



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA



JORDANA DE ASSIS NUNES OLIVEIRA

**MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA UTILIZANDO
HEMATITA COMO ADSORVENTE PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO EM
ETANOL COMBUSTÍVEL**

CATALÃO – GO

2019

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

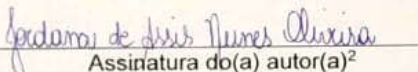
Nome completo do autor: Jordana de Assis Nunes Oliveira.

Título do trabalho: Micro extração em fase sólida dispersiva utilizando hematita como adsorvente para determinação de cromo em etanol combustível.

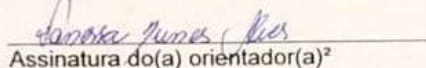
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 09 / 04 / 2019

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

JORDANA DE ASSIS NUNES OLIVEIRA

**MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA UTILIZANDO
HEMATITA COMO ADSORVENTE PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO EM
ETANOL COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, como exigência parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Nunes Alves.

CATALÃO – GO

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Oliveira, Jordana de Assis Nunes

Micro extração em fase sólida dispersiva utilizando hematita como adsorvente para determinação de cromo em etanol combustível [manuscrito] / Jordana de Assis Nunes Oliveira. - 2019.

89 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2019.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Hematita. 2. Cromo. 3. Etanol. 4. DmSPE. 5. FAAS. I. Alves, Vanessa Nunes, orient. II. Título.

CDU 543

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidato(a): **Jordana de Assis Nunes Oliveira**

Aos 21/02/2019 às 08:30 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Micro extração em fase sólida dispersiva utilizando hematita como adsorvente para determinação de cromo em etanol combustível”** apresentada pelo candidato(a): **Jordana de Assis Nunes Oliveira**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley	Titular	UEL - Londrina

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

A discente deve realizar as correções sugeridas pela banca.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Vanessa Nunes Alves
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Silvia de Sousa Freitas
Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas

César Ricardo Teixeira Tarley
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

João Pedro Rocha de Carvalho
Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
Assistente em Administração

() Não houve alteração no título.

() Houve. O novo título passa a ser:

*A meus pais, Wlamir e Adriana.
Minhas irmãs, Laura e Nathália.
Meu esposo Allan.
Por toda confiança, incentivo
e por me ensinar como é ser/ter uma família.*

AGRADECIMENTO

A Deus, por Sua imensa proteção e por aumentar minha fé nos momentos de dificuldade.

Aos meus lindos pais, Wlamir e Adriana que pouco entendem dessa jornada que estou seguindo, mas que muito me incentivam, me apoiam e dão forças. Obrigada por tudo. Vocês são meus heróis.

A minha família, Allan, Nathália, Laura, Márcio, Gustavo, Diogo e Dayane. Por estarem sempre comigo, incentivando e apoiando.

Um agradecimento especial a minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Nunes Alves, não somente pela dedicação em minha orientação, mas pela amizade e confiança que depositou em mim durante todos esses anos trabalhando juntas. Agradeço por me fazer crescer academicamente e por fazer com que eu acredite mais em mim. Se hoje eu estou aqui é graças a você e se eu seguir essa carreira e tiver vitórias, te dedicarei elas, pois você é meu maior exemplo.

Aos grupos de pesquisas do LAPAM e do LOFN, por partilharem seus conhecimentos, além das boas conversas.

Agradeço especialmente o Prof. Dr. Alberth pelas grandes contribuições na escrita dos resultados deste trabalho.

Aos amigos Alêssa, Amanda, Deborah, Jussara, Kamila, Marcos, Marina, Maylura, Murillo, Raphael Lucas, Sandra, Thiago e Weber pelas grandes contribuições no desenvolvimento desse trabalho.

As universidades UFU, UFG/RC, UFG/Goiânia e UFSCar pelas contribuições nas análises realizadas.

