Foram feitas 10 leituras seguidas em um prazo de 30 dias e os resultados são mostrados na figura 33. As intensidades medidas se mantiveram constantes e desvio padrão relativo (RSD) das intensidades medidas foi de 0,016 (máximo 0,367 Kcps) e 0,226 (23,808 Kcps) para cloro e ródio respectivamente, indicando a estabilidade do corante adsorvido na fibra tratada com ácido durante o período de medição de 30 dias.



*Figura 33 - Variação nas intensidades de raios X do **diuron** em fibra tratada com ácido. Concentração 9,0 mg/L. Intervalo de tempo de análise de 30 dias*

#### 4.4 Calibração Univariada - Análise de metais em água: Fe, Al, Cu e Zn

##### 4.4.1 - Extração em papel de filtro analítico Shimadzu®

A primeira tentativa de calibração univariada para análise dos metais Fe, Al, Cu e Zn em água foi realizada conforme apresentado por SHIMADZU (1999) em sua nota de aplicação, que consiste na fixação de 150 µL em um papel analítico próprio da marca e de mesmo tamanho do porta amostras de 36 mm. Por ser um procedimento simples, seria o ideal para implementação na rotina do laboratório, porém não foi obtida uma linearidade nas curvas de calibração por esse método. Aumentou-se o volume de solução até 1,0 mL e o tempo de contato com o papel até 24 h, porém a interação entre os metais dissolvidos e o papel, não apresentou linearidade conforme o gráfico da figura 34, com os respectivos coeficientes de regressão linear.

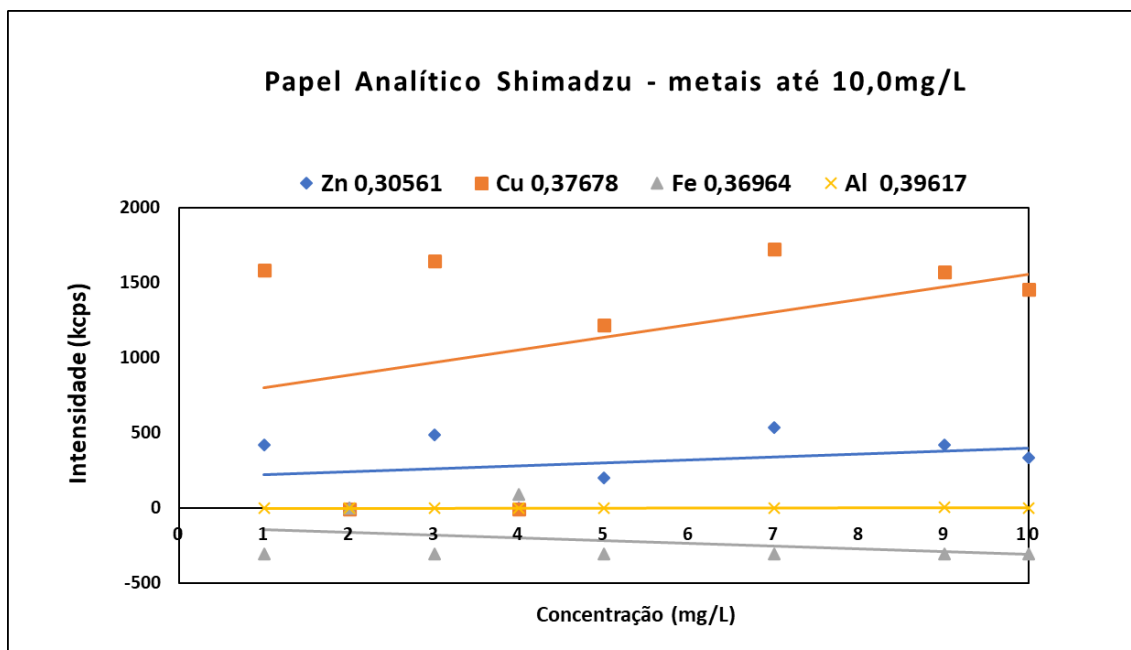


Figura 34 - Curvas de calibração em papel analítico Shimadzu e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares.

#### 4.4.2 - Extração em fibra vegetal de sabugo de milho #60 Mesh: tratamento com ácido e com base

A segunda tentativa de calibração com metais consistiu na adsorção em fibra vegetal tratadas com ácido, mesmo adsorvente utilizado para adsorção de corantes e agrotóxicos. A fibra vegetal é um material lignocelulósico que apresenta grupos polares (hidroxilas, ácidos carboxílicos, amins etc.) que tem afinidades por metais, promovendo a interação entre os íons metálicos e a superfície do adsorvente (NACIMENTO *et al.*, 2014).

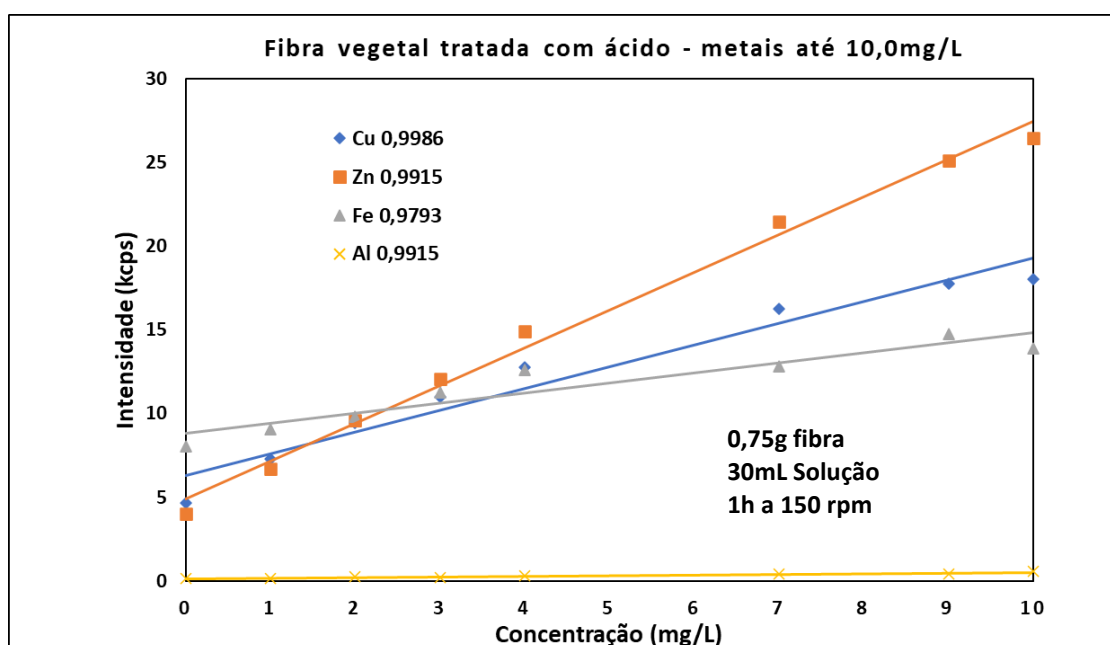
A faixa de concentração das soluções dos metais Fe, Al, Cu e Zn foi de 1 a 10 mg/L, inicialmente sem nenhuma correção de pH, de forma a manter o procedimento o mais simples possível. Escolheu-se uma faixa de concentração superior a 1ppm (ou mg/L) devido a maior intensidade de sinal analítico, de forma que possíveis erros ficassem evidentes e que correções pudessem ser realizadas. A massa de fibra utilizada neste processo adsorção foi de 1 grama, o volume de solução de 10 mL, tempo de contato por 1h sob agitação de 150 rpm. Com estas condições experimentais também foram obtidas baixas interações dos cátions metálicos em solução com a fibra tratada com ácido, portanto as condições foram ajustadas. Optou-se por reduzir a massa de fibra de 1,00 para 0,75 gramas e aumentar o volume de solução de 10 para 30 mL de forma a aumentar a quantidade de metais adsorvidos na fibra e consequentemente a intensidade do sinal analítico da fluorescência, sem prejudicar a preparação de pastilhas prensadas.

Outro ajuste feito foi a correção do pH das soluções dos metais, que apresentam pH <1,0, devido à suas soluções estoques serem acidificadas. As amostras de água reais são digeridas em ácido, com o objetivo de deixar os metais totalmente livres para análise, conforme metodologia EPA 200.7 (USEPA, 2015) e, por consequência apresentam pH <1,0, motivo pelo qual inicialmente não se optou pelo ajuste de pH para não adicionar mais uma etapa ao processo de preparação de amostras.

Optou-se por fixar o pH das soluções metálicas em pH 4,5 com solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, pois segundo Olorundare *et al.* (2012), o efeito do pH



da solução é um fator determinante para o processo de adsorção, que define o grau de ionização do soluto e a carga superficial do adsorvato. Soluções com pH muito baixo levam a competição entre os prótons  $H^+$  e os cátions metálicos, como por exemplo o  $Pb^{2+}$  utilizado pelos autores anteriormente citados ou o  $Cu^{2+}$  testado por Jha *et al.* (2009), que relatou este efeito abaixo de pH 2,5. Portanto, efeitos semelhantes também podem ocorrer com  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Zn^{2+}$ . Ainda de acordo com Olorundare *et al.* (2012), uma elevação de pH poderia aumentar a adsorção, devido a presença de grupos de ácidos carboxílicos  $RC(=O)OH$  na superfície na fibra. O pH 4,5 foi escolhido, porque acima deste valor é verificada a precipitação do alumínio na forma de hidróxido. A figura 35 apresenta o gráfico de calibração com as regressões lineares, após todos os ajustes realizados.



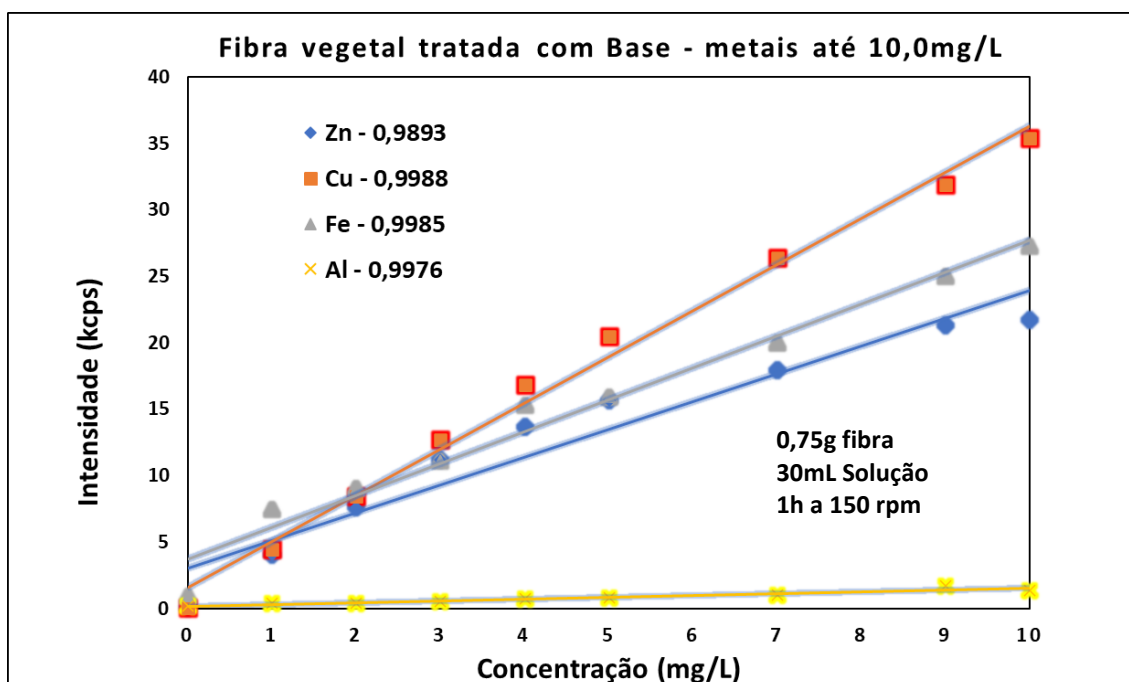
**Figura 35** - Curvas de calibração fibra tratada com ácido e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1 até 10 mg/L.

Observando-se o gráfico da figura 35 é possível constatar que o cobre teve a melhor interação com a fibra tratada com ácido, apresentando maiores intensidades de sinal analítico da fluorescência de raios X e a melhor linearidade. Porém o gráfico também mostra que houve baixa interação entre o alumínio e a fibra vegetal tratada com ácido. Apesar dos outros três elementos: zinco, cobre e ferro terem uma boa interação com a fibra, os coeficientes de correlação das regressões lineares, mostram que há espaço para melhorias experimentais, principalmente quando observamos na tabela 51, os resultados de uma amostra padrão simulada com uma concentração de 1,5 mg/L, chamada de padrão para efeito de simplificação.