Aos órgãos de fomento, FAPEG, CAPES e CNPq, em especial a CAPES, pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Quem dá brilho no olhar,
é a vida que a gente optou por levar”*

Lya Luft

RESUMO

A micro extração em fase sólida dispersiva é um tipo de extração em fase sólida que possui uma série de aplicações analíticas. Assim, neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um método de micro extração em fase sólida dispersiva utilizando nanopartículas de hematita como adsorvente para determinação de íons Cr(III) em amostras de etanol combustível, com detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama. A hematita foi sintetizada pelo método sol-gel e caracterizada por Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia de Energia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Magnetização e determinação do Potencial Zeta. O material sintetizado apresentou estrutura cristalina e fase única no difratograma de raios X, sendo condizente com a ficha cristalográfica comparada. As microscopias mostraram nanopartículas com morfologia de *nano-ginger*, apresentando crescimento em rede ramificada, com crescimento em diferentes planos. Através do potencial zeta, foi determinado o pH no ponto de carga zero do material em 4,49. Os parâmetros que influenciam na extração do íon Cr(III) foram selecionados e otimizados. O pH da solução foi otimizado pelo método univariado, sendo obtidas as melhores extrações para uma solução contendo o íon cromo na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 9. As demais variáveis foram otimizadas pelo método multivariado. Inicialmente um planejamento fatorial 2^4 foi utilizado para avaliar as variáveis: massa do adsorvente, tempo de adsorção e dessorção e concentração do eluente (HNO_3). A massa do adsorvente não foi considerada significativa e, portanto, fixada em 3,0 mg. As demais variáveis foram consideradas significativas, e otimizadas através de um planejamento composto central, sendo seus melhores valores otimizados em 112,2 s, 81,5 s e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para tempo de adsorção, tempo de dessorção e concentração do eluente, respectivamente. O estudo cinético revelou que a adsorção obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. A capacidade máxima de adsorção foi obtida pela construção de isothermas de adsorção, sendo encontrado um valor de $38,27 \text{ mg g}^{-1}$. O desempenho analítico foi avaliado por meio dos parâmetros, limite de detecção, limite de quantificação, precisão intra-dia e fator de pré-concentração e os valores encontrados foram de $0,39 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1,30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0,06 % e 50, respectivamente, sendo a faixa linear do método de 1,5 a $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão do método foi avaliada a partir de análises de material de referência certificado de água (APS-1071), além dos testes de recuperação em amostras de etanol combustível, com valores de recuperação na faixa de 80-120%.

Palavras-chave: hematita, cromo, etanol, DmSPE, FAAS.

ABSTRACT

Dispersive Solid Phase microextraction is a type of solid phase extraction that has a series of analytical applications. Thus, this paper presents the development of a dispersive solid phase microextraction method using hematite nanoparticles as adsorbent for determination of Cr(III) ions in ethanol fuel samples, with detection by Atomic absorption spectrometry with flame atomization. The hematite was synthesized by the Sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence energy spectroscopy, scanning electron microscopy with field emission source, transmission electron microscopy, magnetization and determination of Zeta potential. The synthesized material presented a crystalline structure and a single phase in the X-ray diffractogram, being consistent with the comparative crystallographic form. Microscopy showed nanoparticles with nano-geringer morphology, showing growth in a branched network, with growth in different planes. Through Zeta potential, the pH in the zero point was determined and for the material is 4.49. The parameters that influence the extraction of the Cr(III) ion were selected and optimized. The pH of the solution was optimized by the univariate method, and the best extractions were obtained for a solution containing the chromium ion at the concentration of $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ at pH 9. The other variables were optimized by the multivariate method. Initially, a factorial design 2^4 was used to evaluate the variables: adsorbent mass, adsorption time, desorption time and eluent concentration (HNO_3). The adsorbent mass was not considered significant and therefore fixed at 3.0 mg. The other variables were considered significant, and optimized through a central composite planning, and their best values were optimized in 112.2 s, 81.5 s and 1.0 mol L^{-1} for adsorption time, desorption time and eluent concentration, respectively. The kinetic study revealed that adsorption obeys a kinetics of Pseudo-pimeira order. The maximum adsorption capacity was obtained by the construction of adsorption isotherms, and a value of 38.27 mg g^{-1} was found. The analytical performance was evaluated by means of the parameters, limit of detection, limit of quantification, intra-day precision and pre-concentration factor and the values found were $0.39 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1.30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0.06% and 50, respectively, the linear range of the method was 1.5 to $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. The accuracy of the method was evaluated from the analysis of Water certified reference material (APS-1071), in addition to the recovery tests in ethanol fuel samples, with recovery values in the range of 80-120%.