**Tabela 52** - Leitura padrão 1,5 mg/L. Calibrações realizadas com fibra tratada com ácido.

Fibra vegetal tratada com ácido - Padrão 1,5 mg/L				
Analito	Zinco	Cobre	Ferro	Alumínio
Resultado (mg/L)	1,77	1,55	1,59	0,77
Erro Relativo (%)	18,0	3,3	6,0	48,7

Desse modo, repetiu-se o procedimento de adsorção de metais na fibra com base com as mesmas condições experimentais otimizadas da fibra tratada com ácido. Os coeficientes de regressão linear das curvas de calibração, apresentadas na figura 36, foram semelhantes aos obtidos anteriormente, porém observou-se uma melhora nas intensidades de sinal obtidas das soluções, ou seja, houve maior interação da fibra tratada com base, com os metais dissolvidos. Também foi verificada uma diminuição do efeito matriz, com diminuição das intensidades dos metais no ponto zero da curva, ou seja, aquelas intensidades oriundas de zinco, cobre, ferro e alumínio já presentes na fibra antes da adsorção. Esta diminuição do ponto zero em relação a fibra tratada com ácido é condizente com os resultados de caracterização, via análise semiquantitativa apresentados na Tabela 20.



**Figura 36** - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1 até 10 mg/L.

Os gráficos da figura 36 também mostram que houve baixa interação entre o alumínio e a fibra vegetal tratada com base, apesar de uma melhora na interação dos outros três elementos, em relação a fibra tratada com ácido. Os resultados de uma amostra padrão simulada com uma concentração de 1,5 mg/L são apresentados na tabela 52. Os valores são semelhantes à fibra tratada com ácido, com uma melhora para o alumínio apesar da baixa intensidade de sinal.

**Tabela 53** - Leitura padrão 1,5 mg/L. Calibrações realizadas com fibra tratada com base

Fibra vegetal tratada com base - Padrão 1,5 mg/L				
Analito	Zinco	Cobre	Ferro	Alumínio
Resultado (mg/L)	1,84	1,56	1,37	1,48
Erro Relativo (%)	22,7	4,0	8,7	1,3

Porém, os resultados de zinco tanto na fibra tratada com ácido quanto na fibra tratada com base, foram maiores do que esperado e o perfil da curva de calibração é muito semelhante ao apresentado por Shimadzu (1999) como sendo de efeitos matriz. Desta forma, conforme indicado pelo autor, utilizou-se o recurso de calibração de segunda ordem, ou seja, um polinômio do tipo  $ax^2+bx+c$ , presente no próprio software do equipamento Shimadzu XRF-1500. Os resultados de zinco corrigidos são apresentados na tabela 53 a seguir:

**Tabela 54 - Leitura padrão 1,5 mg/L de zinco. Calibrações de segunda ordem.**

<b>Zinco – Calibração de segunda ordem - Padrão 1,5 mg/L</b>		
<b>Fibra</b>	<b>Tratada com ácido</b>	<b>Tratada com base</b>
Resultado (mg/L)	1,34	1,26
Erro Relativo (%)	10,7	16,0

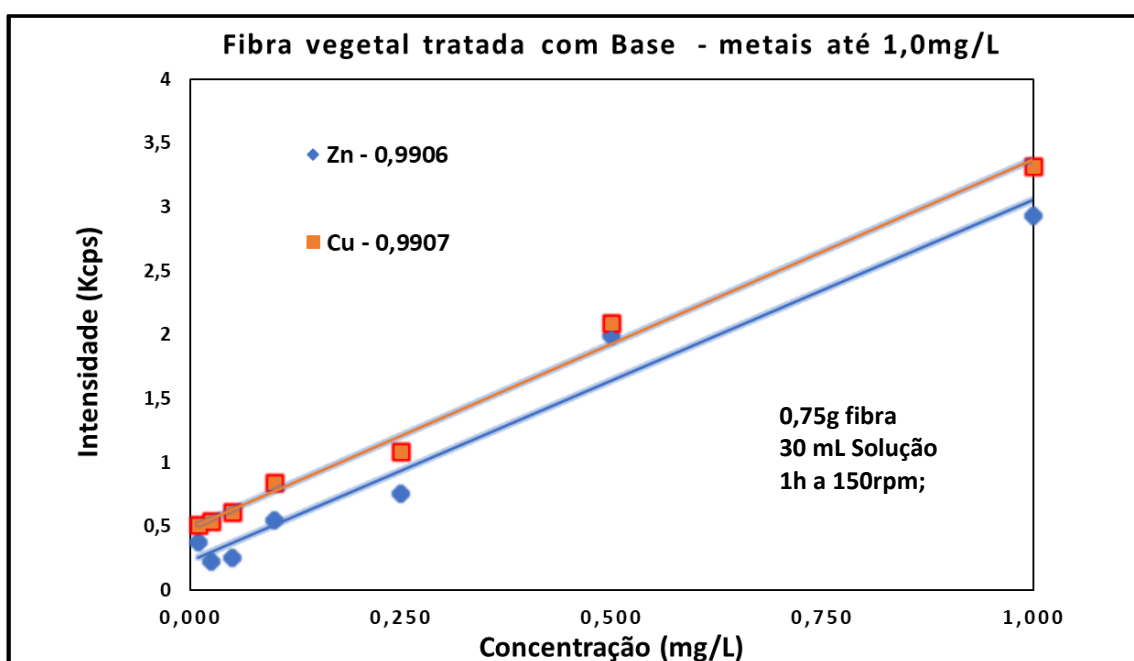
Outros autores trabalharam com adsorção de metais em fibra vegetal. Berber-Villamar *et al.* (2018) definiram o Ponto de Carga Zero (PCZ) que corresponde ao pH no qual a quantidade de cargas negativas e positivas é equivalente. Os autores trataram a fibra vegetal de sabugo de milho apenas com água destilada e apontaram o pH 6,83 como o PCZ das fibras. Os autores afirmam também que tratando a fibra com ácido, deixam a superfície da fibra com cargas positivas favorecendo a biossorção de moléculas orgânicas, como resultado de atração eletrostática. Por este motivo a fibra foi utilizada para adsorção de corantes e agrotóxicos, conforme item 4.2. Os autores reportam ainda que, após o tratamento com base, a superfície da fibra fica negativa favorecendo a adsorção de cátions metálicos em solução.

Segundo Vaughan e colaboradores (2001), o tratamento com ácido leva a formação de ésteres de açúcar na fibra de milho, o que aparentemente aumenta a carga negativa da superfície da fibra e contrabalança os sítios positivos formados pelo ataque ácido. Esta formação de ésteres explica a diminuição da área superficial e do volume de poros encontrado na caracterização da fibra tratada com ácido, conforme a Tabela 20 apresentado no item 4.2. Ainda segundo os mesmos autores, o tratamento com base remove materiais solúveis da superfície que possam interferir nas propriedades de adsorção da fibra, como lipídios e taninos, compostos a base de polifenóis.

O tratamento com base também expõe grupos negativos que reagem com íons metálicos, confirmando a informação de Berber-Villamar *et al.* (2018). Os resultados encontrados na adsorção dos metais Fe, Al, Cu e Zn na faixa de concentração de 1 a 10 mg/L, foram melhores para a fibra tratada com base em relação a fibra tratada com ácido, o que condiz com o afirmado pelos autores citados. As intensidades de sinal em quilo contagem por segundo (kcps) foram mais altas na fibra vegetal tratada com base, o que mostra a maior interação dos metais com a fibra tratada desta maneira. Como a fibra tratada com base obteve-se melhores coeficientes de regressão linear e melhores resultados de uma amostra de validação com concentração conhecida, mesmo para o alumínio que apresenta baixa intensidade de sinal comparado com os demais elementos testados.

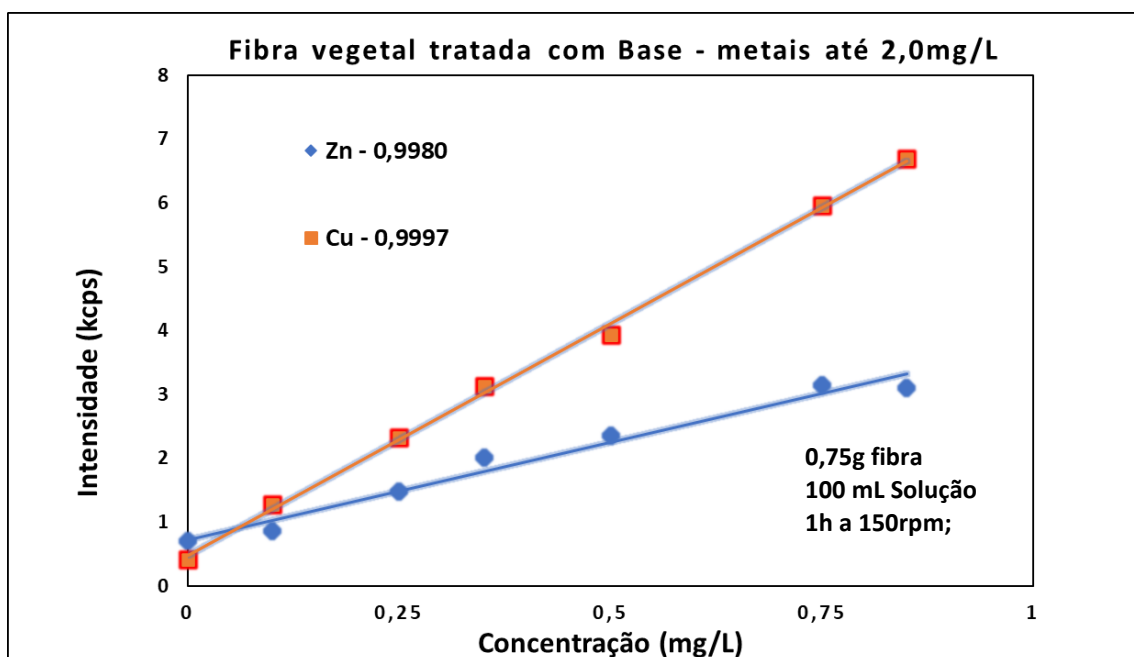
O grande desafio da análise de metais por fluorescência de raios X é quantificar valores abaixo de 1 mg/L, onde estão a maioria dos limites de metais em água definidos pela legislação ambiental, conforme mostrado anteriormente na Tabela 1 no item 1.1. Por isso, o próximo passo consistiu em uma calibração usando as condições

experimentais otimizadas apresentadas até aqui, porém com uma faixa de concentração de Fe, Al, Cu e Zn de 0,1 a 1,0 mg/L. Nesta faixa de concentração, a fibra tratada com ácido não obteve boa interação com os metais, com coeficientes de correlação da regressão linear não ultrapassando 0,73 e em função disso, os resultados gráficos não serão mostrados. Já a fibra vegetal tratada com base apresentou boa interação com zinco e cobre, porém não com ferro e alumínio, provavelmente por estes dois últimos também fazerem parte da composição da fibra, conforme mostrado anteriormente na Tabela 20 do item 4.2. O ferro e alumínio são átomos mais leves e podem estar mais sujeitos a efeitos matriz em baixas concentrações. Correções para os efeitos matriz foram tentadas utilizando funções nativas do software do espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu XRF-1500, porém sem sucesso. Na figura 37 é apresentada a curva de calibração apenas para zinco e cobre, onde pode ser observada que, conforme esperado, as intensidades de sinal foram reduzidas em torno de 10 vezes, o que também dificulta o processo de quantificação.



**Figura 37** - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 1,0 mg/L.

Apesar dos bons coeficientes de regressão linear, uma amostra padrão de 0,35mg/L retornou com resultado 0,28mg/L para zinco e apenas 0,18mg/L para cobre. Portanto, foi realizada uma nova calibração com uma faixa de concentração de Fe, Al, Cu e Zn de 0,1 a 2,0 mg/L e aumentando-se o volume de solução para 100mL, mantendo-se a massa de 0,75g de fibra, como objetivo de aumentar a intensidade de sinal, diminuir os erros experimentais e tentar atingir os limites de metais em água previsto na legislação. A figura 38 mostra o gráfico com as curvas de calibração.



**Figura 38** - Curvas de calibração fibra tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.

As amostras de calibração com concentração maiores do que 0,85 mg/L tiveram que ser suprimidas para obtenção de bons coeficientes de regressão linear. Após a remoção, uma amostra padrão de 0,20mg/L retornou com resultado 0,21mg/L para zinco e 0,16mg/L para cobre. A escolha da concentração de 0,20mg/L como amostra de teste, foi devido a este valor ser o limite de alumínio em água potável, enquanto o de ferro é 0,3 mg/L. A figura 38 evidencia que o aumento do volume de solução de trabalho para 100 mL levou a maior intensidade de sinal, conforme esperado, porém não na mesma proporção. Apesar do aumento do volume em mais de 3 vezes, a intensidade de sinal do cobre apenas aumentou duas vezes e a do zinco não teve um aumento tão significativo, quando comparado com o volume de 30 mL de trabalho. Mesmo assim, a estratégia de aumento de volume foi acertada e mostra que a fibra tratada com base funciona bem para adsorção de cobre e zinco com concentrações menores do que o reportado por Vaughan *et al.* (2001) que trabalharam com concentração na faixa de 325 a 3250 mg/L.