Key words: hematite, chromium, ethanol, DmSPE, FAAS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos desenvolvidos para determinação de metais em matriz de etanol combustível, utilizando diferentes técnicas analíticas de detecção.....	20
Tabela 2 - Trabalhos encontrados na literatura, para adsorção de metais usando a hematita como adsorvente.....	27
Tabela 3 - Matriz do planejamento 2^4 em termos das variáveis escalonadas e seus dados experimentais.	35
Tabela 4 - Dados experimentais para o planejamento composto central para 3 variáveis.....	37
Tabela 5 - Concentração de Cr(III) em relação à concentração dos interferentes.....	39
Tabela 6 - Valores ótimos para as variáveis do sistema de extração.....	61
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr(III) utilizando hematita como adsorvente.	64
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção.....	70
Tabela 9 - Comparação da capacidade máxima de adsorção de íons cromo para outros adsorventes.....	71
Tabela 10 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados (n=3).	73
Tabela 11 - Parâmetros analíticos obtidos para extração de íons cromo.	76
Tabela 12 - Testes de recuperação de cromo em amostras de etanol combustível.....	78
Tabela 13 - Concentração dos elementos presentes na amostra de material certificado de água de rio APS-1071.....	78
Tabela 14 - Análise do material certificado.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Técnicas de micro extração mais utilizadas, baseadas em adsorventes sólidos.....	23
Figura 2 - Ilustração esquemática do procedimento de DmSPE.	24
Figura 3 - Estrutura cristalina da hematita.	25
Figura 4 - Esquema do processo DmSPE em seringa assistida por ultrassom.....	32
Figura 5 - Pontos experimentais para o planejamento composto central 2^3 . Em que, (●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central.....	36
Figura 6 - Difratograma de raios X da hematita.....	42
Figura 7 - Espectro de IV da hematita.	43
Figura 8 - Análise semiquantitativa por EDX para a amostra de hematita sintetizada.	44
Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV-FEG da amostra de hematita.	46
Figura 10 - Micrografias obtidas por MET da amostra de hematita.....	49
Figura 11 - Magnetização da hematita.....	51
Figura 12 - Estudo do potencial zeta em função da variação do pH (n=3).....	53
Figura 13 - Avaliação da extração de cromo pela hematita em função da variação do pH (n=3).	54
Figura 14 - Distribuição das espécies de cromo em função do pH.	55
Figura 15 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.....	57
Figura 16 - Gráfico de Pareto obtido através da análise dos resultados do planejamento fatorial 2^4	58
Figura 17 - Superfícies de resposta obtidas em função do sinal analítico para o planejamento de composto central realizado.....	60
Figura 18 - Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami, para adsorção de íons Cr(III) utilizando a hematita como adsorvente (n=3).....	63
Figura 19 - Isotermas de adsorção.	65
Figura 20 - Sistema de classificação das isotermas.....	66
Figura 21 - Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.....	69
Figura 22 - Estabilidade da hematita em relação a ciclos de adsorção/dessorção.....	75

LISTA DE ABREVEATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
DmSPE	Micro Extração em Fase Sólida Dispersiva
DRX	Difração de Raios X
DPR	Desvio Padrão Relativo
EDX	Energia de Fluorescência de Raios X
EDXRF	Espectrometria de Energia de Fluorescência de Raios X
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama
F_{PC}	Fator de Pré-concentração
HR-CS ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução com Atomização Eletrotérmica
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
IV	Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEPS	Micro Extração em Seringa Embalada
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
pH_{pcz}	pH no ponto de carga zero
PROÁLCOOL	Programa Brasileiro de Álcool
SBSE	Extração Sortiva em Barra de Agitação
SPE	Extração em Fase Sólida
SPME	Micro Extração em Fase Sólida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Etanol combustível	18
2.2	Cromo	20
2.3	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama	21
2.4	Micro extração em fase sólida dispersiva (DmSPE)	22
2.5	Hematita	25
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivo Geral	28
3.2	Objetivos Específicos	28
4	PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1	Padrões, reagentes e soluções	28
4.2	Materiais e amostras	28
4.3	Preparo e caracterização do material adsorvente	29
4.3.1	Síntese da hematita (Fe_2O_3)	29
4.3.2	Difração de raios X (DRX).....	29
4.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	30
4.3.4	Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)	30
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	30
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
4.3.7	Magnetização	31
4.3.8	Potencial Zeta.....	31
4.4	Estudos de extração	31
4.4.1	DmSPE em seringa assistida por ultrassom.....	31
4.4.2	Avaliação do efeito do pH na extração de íons cromo	33
4.4.3	Cinética de adsorção	33
4.4.4	Isoterma de adsorção	33
4.4.5	Otimização do sistema de DmSPE.....	34
4.5	Avaliação do desempenho analítico	38
4.5.1	Seletividade.....	38
4.5.2	Estabilidade do sistema de DmSPE.....	39