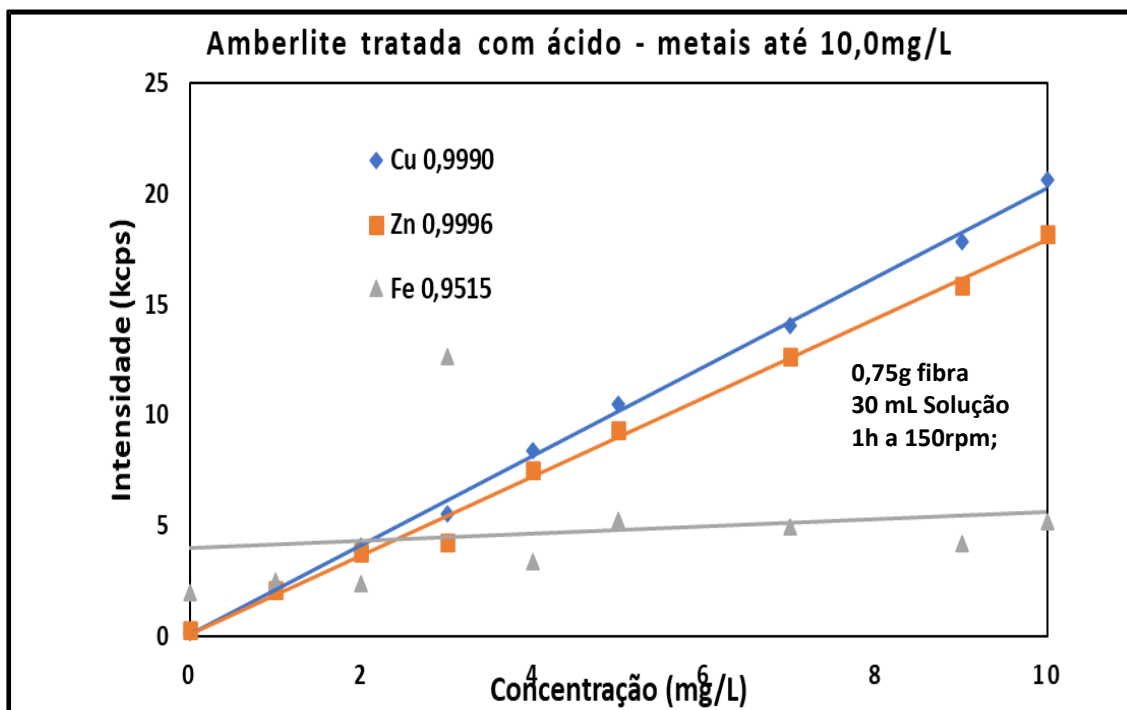
#### 4.4.3 - Extração em resina catiônica Amberlite-IR120<sup>®</sup>: tratamento com ácido e com base

A terceira tentativa de calibração consistiu na adsorção dos metais em resina catiônica Amberlite-IR120<sup>®</sup>, escolhida por ser um material acessível e de baixo custo, que também foi tratada com ácido e com base para ativação dos sítios de adsorção. As variações experimentais foram as mesmas aplicadas à fibra vegetal:

Primeiramente foi testada a resina tratada com ácido, a faixa de concentração das soluções dos metais Fe, Al, Cu e Zn variou de 1 a 10 mg/L, utilizou-se 30 mL de solução sem nenhuma correção de pH, a massa de resina foi de 1,0 g e o tempo de agitação e contato foi de 1h a 150 rpm. Com este método, houve baixa interação e coeficientes de correlação da regressão linear ruins.

Em seguida, ainda com a resina com ácido, manteve-se as condições anteriores, porém reduzindo a massa de fibra para 0,75 g. Também houve baixa interação e os coeficientes de regressão linear não ultrapassaram 0,7400.

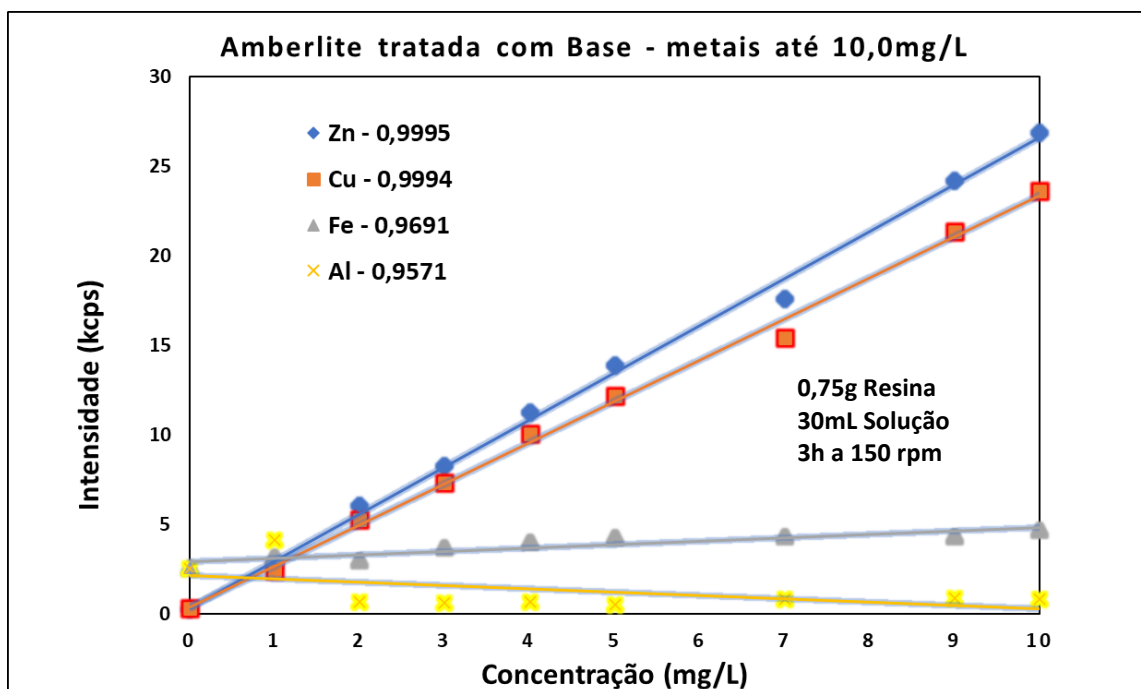
Então, ajustou-se o para pH=4,5 as soluções dos metais Fe, Al, Cu e Zn na faixa de concentração de 1,0 a 10,0 mg/L. Houve melhor interação entre a resina e os metais dissolvidos, sendo o gráfico de calibração apresentado na figura 39:



**Figura 39** - Curvas de calibração Amberlite tratada com ácido e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1,0 até 10,0 mg/L

A resina Amberlite tratada com ácido não teve boa interação com alumínio e portanto para melhor visualização, os dados foram suprimidos do gráfico pela baixa relação linear. O ferro, apesar de apresentar um coeficiente de correlação da regressão razoável, não apresentou bom resultado para a amostra teste de 1,5 mg/L. Por outro lado, as curvas de calibração de zinco e de cobre, além de bons coeficientes, apresentaram os seguintes resultados da amostra teste: 1,53 mg/L de zinco e 1,62 mg/L de cobre.

Então, testou-se a resina tratada com base, com alteração do tempo de contato de 1h para 3h e mantendo-se as demais condições experimentais. As curvas de calibração são mostradas na figura 40.



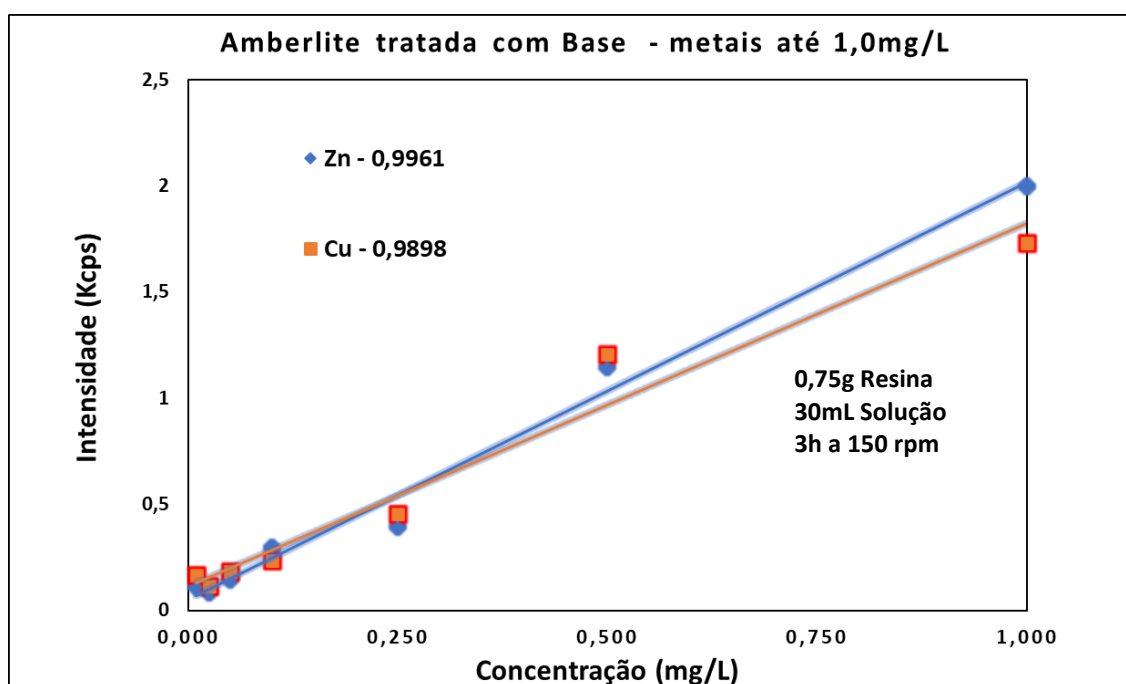
**Figura 40** - Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 1,0 até 10,0 mg/L.

A resina tratada com base também não teve boa interação com alumínio, e apesar de relação linear aparente razoável, os padrões de calibração de maior concentração apresentaram menor intensidade de sinal do que os menos concentrados. O ferro apresentou um coeficiente de correlação da regressão razoável, assim como nos testes com a resina tratada com ácido, porém não apresentou bom resultado para a amostra teste de 1,5 mg/L. Já as curvas de calibração de zinco e de cobre na resina tratada com base, apresentaram bons coeficientes de correlação e os seguintes resultados das amostras teste: 1,68 mg/L de zinco e 1,46 mg/L de cobre, assim como a resina tratada com ácido. A tabela 54 compara os resultados obtidos com ambos os tratamentos da resina, de percebe-se que os resultados são semelhantes, porém a resina tratada com base apresentou maiores intensidades de sinal, assim como a fibra vegetal tratada com base, confirmando que tratamento com base expõe melhor grupos negativos que reagem com íons metálicos, conforme afirmado por Berber-Villamar *et al.* (2018).

**Tabela 55 - Comparativo de leituras. Resina Amberlite tratada com ácido e com base**

Leitura Padrão 1,5 mg/L – calibração até 10 mg/L				
Fase sólida	Zinco (mg/L)	Erro Relativo %	Cobre (mg/L)	Erro Relativo %
Resina tratada com <b>ácido</b>	1,53	2,0	1,62	8,0
Resina tratada com <b>base</b>	1,68	12,0	1,46	2,7

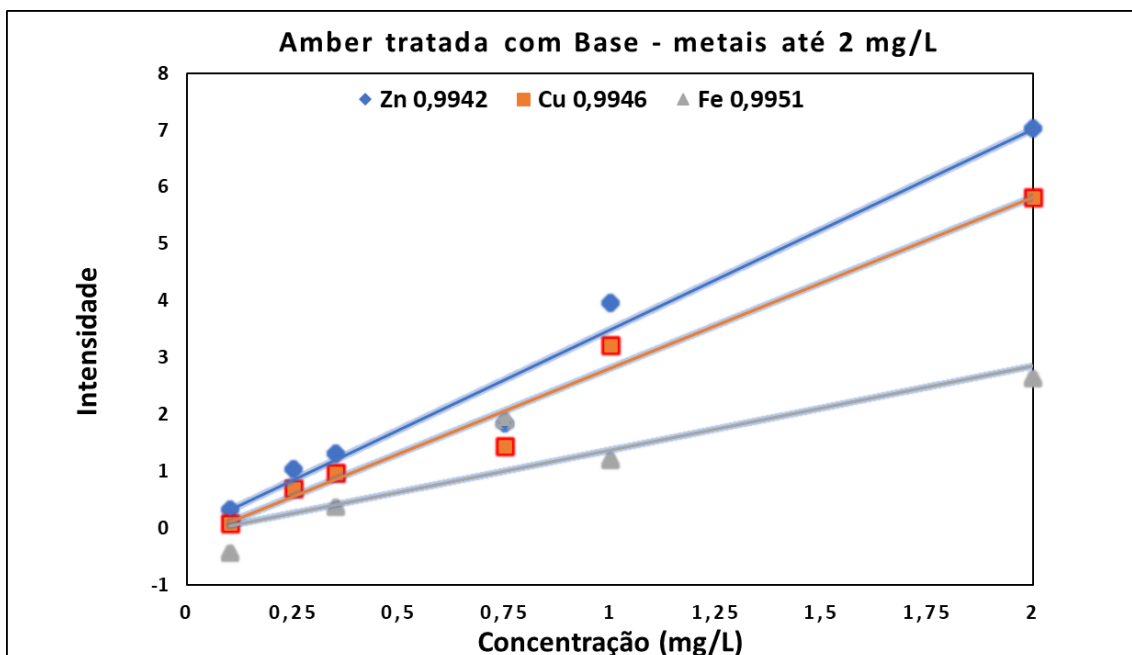
Por conseguinte, apenas a resina tratada com base foi utilizada na próxima fase com uma curva de calibração de 0,1 a 1,0 mg/L, mostrada na figura 41, onde os dados de ferro e alumínio foram suprimidos por não apresentarem boa relação linear com a resina. O resultado da análise e uma amostra teste de 0,35 mg/L foi de 0,35 mg/L de zinco e 0,34 mg/L de cobre. Devido à baixa interação da resina com ferro e alumínio, foi realizada uma nova calibração aumentando-se o volume de solução de forma a aumentar a quantidade de analito adsorvido na fase sólida.



**Figura 41 - Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 1,0 mg/L.**

O volume das soluções foi aumentado para 100 mL e a curva de calibração variou de 0,1 a 2,0 mg/L, conforme mostrado na figura 42. Os dados de alumínio foram suprimidos por não apresentarem boa relação linear com a resina tratada com base. O zinco, cobre e ferro por sua vez, apresentaram bons coeficientes de correlação de regressão, após a supressão de alguns pontos de calibração considerados *outliers*.





**Figura 42** - Curvas de calibração Amberlite tratada com base e os respectivos coeficientes de correlação das regressões lineares. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.

A figura 42 mostra que o aumento do volume de solução de trabalho para 100 mL levou a uma maior intensidade de sinal de zinco e cobre na mesma proporção do aumento de volume, que inicialmente era 30 mL. Esse volume maior também possibilitou obter uma relação linear do ferro com a resina tratada com base. O resultado de uma amostra teste de 0,20 mg/L foi de 0,22 mg/L de zinco, 0,24 mg/L de cobre e 0,15 mg/L de ferro. Assim como na calibração com a fibra tratada com base, a escolha da concentração de 0,20 mg/L como amostra de teste, foi devido este valor ser o limite de alumínio em água potável. Estes resultados mostram que a estratégia de aumento de volume foi acertada, que a resina Amberlite IR-120<sup>®</sup> tratada com base funciona bem para adsorção de ferro com concentrações menores do que o reportado por Nogueira *et al.* (2014) que trabalharam com concentração na faixa de 1 a 9 mg/L.

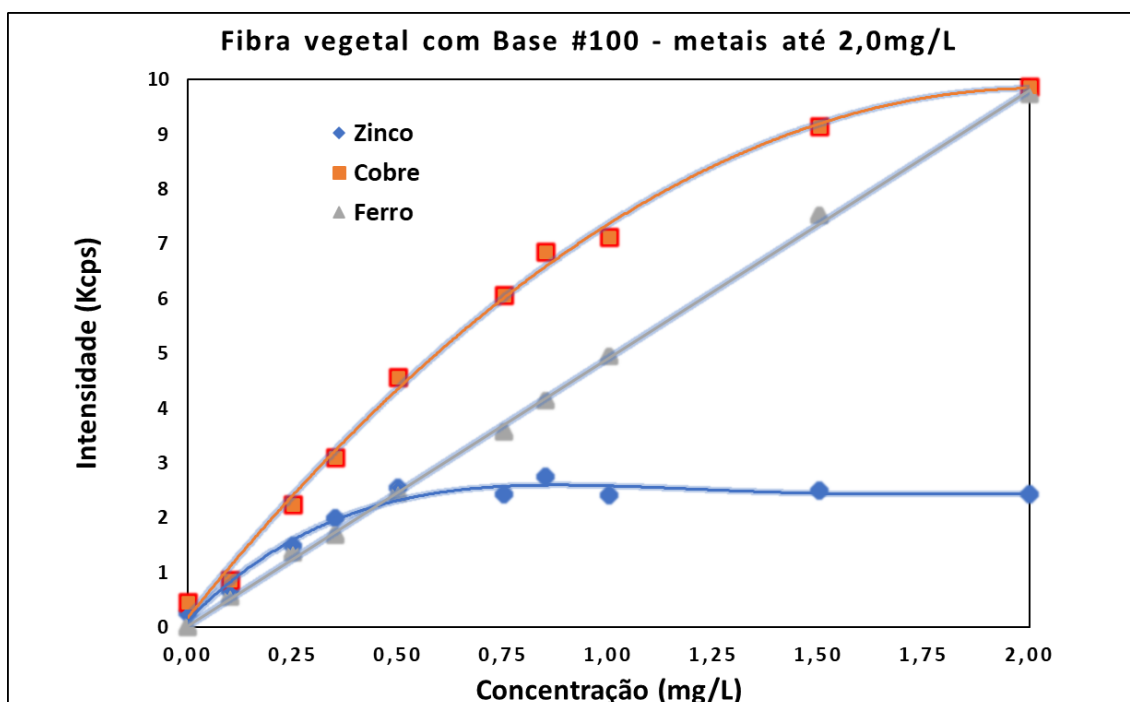
#### 4.4.4 - Extração em fibra vegetal de sabugo de milho #100 Mesh: tratamento com base

Diante dos resultados obtidos anteriormente, realizou-se novo estudo com os metais ferro, alumínio, cobre e zinco adsorvidos na fibra vegetal tratada com base, com a redução granulométrica para 150  $\mu$ m. O objetivo foi melhorar a interação da fibra com os adsorvatos, reduzir o efeito matriz no espectrômetro de fluorescência de raios X e obter melhores coeficientes lineares da curva de calibração e menores limites de detecção do método. O volume de solução adotado foi 100 mL, a massa de fibra foi de 0,75 gramas, mantendo-se o tempo de contato de 3h, a agitação em 150rpm e a curva de calibração teve uma faixa de concentração de 0,1 a 2,0 mg/L. A figura 43 mostra as curvas de tendência que indicam uma possível saturação da fibra com cobre e zinco, porém as concentrações trabalhadas estão abaixo do limite de saturação da fibra conforme tabela 55, que mostra os limites determinados por outros autores para diversos adsorvatos. Em vista disso, acredita-se em disputa de íons pelos sítios de adsorção, indicando uma pré-disposição para ferro que possivelmente pode recobrir a superfície da fibra, impedindo a adsorção de íons maiores como cobre e zinco.

**Tabela 56 - Comparativo de capacidades de adsorção da fibra de sabugo de milho**

Autor	Adsorvato	Capacidade de adsorção da fibra de milho (mg/g)
Este trabalho	Cu, Zn, Fe e Al	1,07*
Golveia (2021)	Bisfenol-A	51,25
Miyabara (2021)	Cafeína	100,4
Berber-Villamar <i>et al.</i> (2018).	Corante amarelo 27	73,7
Olorundare (2012)	Pb	60,0
Adeogun (2011)	Mn (II)	7,87
Vaughan <i>et al.</i> (2001)	Cd; Cu; Ni; Pb; Zn	66,3; 43,8; 30,51; 84,9; 31,4

\* 1,07 mg/g é a quantidade adicionada dos quatro metais somados.



**Figura 43 - Curvas de tendência Fibra de milho tratada com base, granulometria #100. Concentração variando de 0,1 até 2,0 mg/L.**

Na figura 44 são mostrados os gráficos utilizados para calibração, onde foram suprimidos: 1) os dados de alumínio por não apresentarem boa relação linear com a resina tratada com base. 2) os dados de zinco e cobre a partir da perda de linearidade, ou seja, a curva de calibração foi até 0,50 mg/L para zinco e até 0,85 mg/L para cobre.

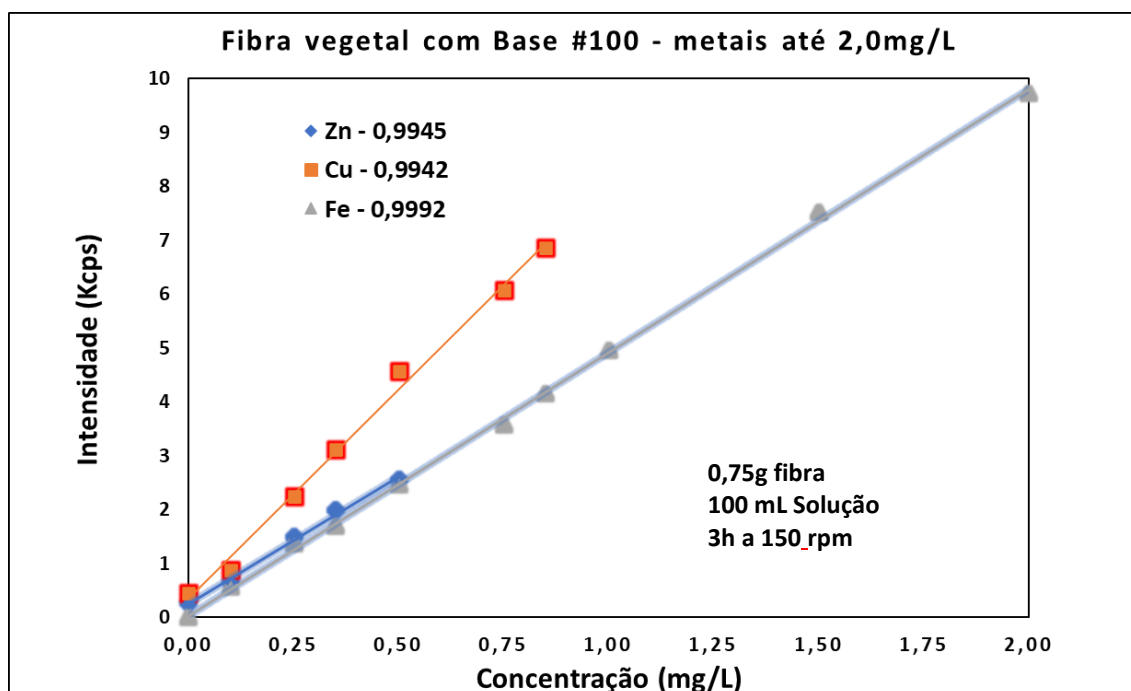


Figura 44 - Curvas de calibração. Fibra de milho tratada com base, granulometria #100.

Após supressão, zinco, cobre e ferro apresentaram bons coeficientes de correlação de regressão. O resultado de uma amostra teste de 0,25 mg/L foi de 0,30 mg/L de zinco, 0,20 mg/L de cobre e 0,26 mg/L de ferro. A tabela 56 mostra os resultados obtidos a partir de duas amostras reais, coletadas no poço artesiano da Subestação Brasília Geral e no reservatório da UHE Serra da Mesa, em comparação com os resultados obtidos por ICPOES. Não houve amostras reais com teor suficiente de cobre para realizar a comparação.

Tabela 57 - Comparativo de leituras ICP-OES vs Fibra+FRX. Fibra tratada com base #100

Parâmetro	SE Brasília Geral			UHE Serra da Mesa		
	ICP-OES	SPE+FRX	Erro Relativo (%)	ICP-OES	Fibra+FRX	Erro Relativo (%)
Zinco (mg/L)	0,15	0,11	26,7	<0,005*	<0,01*	NC
Ferro (mg/L)	0,22	0,23	4,5	0,37	0,35	5,4
Cobre (mg/L)	<0,005*	<0,011*	NC	<0,005*	<0,011*	NC

\*LQ – Limite de Quantificação. NC -Não calculado (abaixo do LQ)

#### 4.4.5 - Extração em cartucho SPE catiônico

Para efeito comparativo, foi testado o cartucho de extração em fase sólida catiônico, da marca *United Chem* (UCT), modelo BCX1HL. 100 mL de solução foram filtradas pelo cartucho, com auxílio de *manifold*, a uma vazão de 3 a 5 mL por minuto. A curva de calibração teve uma faixa de concentração de 0,1 a 2,0 mg/L, assim como na fibra vegetal tratada com base. A figura 45 mostra os gráficos utilizados para calibração,

onde foram suprimidos os dados de alumínio e ferro por não apresentarem boa interação com o cartucho SPE Catiônico.