4.5.3	Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC}) e eficiência de concentração (EC).....	40
4.5.4	Exatidão	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Caracterização do material adsorvente.....	41
5.1.1	Difração de raios X (DRX)	41
5.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	43
5.1.3	Energia de fluorescência de raios X (EDX).....	44
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	45
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
5.1.6	Magnetismo.....	50
5.1.7	Potencial Zeta.....	52
5.2	Estudos de extração.....	54
5.2.1	Avaliação do efeito do pH na extração de cromo	54
5.2.2	Avaliação do efeito das variáveis que influenciam a extração de cromo	56
5.3	Cinética de adsorção	61
5.4	Isoterma de adsorção	65
5.5	Validação do método proposto	71
5.5.1	Seletividade.....	71
5.5.2	Estabilidade.....	74
5.5.3	Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC}) e eficiência de concentração (EC).....	75
5.5.4	Exatidão	77
6	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

O etanol (C_2H_6O), álcool etílico ou simplesmente álcool, é um composto leve, que se mistura facilmente com a água e outros líquidos polares, devido à presença do grupamento OH (hidroxila) em sua composição (FELTRE, 2004).

Por isso, é considerado uma substância orgânica de fácil obtenção, sendo obtido através da fermentação de açúcares, o que faz do mesmo um combustível alternativo e renovável. Em seu estado puro, o etanol é altamente tóxico e inflamável, podendo entrar em combustão quando submetido a uma fonte de calor, a partir de $13^{\circ}C$ (PROÁLCOOL, 2018; NOVACANA, 2018a).

No Brasil, a produção de etanol teve seu início com o Proálcool – Programa Nacional do Álcool. Este programa foi criado pelo Governo Federal em 14 de novembro 1975, após uma crise do petróleo nos anos 1970, a fim de substituir a gasolina pura e estimular a produção do álcool através da cana-de-açúcar (PROÁLCOOL, 2018).

O programa foi bem sucedido no que diz respeito à substituição dos derivados de petróleo, sendo que entre os anos de 1975 a 2000, foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos movidos a álcool hidratado no Brasil. Em consequência, foi possível substituir por uma fração de álcool anidro (entre 1,1% a 25%), a quantidade de gasolina pura consumida por uma frota de 10 milhões de automóveis (PROÁLCOOL, 2018).

Nesse período foram evitadas emissões da ordem de 110 milhões de toneladas de carbono contidos no gás carbônico (CO_2), uma vez que a gasolina libera mais CO_2 em sua combustão que o etanol. Além disso, cerca de 550 milhões de barris de petróleo deixaram de ser importados, proporcionando uma economia de 11,5 bilhões de dólares (PROÁLCOOL, 2018).

Sendo assim, o etanol exerce um importante papel na estratégia energética para o desenvolvimento do Brasil, despertando um grande interesse de diversos países (PROÁLCOOL, 2018).