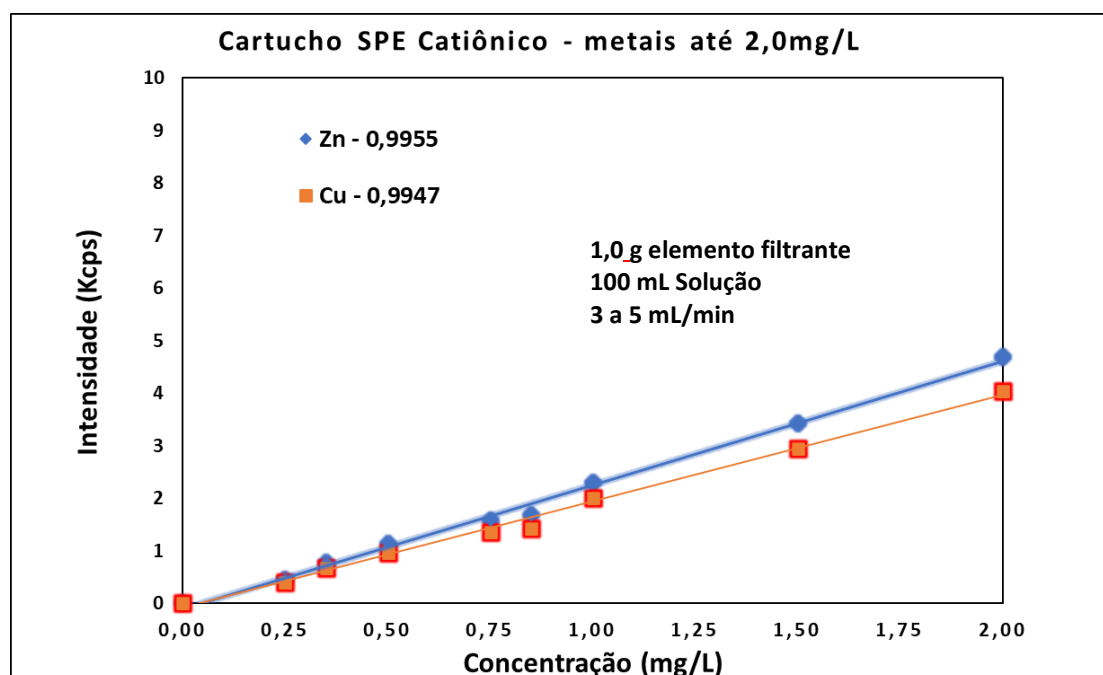


Figura 45 - Curvas de calibração. Cartucho SPE catiônico.

O resultado de uma amostra teste de 0,25 mg/L foi de 0,26 mg/L de zinco e 0,25 mg/L de cobre. A tabela 57 mostra os resultados obtidos para zinco a partir de duas amostras reais, coletadas no poço artesiano da Subestação Brasília Geral e no reservatório da UHE Serra da Mesa, em comparação com os resultados obtidos por ICPOES.

Tabela 58 - Comparativo de leituras ICPOES vs SPE+FRX. Cartucho SPE catiônico.

Parâmetro	SE Brasília Geral			UHE Serra da Mesa		
	ICPOES	SPE+FRX	Erro Relativo (%)	ICPOES	SPE+FRX	Erro Relativo (%)
Zinco (mg/L)	0,15	0,13	13,3	<0,005*	<0,029*	NC

\*LQ – Limite de Quantificação. NC -Não calculado (abaixo do LQ)

#### 4.4.6 - Limites de Detecção e de Quantificação

O limite de detecção baseia-se no fato de que as medidas espectrais dão as contribuições predominantes para a incerteza de medição, ou seja, este é o limite de detecção (LD) do equipamento, o qual difere um pouco do limite de detecção do método utilizado, onde outras incertezas, podem estar associadas, com a preparação da amostra, efeito matriz etc. O LD obtido vai ser dependente da escolha do equipamento de XRF e da técnica analítica de preparação de amostra. A tabela 58 mostra os limites

de detecção calculados como três vezes a estimativa do desvio padrão de três replicatas do branco divididos pelo coeficiente angular da curva de calibração (SKOOG *et al.*, 2006). Os LD mostrados na tabela 58 referem-se apenas aquelas curvas de calibração na faixa pretendida para análise, com a resina Amberlite tratada com base, a fibra vegetal tratada com base #60 Mesh, a fibra vegetal tratada com base #100 Mesh e o cartucho SPE catiônico. O Alumínio foi suprimido por não apresentar boas relações lineares com os materiais estudados.

**Tabela 59 - Limites de detecção (LD) da resina e da fibra vegetal tratadas com base**

Referência	Zinco (mg/L)	Cobre (mg/L)	Ferro (mg/L)
LD - Fibra tratada com base #60 – calibração até 1 mg/L	0,061	0,045	----
LD - Fibra tratada com base #60 – calibração até 2 mg/L	0,079	0,013	----
LD - Resina tratada com base – calibração até 1 mg/L	0,050	0,034	----
LD - Resina tratada com base – calibração até 2 mg/L	0,052	0,040	0,066
LD - Fibra tratada com base #100 – calibração até 1 mg/L	0,006	0,004	0,020
LD – Cartucho SPE catiônico – calibração até 2 mg/L	0,010	0,029	----

Os fabricantes de espectrômetros de raios X geralmente estimam LD dos equipamentos entre 1 e 100 mg/L dependendo do elemento a analisar. A tabela 59 a seguir, adaptada a partir de dados de ROUSSEAU (2011) apresenta alguns LD para um espectrômetro FRX da marca Rigaku e outro LD para o método utilizado, que foi feito a partir da fusão de Materiais de Referência Certificados (MRC) em borato de sódio na proporção de 1:5,3.

**Tabela 60 - Limites de Detecção de MRC preparados via fusão com borato de sódio - XRF Rigaku**

Elemento	Material de referência	LD equipamento (mg/L)	LD método (mg/L)
Enxofre	BCR-1	3,9	267
Cloro	NS-1	0,4	----
Cobre	GSD-3	2,7	24
Zinco	SY-2	2,9	19

Em contraste, em sua nota de aplicação SHIMADZU (1999) apresenta os LD mostrados na tabela 60, testados em amostras de água e calculados com uma curva de calibração em função da intensidade x concentração. As amostras tiveram um volume de 150 µL fixadas em papel filtro analítico específico da marca, antes da leitura no espectrômetro XRF-1500.

**Tabela 61 - Limites de Detecção de água em papel analítico - XRF Shimadzu**

Elemento	Fe	Cu	Zn
LD (mg/L)	0,60	0,64	0,65

Os dados das tabelas 59 e 60 mostram que a escolha do método de preparação de amostra é de suma importância para se obter baixos limites de detecção e conseqüentemente de quantificação de amostras. Pela análise comparativa, é possível observar um aumento de uma escala de até quase 10 vezes no LD do método utilizado para cobre e zinco em relação ao reportado por SHIMADZU (1999). Por esse motivo a extração em fase sólida é fundamental para o efeito de pré-concentração do analito antes da análise por WDXRF, já que amostras ambientais costumam apresentar resultados desses metais abaixo de 1,0 mg/L.

Em seguida foram obtidos os Limites de Quantificação (LQ), calculados como dez vezes a estimativa do desvio padrão de três replicatas de uma amostra em branco dividido pelo coeficiente angular das curvas de calibração de fibra e resina tratadas com base (SKOOG *et al.*, 2006). Os dados de LQ são apresentados na tabela 61. Nela é possível verificar que as curvas de calibração de zinco (todos os materiais testados), cobre (fibra com base #100) e ferro (resina com base e fibra com base #100) atendem aos limites estabelecidos em ambas as legislações citadas. Os demais materiais testados não atendem o limite de cobre para água doce classe 3 conforme Resolução CONAMA 357/2005.

**Tabela 62 - Limites de quantificação (LQ) do método vs limites máximos em água**

Referência	Zinco (mg/L)	Cobre (mg/L)	Ferro (mg/L)
LQ - Fibra tratada com base #60 <b>calibração até 1 mg/L</b>	0,184	0,136	-----
LQ - Fibra tratada com base #60 <b>calibração até 2 mg/L</b>	0,238	0,040	-----
LQ - Resina tratada com base <b>calibração até 1 mg/L</b>	0,152	0,102	-----
LQ - Resina tratada com base <b>calibração até 2 mg/L</b>	0,157	0,122	0,199
LQ - Fibra tratada com base #100 <b>calibração até 2 mg/L</b>	0,018	0,011	0,061
LQ - Cartucho SPE catiônico <b>calibração até 2 mg/L</b>	0,029	0,087	----
CONAMA 357/2005 Água Doce Classe 3	5,00	0,013	5,00
Portaria de Consolidação MS Nº5/2017	5,00	2,00	0,30

Os limites de detecção e de quantificação obtidos neste trabalho confirmam que a preparação de amostras via extração e pré-concentração em fase sólida, tem um efeito positivo na diminuição dos LD e LQ, possibilitando a análise amostras de água contendo zinco, cobre e ferro em baixas concentrações utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X.

Para efeito comparativo foi analisado o trabalho de Abe *et al.* (2006), que utilizaram um disco de extração em fase sólida a base de copolímero de poliestireno-divinylbenzeno funcionalizado com iminodiacetato, para pré-concentrar Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb em quantidades traço na água. As pastilhas prensadas foram cobertas com um filme polimérico para evitar danos à superfície devido aos raios X e a faixa de calibração utilizada foi de 500 µg até 5 mg com obtenção dos seguintes limites de detecção: 0,1 a 0,4 µg para Mn, Co e Ni, 0,5 a 0,8 µg para Fe, Cu, Zn e Pb e 7 µg

para o Cd. O volume de amostra utilizado foi 1 litro de solução e a massa do disco de fase sólida não foi mencionada.

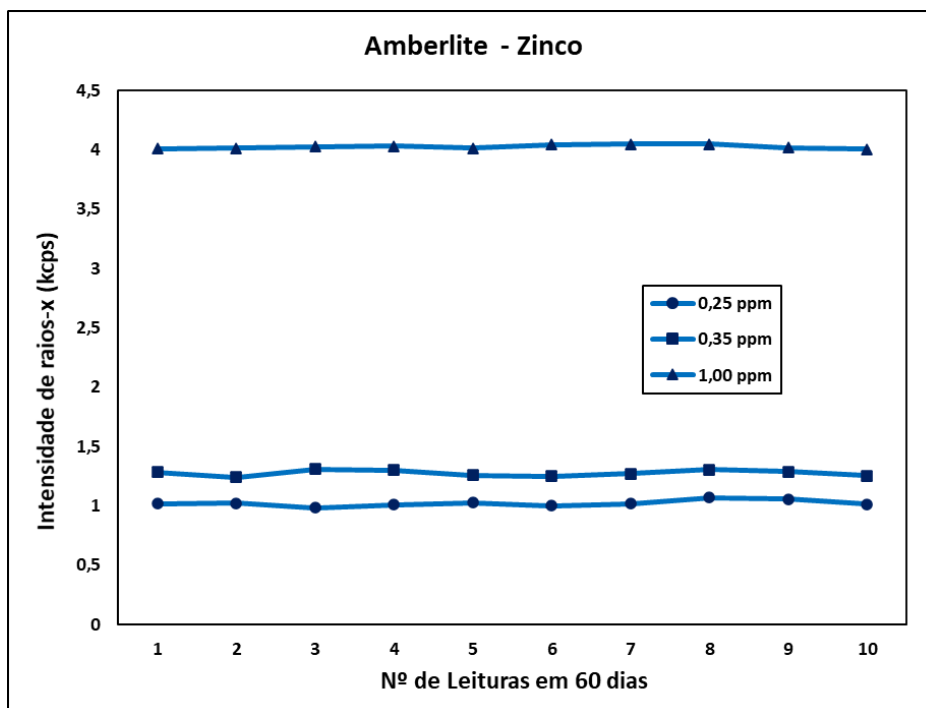
Neste trabalho as pastilhas foram lidas no XRF sem a cobertura de nenhum filme de proteção e o soluto fixado em 0,75g de fase sólida foi de 1 a 200 µg (utilizando 100 mL de 10 a 2000 µg/L), com LD em torno de 50-60 µg/L para zinco, 10-40 µg/L para cobre e 66 µg/L para ferro. A diferença entre os LD encontrados se dá, pois segundo os autores, o disco de iminodiacetato é uma resina de alta performance, com altas taxas e grandes volumes de extração.

Valores de LD ainda menores foram reportados por An *et al.* (2014), que analisaram bromo em água por WDXRF, usando como fase sólida a resina de troca aniônica SAX, também com copolímero de estireno divinil benzeno funcionalizada com uma amina quaternário ( $N^+-(CH_3)_3$ ). Com uma curva de calibração com 5 pontos de 1 a 500 µg (utilizando 10 mL de 0,1 a 50 mg/L), obtiveram um LD de 0,253 µg/L de bromo, extrapolando-se o volume utilizado para 1 L. Lee *et al.* (2016) trabalharam com a mesma resina e obtiveram um LD 0,575 µg/L de iodo analito via WDXRF, com uma curva de calibração de 4 pontos de 0 a 400 µg (utilizando 20 mL de 0 a 20 mg/L). Ou seja, a utilização de fluorescência de raios X para análise de elementos em baixas concentrações em água é possível e uma ampla gama de materiais, como resinas e fibras vegetais.