Contudo, para que o etanol brasileiro possa ser comercializado nos demais países, o Brasil deve garantir sua qualidade, uma vez que dentre os principais constituintes do combustível, podem ocorrer diversos tipos de contaminações, por íons metálicos e ânions inorgânicos (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Essas espécies podem ser incorporadas na matriz do etanol combustível durante a etapa de cultivo da cana-de-açúcar, em que a planta absorve as substâncias presentes no solo, ou durante o transporte e estocagem (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Uma das principais fontes de contaminação por íons metálicos são os tanques de armazenamento, existentes nas refinarias e em postos de abastecimento, que podem contaminar o produto, modificando suas características originais, devido aos fenômenos de oxidação dos contêineres (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Assim, neste tipo de amostra podem ser encontrados diversos íons metálicos como cádmio, chumbo, zinco e cobre dentre outros, além das espécies aniônicas como cloreto e sulfato, que juntamente com as espécies metálicas, podem formar sais insolúveis no etanol (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

O cromo, assim como os demais íons metálicos, mesmo em baixos níveis de concentração, pode influenciar no desempenho do motor (BERGAMINI et al., 2006), aumentar as propriedades corrosivas do combustível em questão, além de aumentar a emissão de poluentes e conseqüentemente a poluição do meio ambiente (OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

Para a determinação de íons metálicos em geral, as técnicas espectroscópicas têm sido amplamente utilizadas, por apresentarem alta seletividade e sensibilidade. Porém, em alguns casos existe a necessidade do preparo da amostra a ser analisada. Sendo que, dentre os procedimentos de preparo de amostras, estão incluídas as etapas de solubilização, extração, pré-concentração e isolamento dos compostos de interesse (TABRIZI, 2007).

A etapa de extração do elemento de interesse é designada uma das mais importantes no decorrer de todo o procedimento. Dessa forma, o desenvolvimento de metodologias de separação de analitos vem sendo proposto através das técnicas clássicas de extração, como a extração por ponto nuvem, extração em fase sólida e extração líquido-líquido (CARASEK et al., 2002; LUIZ; MACIEL; LANÇAS, 2015).

A técnica de extração em fase sólida tem sido uma alternativa popularmente utilizada por pesquisadores no desenvolvimento de metodologias analíticas, devido a sua simplicidade e economia em termos de consumo de solvente e tempo. Nesse caso, pesquisadores buscam por técnicas que respeitem cada vez mais o meio ambiente, se enquadrando nesse contexto, as técnicas miniaturizadas (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Dentro das técnicas miniaturizadas, a micro extração em fase sólida dispersiva (DmSPE) foi proposta como um procedimento bastante eficiente (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

A DmSPE é utilizada no preparo da amostra, sendo o sorvente sólido (em uma escala de μg) disperso na solução a ser analisada. Após decantar o sorvente, a amostra contendo o analito é retirada do tubo e é adicionado um solvente apropriado para eluir os analitos de

interesse do sorvente sólido. Após dessorção dos analitos adsorvidos, o solvente é então coletado e levado para análise (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

A principal característica da técnica é apresentar baixo tempo de preparo da amostra, isso porque a interação entre analito e sorvente é praticamente imediata (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

As vantagens da técnica DmSPE estão diretamente relacionadas com a escolha adequada do sorvente. Os adsorventes sólidos utilizados no desenvolver da técnica devem atender diversos requisitos, como alta capacidade adsortiva e grande área superficial, com a finalidade de garantir que o processo de sorção e eluição seja rápido e quantitativo.

Levando em consideração todos esses requisitos, as nanopartículas inorgânicas têm sido aplicadas com êxito em sistemas de extração para a análise de diferentes grupos de compostos (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Assim, DmSPE quando aplicada em combinação com as técnicas de detecção e utilizando adsorventes adequados, apresenta como principais vantagens, boa recuperação, velocidade na análise e simplicidade, tornando-se bastante atraente no que diz respeito a métodos de separação e pré-concentração para diferentes tipos de analitos e matrizes (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Nesse sentido, neste trabalho é proposto o desenvolvimento de uma metodologia de micro extração em fase sólida por ultrassom utilizando nanopartículas de hematita como adsorvente para determinação de íons cromo em amostras de etanol combustível.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Etanol combustível

O etanol obtido através da fermentação da cana-de-açúcar é conhecido como etanol de primeira geração, sendo um combustível com capacidade para atender a demanda mundial por combustíveis renováveis e de baixo poder poluente, uma vez que suas emissões gasosas são 60% menores quando comparadas às emissões da queima da gasolina, além do fato de que o CO₂ emitido é reabsorvido pela própria cana-de-açúcar (SANTOS et al., 2012).