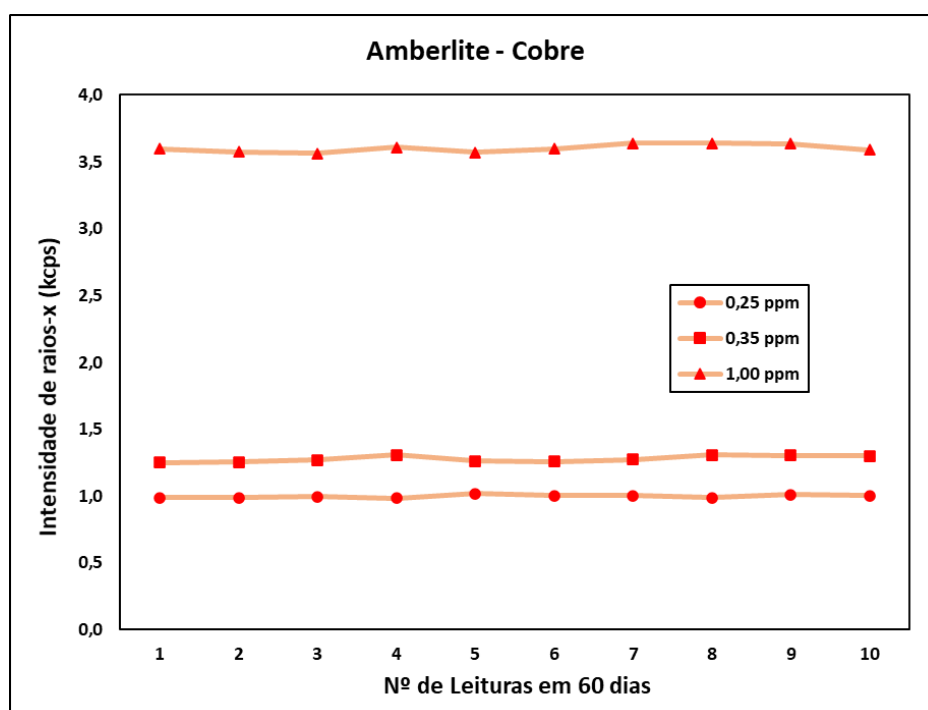
#### **4.4.7 - Estabilidade dos metais adsorvidos nas fases sólidas**

A variação nas intensidades de raios X emitidos pela resina amberlite e pela fibra vegetal #60 Mesh, ambas tratada com base, contendo diversas concentrações de cobre e zinco em relação ao tempo de análise são apresentados nas figuras 46, 47, 48 e 49. Foram realizadas 10 medições em cada concentração, em dias diferentes em um intervalo de 60 dias. As intensidades medidas se mantiveram constantes indicando a estabilidade das fases sólidas testadas sob as condições de FRX aplicadas. Além disso, o desvio padrão relativo (RSD) das intensidades medidas até aproximadamente 6 Kcps variou entre 0,011 e 0,028 para a resina Amberlite e entre 0,014 e 0,071 para a fibra vegetal, o que indica uma boa confiabilidade do método SPE aliado a FRX.

Portanto, a curva de calibração com esses materiais pode ser usada continuamente sem a necessidade de repetir o processo de pré-concentração em fase sólida por pelo menos 60 dias. Análises de amostras por períodos maiores do que este, devem ser precedidos por novas leituras para verificação da variação de intensidade de sinal e se for o caso, efetuar a correção com uma amostra padrão. É importante ressaltar que esses bons resultados foram obtidos com o spin (rotação) da amostra desligado para evitar a quebra das pastilhas. A partir do trabalho com a fibra #100 Mesh e o cartucho SPE catiônico o spin foi ligado, pois verificou-se que a forma adotada de preparação com 5 gramas de ácido bórico deixa as pastilhas mais estáveis às quebras e ao esfarelamento do que as anteriormente preparadas com 3 gramas do ácido.

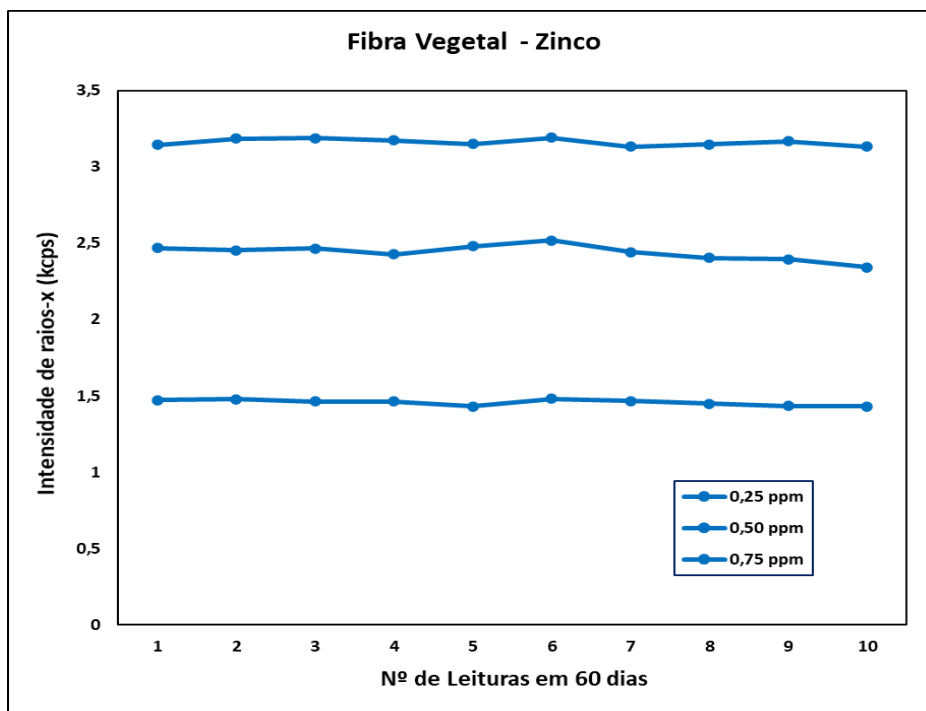


**Figura 46** - Variação nas intensidades de raios X de zinco na resina Amberlite. Concentrações 0,25, 0,35 e 1,00 ppm com intervalo de tempo de análise de 60 dias

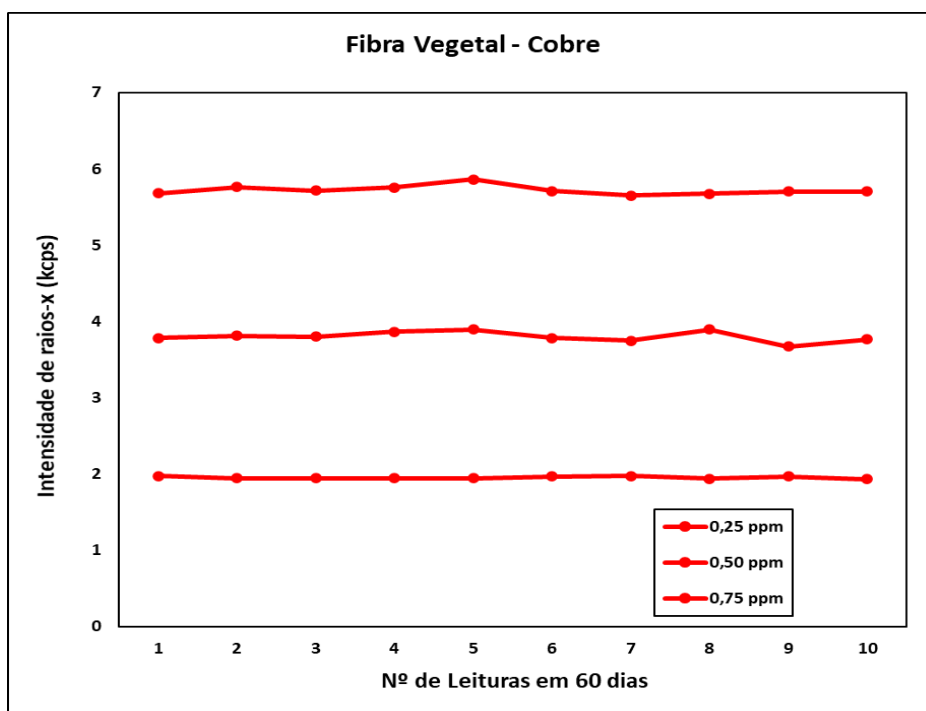


**Figura 47** - Variação nas intensidades de raios X de cobre na resina Amberlite. Concentrações 0,25, 0,35 e 1,00 ppm com intervalo de tempo de análise de 60 dias





**Figura 48** - Variação nas intensidades de raios X de zinco na fibra vegetal #60 Mesh. Concentrações 0,25, 0,50 e 0,75 ppm com intervalo de tempo de análise de 60 dias



**Figura 49** - Variação nas intensidades de raios X de cobre na fibra vegetal #60 Mesh. Concentrações 0,25, 0,50 e 0,75 ppm com intervalo de tempo de análise de 60 dias

## **5. CONCLUSÕES**

### **5.1 Atividades antrópicas em reservatórios - Mapas e análise de água**

Os mapas elaborados mostraram as atividades humanas que podem impactar na qualidade da água em reservatórios de usinas hidrelétricas no estado de Goiás. Foram identificados principalmente pastagem, soja e cana em todos os reservatórios, o que acarreta risco de contaminação por agrotóxicos, principalmente o glifosato. Na UHE Serra da Mesa e na UHE Batalha foram identificados riscos de contaminação de metais por atividades de mineração.

As análises de água coletadas nesses reservatórios mostraram os que os resultados de agrotóxicos estão dentro do limite da legislação ambiental, porém houve pouca amostragem e devido à atividade agrícola recomenda-se o monitoramento contínuo destas substâncias. As análises revelaram variações nos parâmetros: ferro, alumínio, chumbo e manganês, acima dos limites de potabilidade da água estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação N°5/2017 do Ministério da Saúde.

Em sedimentos foram registrados cádmio, chumbo e cobre acima dos limites da Resolução do CONAMA N°454/2012. Esses elementos podem ser transferidos para água pela suspensão do sedimento em regimes turbulentos dos cursos d'água, como por exemplo no período chuvoso. Os resultados confirmam a necessidade de monitoramento constante, principalmente quando há captação de água para abastecimento e consumo humano, cujos limites de poluentes são mais baixos.

### **5.2 Calibração Multivariada - Análise de compostos orgânicos em água**

Os estudos com calibração multivariada evoluíram ao longo deste trabalho, onde o aumento do volume de solução e a diminuição da granulometria da fibra mostraram-se de grande importância para melhor interação com os agrotóxicos. Os modelos PLS construídos apresentaram adequadas correlações lineares e erros de previsão para diuron e glifosato, utilizando-se as seguintes condições: 0,75g de fibra de sabugo de milho, passada na peneira 100 Mesh (150µm), submetida a tratamento com ácido, utilizando 50mL de solução do analito e ajustando a resolução do goniômetro do WD-XRF em 0,1°.

As amostras de validação, simuladas com soluções padrão, demonstram a robustez da técnica analítica e o limite de quantificação de 0,134mg/L calculado para glifosato atende ao limite de 0,50 mg/L da legislação de potabilidade da água e ao limite de 0,28mg/L Resolução do CONAMA N°357/2005 que dispõe sobre a classificação de corpos de água. Porém, antes da utilização em análises de rotina, devem ser realizadas validações com amostras reais comparando os resultados de FRX com metodologias de referência como a cromatografia líquida ou a cromatografia de íons. Testes mostraram a influência da resolução do goniômetro nos modelos PLS, sendo recomendado estudos adicionais, além de testes com outros modelos de calibração multivariada, para tentar reduzir o número de variáveis latentes e melhorar os erros de previsão das amostras de teste. Em amostras reais de água, os resultados de glifosato e diuron ficaram abaixo do limite de quantificação da cromatografia, que é a metodologia de referência, não sendo possível a utilização dessas amostras para validação da fluorescência de raios X.

Testes mostraram estabilidade das substâncias aos raios X: verde de bromocresol, diuron e amarelo tartrazina, submetidas a dez leituras consecutivas e por até 45 dias. O modelo PLS construído com cartucho SPE C8 comercial mostrou que a

cera utilizada na preparação das pastilhas exerceu um efeito de diluição, diminuiu a intensidade de sinal de FRX e aumentou erros de predição do modelo.

### 5.3 Calibração Univariada - Análise de metais em água

Utilizando um volume de 100mL de solução, tanto a fibra de sabugo de milho peneirada em 60 Mesh quanto a resina Amberlite IR-120<sup>®</sup>, ambas tratadas com base, tiveram bons resultados na adsorção de zinco e cobre, quando comparadas ao tratamento com ácido, enquanto ferro apresentou melhora apenas com a resina tratada com base. Foram obtidos bons resultados com amostras de teste simuladas e de concentração conhecida. Os limites de quantificação de zinco calculados para a fibra tratada 60 Mesh com base, e de zinco e ferro para a resina com base, atenderam os limites da Portaria de Consolidação N<sup>o</sup>5/2017 do Ministério da Saúde e da Resolução do CONAMA N<sup>o</sup>357/2005. O LQ de cobre, calculado como 0,04mg/L para a fibra e 0,122mg/L para a resina, atende o limite de 2,00 mg/L da portaria de potabilidade da água, porém não o limite de 0,013mg/L da resolução CONAMA que classifica corpos d'água.

A fibra de sabugo de milho #100 Mesh tratada com base mostrou ótimo resultado para ferro, para uma curva de calibração de 0,1 até 2,0 mg/L, utilizando-se também um volume de 100mL de solução. Porém, para zinco e cobre acima de 0,85 mg/L, devem ser estudados os efeitos de competição de íons e saturação dos sítios de adsorção. Os limites de quantificação calculados para Fe, Cu e Zn foram respectivamente: 0,061mg/L, 0, 0,011 mg/L e 0,018mg/L, e atendem os limites do Ministério da Saúde e do CONAMA. Os resultados das análises de validação de ferro e zinco, aplicadas em amostras reais de água, mostraram a robustez da calibração por FRX pós extração SPE com a fibra, quando comparada com a espectrometria ICP-OES. Os resultados de cobre ficaram abaixo dos LQ das metodologias citadas, não sendo possível a utilização dessas amostras para validação de cobre por FRX.

Testes mostraram a estabilidade aos raios X, dos metais zinco e cobre, adsorvidos em fibra e em resina tratadas com base, e submetidas a dez leituras consecutivas e por até 60 dias. A calibração até 2mg/L utilizando cartucho SPE catiônico comercial mostrou bons resultados para zinco e cobre, conforme previsto pelo fabricante, porém não para ferro e alumínio. O LQ calculado para Zn e Cu foi de 0,029mg/L e 0,087mg/L, ambos atendendo a portaria de potabilidade, porém o cobre não atende o limite de 0,013mg/L da resolução CONAMA 357/2005. Os resultados das análises de validação para zinco, aplicadas a amostras reais, comparando com ICP-OES, também mostram a robustez da aplicação do cartucho SPE para calibração do espectrômetro de FRX.

### 5.4 Conclusões gerais

Os resultados obtidos mostram que é viável aproveitar o resíduo agroindustrial fibra vegetal de sabugo de milho, a resina de troca catiônica Amberlite IR-120<sup>®</sup> e cartuchos SPE comerciais, como base para a extração em fase sólida para pré-concentração de metais e de substâncias orgânicas dissolvidos em água.

A extração SPE permite realizar análises por espectrometria de fluorescência de raios X, de forma que os limites de quantificação calculados atendam a maioria dos limites estabelecidos pela legislação para glifosato, zinco, cobre e ferro em amostras de água. A aplicação de calibração multivariada aos dados produzidos por fluorescência de

raios X, após a extração em fase sólida, mostra o potencial de utilização da FRX para análise de compostos orgânicos em água.

As amostras de validação, reais coletadas em reservatório e elaboradas com soluções padrão, mostram a adequação da técnica SPE+FRX para análise de metais e indicam seu uso para monitoramento ambiental. Para análise de glifosato recomenda-se mais estudos de calibração multivariada e validação comparativa com outra metodologia analítica, como a cromatografia, aplicada a amostras reais.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros modelos de calibração multivariada para análise de orgânicos via FRX;
- Realizar calibrações em um espectrômetro de fluorescência de raios X com maior potência, o que aumenta a intensidade de sinal e pode melhorar os erros de calibração e previsão;
- Aumentar o número de amostras de calibração e amostras de validação do modelo PLS de forma a atender os pré-requisitos da norma ASTM E1655;
- Realizar análises do sobrenadante das soluções, para entender melhor a interação entre as fases sólidas e os adsorvatos estudados;
- Estudos de cinética e equilíbrio de adsorção com as substâncias e materiais utilizadas neste trabalho;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLALI, A., NGO, A.A., GUO, W.S., LEE, D.J., TUNG, K.L., WANG, X.C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology** 160 (2014) 98–106.

ABE, W., ISAKA, S., KOIKE, Y., NAKANO, K., FUJITA, K., NAKAMURA, T. X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk. *X-ray Spectrom.* 35, 184–189. 2006

ADEOGUN, A.I., OFUDJE, A.E., IDOWU, M., KAREEM, S.O. Removal of Mn (II) by corncobs. **BioResources** 6(4) (2011) 4117-4134.

AGUIAR JR., C.A.S, SILVA, N.T.M., SOARES, D.F., FARIA. A.M. Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos e água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, Vol. 41, No. 6, 641-647, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170223>> Acesso em: 15/10/2020.

AGUIAR JR., T.R., GUIMARÃES NETO, J.O.A, SEM, U., PEREIRA, H. Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water. **Heliyon** 5 (2019) e01189. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01189

ALEXANDRE, T. L.; GORAIEB, K.; BUENO, M.I.M.S.; Quality control of beverages using XRS allied to chemometrics: determination of fixed acidity, alcohol and sucrose contents in Brazilian cachaça and cashew juice, **X-Ray Spectrometry**, p. 285–290, 2010.

ALVES, J. O.; SENA, M. M.; AUGUSTI, R. Multivariate calibration applied to ESI mass spectrometry data: a tool to quantify adulteration in extra virgin olive oil with inexpensive edible oils. *Analytical Methods*, v. 6, n. 18, p. 7502-7509, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4AY00967C>

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd Edition Revised. Washington, DC, Nova York: APHA. 2012. 1504p. ISBN: 978-08-7553-013-0.

AN, J., JUNG, H., BAE, YOON, J. H., SEO, J. Feasibility of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry for a simplified analysis of bromine in water samples with the aid of a Strong anion exchange disk. **Spectrochimica Acta Part B** 91 (2014) 1–4.

ANGEYO, K.H., GARI, S., MUSTAPHA, A.O., MANGALA, J.M., Feasibility for direct rapid energy dispersive X -ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares. **Applied Radiation and Isotopes** (2012), Vol. 70, p. 2596–2601.

ANGLOAMERICAN. **Anglo American apresenta nova estrutura em casa de bombas da operação Codemin, em Niquelândia**. Notícias. 2015. Disponível em: <<https://brasil.angloamerican.com/pt-pt/imprensa/noticias/year2015/05-08-2015>>. Acesso em: 30/10/2020.

American Society for Testing Materials. ASTM E1655-17. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. ASTM, PA, USA, 2017.

BERBER-VILLAMAR N.K., NETZAHUATL-MUÑOZ, A.R., MORALES-BARRERA L., CHAÂVEZ-CAMARILLO G.M., FLORES-ORTIZ C.M., CRISTIANI-URBINA E. (2018) Corncob as an effective, eco-friendly, and economic biosorbent for removing the azo dye Direct Yellow 27 from aqueous solutions. **PLOS ONE Journal** 13(4):e0196428. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196428>

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5**, de 28 de setembro de 2017. Capítulo V. Padrão de potabilidade da água para o consumo humano. Brasília: Saúde Legis, Sistema de Legislação da Saúde, 2017. Disponível em: <[http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html)> Acesso em: 22/06/2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder executivo, Brasília, DF, DOU nº 053, 18 mar. 2005, p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 454**, de 1° de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas de jurisdição nacional. Diário Oficial da União, Poder executivo, Brasília, DF, DOU n° 216, 08 nov. 2012, seção 1, p. 66-69. ISSN 1677-7042.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília, 2006. 212 p. ISBN: 85-334-1240-1. Disponível em:  
<[https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia\\_controle\\_qualidade\\_agua.pdf](https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf)>  
Acesso em: 04/01/2021.

BRITO, M.J.P, VELOSO, C. M., SANTOS, L.S., BONOMO, R.C.F., FONTAN, R.C.I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology** 339 (2018) 334–343.

BUENO, M.I.M.S., Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry, **X-Ray Spectrometry**, vol. 35, p.257–260, 2006.

CANELA, M.C., JARDIM, W.F., SODRÉ, F.F., GRASSI, M.T. **Caféina em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas – INCTAA. São Carlos/SP. Editora Cubo, 2014. 96 p. ISBN 978-85-60064-45-8 e ISBN 978-85-60064-51-9 (e-book)

Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, v.8– Safra 2020/21, n.5 - Quinto levantamento, Brasília, p. 1-94, fevereiro 2021. ISSN 2318 6852.

CORDEIRO, L.D., VALDERRAMA, P. Digital Images and Multivariate Calibration in the Determination of Rheological and Quality Parameters of Wheat Flour. **Braz. J. Anal. Chem.**, p. 8, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-09-2021>

CORGOZINHO, C.N.C., CARVALHO, M.M.O., BARBEIRA, P.J.S. Spectrophotometric and chemometric Determination of the ASTM color of Automotive DIESEL. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2136-2142, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef801019s>

DOS SANTOS, D. A., DE LIMA, K. P., CONSOLIN, M. F. B., CONSOLIN FILHO, N., MARÇO, P. H., & VALDERRAMA, P. Multi-product multivariate calibration: determination of quality parameters in soybean industrialized juices. *Acta Scientiarum. Technology*, 41, e37382-e37382. 2019. ISSN on-line: 1807-8664. DOI: 10.4025/actascitechnol.v41i2.37382

EL-HENDAWY, A.A., SAMRA, S.E., GIRGIS, B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 180 (2001) 209–221

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015. 496p. ISBN 978-85-268-1063-1

FIALHO, M.L., ADORNO, P.A., LIMA, J.I.C., REIS, K.P., OLIVEIRA, R.B. o uso de agrotóxicos na cultura de cana-de-açúcar e os principais riscos à saúde do trabalhador rural. **Revista Científica Integrada (RCI) UNAERP**. Volume 3 - Edição 4. 2018. ISSN 2359-4632. Disponível em: <<https://www.unaerp.br/revista-cientifica-integrada/edicoes-anteriores/volume-3-edicao-4/2986-rci-o-uso-de-agrotoxicos-na-cultura-de-cana-de-acucar-e-os-principais-riscos-a-saude-do-trabalhador-rural-06-2018/file>> Acesso em: 30/10/2020.

FREITAS, F.B.A.; CÂMARA, M.Y.F; FREIRE, M.D.F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. p. 610-618. In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química. São Paulo **Blucher Chemistry Proceedings**. Novembro de 2015, Volume 3, Número 1. ISSN 2318-4043, DOI 10.5151/chenpro-5erq-am1

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS. **Quem somos**. [2018?]. Disponível em: <<http://www.furnas.com.br/frmEMQuemSomos.aspx>> Acesso em: 22/06/2018.

GODINHO, M.S., PEREIRA, R.O., RIBEIRO, K.O., SCHIMIDT, F., OLIVEIRA, A.E., OLVEIRA, S.B. Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA). **Química Nova** 2008, 31(6), 1485-1489.

GOIÁS (Estado). Secretaria das Cidades e do Meio Ambiente do Governo de Goiás (SECIMA). **Análise da água deve dizer a causa da morte de peixes em Serra da Mesa**. Disponível em: <<http://www.secima.go.gov.br/post/ver/208151/analise-da-agua-deve-dizer-a-causa-da-morte-de-peixes-em-serra-da-mesa>>. Acesso em: 22/06/2018.

GOLVEIA, J. **Biossorção de micropoluentes em fibra de sabugo de milho e detecção analítica usando fluorescência de raio X, espectroscopia Raman e análise quimiométrica**. 2021. 86p. Tese (Inovação Farmacêutica) – Universidade Federal de Goiás – UFG, Goiânia, GO, 2021.

GOLVEIA, J; SANTIAGO, M; SILVA, L; CAMPOS, L; SCHIMIDT, F. Utilization of the Corn cob Agro-Industrial Residue as a Potential Adsorbent in the Biosorption of Bisphenol-A. **Journal of the Brazilian Chemical Society** (In press). DOI: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210038>

GUO, H., REN, Y., SUN, X., XU, Y., LI, X., ZHANG, T., Removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by a high-efficiency resin. **Applied Surface Science** 283 (2013) 660-667.

G1 GOIÁS. **Mais de 19 toneladas de peixe mortos são encontradas em lago de GO**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/goias/noticia/2016/01/mais-de-19-toneladas-de-peixe-mortos-sao-encontradas-em-lago-de-go.html>>. Acesso em: 22/06/2018.

IOANNIDOU, O.A., ZABANIOTOU, A. A., STAVROPOULOS, G. G., ISLAM, M.A., ALBANIS, T.A. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere** 80 (2010) 1328–1336.

JENKINS, R., GOULD R.W., GEDCKE, D. Quantitative x-ray spectrometry. 2<sup>nd</sup> edition. Practical Spectroscopy Series. Vol. 20. Marcel Dekker, Inc. New York. 1995. 484p. Bibliografia: p. 1-38. ISBN 0-8247-9554-7.