No Brasil, a produtividade média de geração de etanol por hectare de cana, por exemplo, é de 7500 litros, enquanto a mesma área de milho, principal matéria prima para produção de etanol por fermentação nos Estados Unidos, produz 3000 litros de combustível (NOVACANA, 2018b).

Inicialmente, o etanol foi utilizado como um aditivo na gasolina capaz de aumentar sua octanagem – a capacidade de resistência do combustível ao aumento da pressão e temperatura

– substituindo os compostos organometálicos contendo chumbo. Depois, o etanol passou a ser utilizado também, em sua forma hidratada, como um novo combustível automotivo, com grandes vantagens ambientais e econômicas (BERGAMINI et al., 2006).

Diante disso, o etanol apresenta-se como um combustível limpo, renovável, e que pode contribuir de maneira significativa para a autonomia energética do Brasil. Uma vez que, características atrativas do etanol brasileiro têm despertado o interesse de diversos países, como Alemanha, Estados Unidos e Japão (ALVES, 2010).

Apesar de ser menos poluente do que os derivados do petróleo, o etanol combustível pode apresentar diversos contaminantes, os quais podem exercer efeitos prejudiciais tanto aos motores dos veículos, quanto ao meio ambiente (BERGAMINI et al., 2006). Dessa forma, o etanol pode apresentar corrosividade apreciável, dependendo das impurezas presentes e do teor de água (OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

Dentre os tipos de contaminantes/impurezas possivelmente encontrados no etanol combustível, estão os íons metálicos, que mesmo estando presentes em concentrações extremamente baixas, trazem prejuízos aos consumidores e ao meio ambiente (BERGAMINI et al., 2006).

A presença de íons metálicos no etanol, pode fazer com que seu poder corrosivo aumente, acelerando o processo de corrosão dos componentes metálicos do motor, ou até mesmo ocasionando a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível (BERGAMINI et al., 2006).

Uma das principais fontes de contaminação do etanol combustível por íons metálicos, vem dos processos corrosivos sofridos pelas colunas de destilação durante a produção do mesmo, reservatórios das destilarias e dos tanques dos postos de combustível (BERGAMINI et al., 2006).

Dentro deste contexto, pesquisadores buscam desenvolver métodos analíticos simples e práticos, que sejam facilmente adaptados as técnicas de detecção de metais. A Tabela 1 mostra alguns trabalhos relatados na literatura para determinação de metais em matrizes de etanol combustível.

Tabela 1 - Trabalhos desenvolvidos para determinação de metais em matriz de etanol combustível, utilizando diferentes técnicas analíticas de detecção.

Trabalho	Técnica de detecção	Referência
Determinação de Pb, Cu, Fe	HR-CS ET AAS	ALMEIDA; SOUZA; TEIXEIRA, 2018
Determinação de Cd, Pb, Cu, V, Cr e Mn	EDXRF	MEIRA et al., 2018
Determinação de Cd	FAAS	ALVES et al., 2010
Determinação de As, Cu, Fe, Pb, Sb e Sn	AAS	SAINT'PIERRE; AUCÉLIO; CURTIUS, 2003
Determinação de Cd	FAAS	BIANCHIN et al., 2009
Determinação de Cu, Pb, Cd, Ni Co e Zn	Voltametria	NASCIMENTO et al., 2014
Determinação de Cu, Fe, Ni e Zn	EDXRF	TEIXEIRA; SANTOS; NUNES, 2012

Fonte: Própria autora.

Sendo assim, visando o interesse de vários países pelo etanol brasileiro, é importante buscar por métodos/estratégias e técnicas analíticas de detecção de metais que sejam de fácil acesso, simples manuseio e com um custo relativamente baixo, que garantam a qualidade do produto, para que o mesmo possa ser exportado, livre de contaminantes.