JENKINS, R. X-ray fluorescence spectrometry. 2<sup>nd</sup> edition. Practical Spectroscopy Series. Wiley-Interscience. 1999. 207p. Bibliografia: p. 1-15/80-121. ISBN 0-471-29942-1

JHA, M.K., NGUYEN, N.V., LEE, J., JEONG, J., YOO, J. Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120. **Journal of Hazardous Materials** 164 (2009) 948–953.

KOCAOBA, S., AKCIN, G., Removal of Chromium (III) and Cadmium (II) from aqueous solutions. **Desalination** 180 (2005) 151-156.

KHALIL, M., EL-ARYAN, Y.F., ABDEL-GALIL, E.A. Equilibrium Studies on the Removal of Cadmium Ion on Amberlite IR 120 Sorbent. **Colloid Journal**, 2015, Vol. 77, No. 6, pp. 745–753.

KIRSANOV, D., PANCHUK, V., GOYDENKO, A., KHAYDUKOVA, M., SEMENOV, V., LEGIN. A. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression. **Spectrochimica Acta Part B** (2015), Vol. 113, P. 126-131

LAAKS, J., JOCHMANN, M. A., SCHMIDT, T. C., Solvent-free microextraction techniques in gas chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** vol. 402, p 565–571, 2012.

LEE, I., KUAN, Y., CHERN, J. Equilibrium and Kinetics of heavy metal ion exchange. **Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers** 38 (2007) 71-84.

LEE, J., AN, J., KIM, J., YOON, H. Effectiveness of activated carbon disk for the analysis of iodine in water samples using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Chemosphere** 142 (2016) 72–76.

LI, X., TONG, D. ALLISON, G., JIA, C., GONG, Z., LIU, W. Adsorption of Pyrene onto the Agricultural By-Product: Corn cob. **Bull Environ. Contam. Toxicol.** (2016) 96:113–119. DOI 10.1007/s00128-015-1687-1.

MACÊDO-JÚNIOR, R. O. **Avaliação de resíduos agroindustriais (sabugo do milho) no tratamento da água produzida.** Dissertação de Mestrado para obtenção do Título em Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013. 92p.

MADEIRA, F.B., SAIDE, V.G., CASTRO, M.T.P.O., BARRA, C.M., ROCHA, S.F.L.S. LMEIDA, V.G.K., CANUTO, A.V.S., SHINAMOTO, G.G., TUBINO, M. X-ray Scattering and Chemometrics as Tools to Assist in the Identification of Gunshot Residues by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.[online]**. 2020, vol. 31, n. 12, pp. 2470-2478. Epub Dec 14, 2020. ISSN 1678-4790. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200122>



MANAHAN, S.E., Poluição da água. In: **Química Ambiental**. Tradução: Félix Nonnenmacher. Revisão técnica: Wilson de Figueiredo Jardim. Porto Alegre: Editora Bookman 9ª Edição, 2013. 912p. Bibliografia: p. 186-230. ISBN 978-85-65837-06-4.

MARGUÍ, E., VAN GRIEKEN, R., FONTÀS, C., HIDALGO, M., QUERALT, I. Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**. (2010) 45:3, 179-205, DOI: 10.1080/05704920903584198

MOROS, J., GREDILLA, A., VALLEJUELO, S.F., DIEGO, A., MADARIAGA, J. M., GARRIGUES, S., GUARDIA, M., Partial least squares X-ray fluorescence determination of trace elements in sediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal River. **Talanta** (2010), vol. 82, p.1254–1260.

MIYABARA, M.H. **Adsorção de Alguns Contaminantes Emergentes em Fibras de Sabugo de Milho e Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Espectroscopia Raman**. 2021. 149p. Dissertação (Tecnologia de Processos Sustentáveis) – Instituto Federal de Goiás – IFG, Goiânia-GO, 2021.

NAIK, B.; GHOSH, N, P. Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**. 2009, 3: 213-224.

NAKANO, K., OKUBO, K., AND TSUJI, K. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. **Powder Diffraction**. Volume 24, Special Issue 2 135–139. June 2009. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.3132596>

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A. L., VIDAL, C.B., MELO D.Q., RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2014. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). 256 p. ISBN: 978-85-7485-186-0. Disponível em: <[http://www.lat.ufc.br/livro\\_adsorcao.html](http://www.lat.ufc.br/livro_adsorcao.html)> Acesso em: 30/05/2021.

NOGUEIRA, F.S., MIMURA, A.M.S., SILVA, J.C.J., SOUZA, R.A. potencialidade de uso da resina AMBERLITE IR 120 no tratamento de resíduos químicos contendo espécies iônicas com  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{MnO}_4$ . **Eclética Química** 2014, 39, 12-21[fecha de Consulta 30 de Agosto de 2020]. ISSN: 0100-4670. Disponível em:<<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955127003>> Acesso em 30/08/2020.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 23, No.11, p. 2003 – 2010, 2012.

OLIVEIRA, M.F. WENDLING, I.J. SILVEIRA, M.C.T. **Uso e manejo de herbicidas em pastagens**. 2ª Edição. Documentos 247. Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas/MG. 2019. 15 p. ISSN 1518-4277. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1120775>> Acesso em: 30/09/2020

OLIVIERI, A. **Introduction to Multivariate Calibration a Practical Approach**. Springer. 2018. Online ISBN 978-3-319-97097-4. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-319-97097-4>> Acesso em 01/11/2020.

OLORUNDARE, A.F., MSAGATI, T.A.M, KRAUSE, R.W.N, OKONKWO, J.O., MAMBAA, B.B. Preparation and use of maize tassels activated carbon for the adsorption of phenolic compounds in environmental wastewater samples. **Environ Sci Pollut Res** (2015) 22:5780–5792. DOI 10.1007/s11356-014-3742-6

OLORUNDARE, A.F., KRAUSE, R.W.N., OKONKWO, J.O., MAMBAA, B.B. Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water. **Physics and Chemistry of the Earth** 50–52 (2012) 104–110.

ORTIZ, R.S., MARIOTTI, K.C., SCHWAB, N.V., SABIN, G. P., ROCHA, F.C., CASTRO, E.V.R., LIMBERGER, R.P., MAYORGA, P., BUENO, M.I.M.S., ROMÃO, W., Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** (2012) vol.58, pág 7–11.

PANCHUK V.; YARISHENKO I.; LEGIN A; SEMENOV, V.; KIRSANOV, D. Application of Chemometric Methods to XRF-Data – A Tutorial Review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1040, p. 19-32, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.023>>. Acesso em: 05 dez. 2019.

PEARSON, D., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTYB S., LIC, B, KOCHD, J., DEVENTERD, P.V., WETD, J., KUSIA, N. Y. Analysis of metal-laden water via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Hydrology**, Vol. 561, p. 276-277, 2018.

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial completo. In: **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos/SP: EdUFSCar, 2017. 88p. Bibliografia: p. 5–32. ISBN 978-85-7600-397-7.

PIASINI, A., STULP, S., BOSCO, S.M., ADAMI, F.S. Análise da concentração de tartrazina em alimentos consumidos por crianças e adolescentes. **Revista UNINGÁ Review**. Vol.19, n.1, pp.14-18(Jul-Set2014). ISSN online 2178-2571. Disponível em: <<http://revista.uninga.br/index.php/uningareviews/article/view/1530/1145>> Acesso em: 22/09/2020.

PUPO, M.M.S, ALMEIDA, A.R. MAIA, W. A., SOUZA, M.V.M. Seleção de catalisador heterogêneo ácido para a reação de hidrólise de óleo de soja. **16º CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise**. 2 a 6 de outubro de 2011. Campos do Jordão/SP. Disponível em: <<https://www.sigaa.ufs.br/sigaa/verProducao?idProducao=52507&key=01998e5c43af9db95841327ffd6bfc68>> Acesso em: 21/07/2020.

QUADROS, A. S.; BANDEIRA, L.; KASPER, N.; ALVES, P. L. C. A.; CONTI, L.; GIANCOTTI, P. R. F. Associações de herbicidas na dessecação pré-semeadura de soja. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.19, n. 2. 2020. ISSN (Online) 2236-1065.

Disponível em: <<https://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/705/pdf>>  
Acesso em 01/10/2020.

RODRIGUES, V.C., GOMES, T.C.F., GOULART, S.M., SANTOS, J.P.V., CASTRO, L.M. Uso de agrotóxicos na cana-de-açúcar e os riscos à saúde do trabalhador rural na região de Itumbiara-GO. **53º Congresso Brasileiro de Química**. 14 a 18 de outubro de 2013. Rio de Janeiro/RJ. ISBN: 978-85-85905-06-4. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/5/2902-16817.html>> Acesso em 30/10/2020.

ROUSSEAU, R.M. Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results. **The Rigaku Journal** Vol. 18 / No.2 / 2001

SCHIMIDT, F., BUENO. M.I.M.S., J. POPPI, R. J. Aplicação de Alguns Modelos Quimiométricos à Espectroscopia de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva. **Química Nova** 2002, 25(6A), 949-956

SCHWAB N.V., DA-COL, J.A., TERRA J., BUENO M.I.M.S. Fast Direct Determination of Titanium Dioxide in Toothpastes by X-ray Fluorescence and Multivariate Calibration. *J. Braz. Chem. Soc.*, v23, n03, p.1-19, 2012.

SENA M.M.; POPPI, R.J. **Introdução à Quimiometria: Como Explorar Grandes Conjuntos de Dados Químicos**. Minas Gerais e São Paulo: UFMG e Unicamp, 2010. Disponível em: <<http://joinqui.qui.ufmg.br/2010/download/MC15-1.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2019.

SHIMAZDU COPORATION. Analytical & Measuring Instruments Division. X-Ray Fluorescence Analysis. **XRF Application Data**. Kyoto, Japan, 1999. 31p.

SHIMAZDU COPORATION. Analytical & Measuring Instruments Division. Shimadzu Sequential Fluorescence Spectrometer. **Instruction Manual**. P/N 212-21607. Kyoto, Japan, 2000.

SILVA, E.L., GANZAROLLI, E.M., QUEIROZ, R.R.U. Determination of Aluminum Traces in Hemodialysis and Tap Water Using Standard Method's Procedure Modified and Flow Injection Ionic Exchange. **Preconcentration Analytical Letters**, 38: 2089–2101, 2005

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J. **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução da 8a. edição norte-americana. Editora Thomson, São Paulo/SP, 2006. 1124p. ISBN-10: 8522104360.

SONAWANEA, G.H. SHRIVASTAVA, V.S. Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (*Zea maize*) An agricultural solid waste. **Desalination**. 247 (2009) 430–441

STRAUCH, J.C.M., SOUZA, K.V., AJARA, C., TEIXEIRA, M.P., CARDOSO, S.C. Grandes mineradoras e a comunidade em Niquelândia (GO). **Recursos minerais & sustentabilidade territorial. Grandes minas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2011.

v.1. p. 135-162. ISBN: 978-85-61121-83-9. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1166>> Acesso em 30/10/2020.

TERRA, J. **Potencialidade da aliança da espectroscopia de raios X e quimiometria na determinação de valor energético e teores de alguns macronutrientes em amostras de farinhas para consumo humano.** 96p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP, 2009.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **EPA Method 200.7 Revision 4.4.** Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.2015. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-200.7.pdf>> Acesso em: 22/06/2020.

VAUGHAN, T., SEO, C.W., MARSHALL, W.E. Remove of selected metal ions from aqueous solutions using modified corncob. **Bioresource Technology** 78 (2001) 133-139.

VIDOTTI, E.C., ROLLEMBERG, M.C. Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 2, 230-233, 2006.

VU, T.M., TRINH, V.T., DOANC, D.P., VAND, H.T., NGUYENE, T.V., VIEGNESWARAN, S., NGOE, H.H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of the Total Environment** 579 (2017) 612–619

WU, F.C., TSENG, R.L. JUANG, R.S. (2001) Adsorption of Dyes and Phenols from Water on the Activated Carbons Prepared from Corncob Wastes, **Environmental Technology**, 22:2, 205-213, DOI:10.1080/09593332208618296.

YANG, X.; ZHANG, H.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, Y. C.; DONG, A.J.; ZHAO, H.T.; SUN, C.H.; CUI, J. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS, **Food Chemistry**, Vol. 127, p 855–886, 2011.

ZAMBELLO, F.R. **Análise Multielementar Quantitativa de Solos e Sedimentos por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.** 2001. 53p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP, 2001.

ZHONG, Y., ZHANG, F., LI, W., LI, M., SUN, B., ZHANG, Y., YU, D., LIU, J. A new application of X- ray scattering using principal component analysis – classification and identification of liquid precursor chemicals, **X-Ray Spectrometry**, vol. 42, p. 45-51, 2012.

ZHOU, Y., ZHANG, L., CHENG, ZHENJUN. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids** 212 (2015) 739–762.