2.2 Cromo

A contaminação do etanol combustível pelos íons metálicos é capaz de alterar as características originais do composto e pode acontecer por diferentes caminhos, sendo a principal fonte as ligas metálicas presentes na composição dos tanques de armazenamento ou estocagem (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

O cromo, assim como os demais íons metálicos, pode provocar a sua deposição nos componentes metálicos dos veículos e causar entupimentos nos sistemas de alimentação, diminuindo seu tempo de vida útil. Além disso, durante o processo de combustão do etanol, os íons metálicos podem ser lançados na atmosfera, causando danos ao meio ambiente e a saúde pública (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Em contato com o organismo humano, o cromo pode ser bastante agressivo, provocando sérios problemas de saúde como dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Nesse sentido, sabendo que o cromo pode ser encontrado em concentrações traço no etanol combustível e pensando nos possíveis danos que ele pode causar na estrutura do automóvel, na saúde do ser humano e no meio ambiente, os pesquisadores buscam por técnicas analíticas sensíveis, que ofereçam bons limites de quantificação. Meira e colaboradores (2018) usaram a técnica de EDXRF para determinação de cromo em etanol combustível e conseguiram um limite de quantificação de $36 \mu\text{g L}^{-1}$.

Porém, são poucos os trabalhos encontrados na literatura que fazem a determinação de cromo em etanol combustível. Existindo a necessidade de encontrar técnicas sensíveis, rápidas e de baixo custo que possam ser utilizadas na determinação de íons cromo em matriz de etanol combustível.

2.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama

Dentre as técnicas disponíveis para a determinação de íons metálicos nos mais diversos tipos de amostras, os métodos espectrométricos são os mais utilizados. Sendo que, existem três tipos de técnicas para esse método: a espectrometria óptica, a espectrometria de massas e a espectrometria de raios X. A espectrometria óptica é dividida em espectrometria óptica de absorção, emissão e fluorescência (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectrometria de absorção atômica (AAS – do inglês: Atomic Absorption Spectrometry), é a técnica mais utilizada para determinação de elementos individuais em amostras analíticas há aproximadamente meio século (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Nestas técnicas, existem diversas formas de atomizar a amostra. A diferença entre os atomizadores é o que as classifica. Quando se tem uma atomização por chama, a técnica é classificada como espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS – do inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Em um atomizador por chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, e levada à chama, onde ocorre a atomização (etapa crítica na espectrometria por chama, devido aos vários processos que ocorrem na mesma). Dessa forma, o analito percorre alguns passos até ser analisado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Primeiramente, ocorre a dessolvatação, em que todo o solvente contido na amostra evapora, formando um aerossol molecular de partículas sólidas finamente divididas. Então, o aerossol é volatilizado para formar moléculas gasosas. Essas moléculas se dissociam,

formando um gás atômico. Alguns átomos desse gás se ionizam, formando cátions e elétrons (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A FAAS é principalmente utilizada visando uma análise rápida, simples, de baixo custo e com alta disponibilidade. Porém, devido a sua limitação em relação a sensibilidade na análise de analitos em pequenas concentrações, faz-se necessário o seu uso em combinação com técnicas de extração e/ou pré-concentração.

Para realização destes procedimentos, a extração em fase sólida (SPE – do inglês: Solid Phase Extraction) tornou-se uma das técnicas mais frequentemente estudadas, por ser altamente eficaz (KRAWCZYK; STANISZ, 2016), melhorar o processo de automação e reprodutibilidade (ASGHARINEZHAD et al., 2014), além de contribuir para o desenvolvimento da química analítica verde (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

A Química Analítica Verde é focada no desenvolvimento de instrumentação e metodologias que diminuam o impacto das análises químicas no meio ambiente (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Assim, uma metodologia “verde” de preparo de amostras deve seguir alguns passos, como: reduzir as quantidades de solvente ou recuperar e reutilizar os mesmos, reduzir as escalas das operações analíticas e estimular o uso de instrumentos miniaturizados (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Além disso, o uso de temperatura e pressão elevada, radiação ultravioleta, microondas ou energia por ultrassom (ARMENTA; GARRIGUES; GUARDIA, 2008) também são características favoráveis a essas técnicas.

Nos últimos anos, diversos pesquisadores focaram suas pesquisas no desenvolvimento de técnicas miniaturizadas de preparo de amostras chamados de métodos de micro extração. Nestes métodos uma pequena quantidade de meio extrator é disperso em um elevado volume de amostra contendo o analito (KHEZELI; DANESHFAR, 2017).

Nesse contexto, as técnicas de extração em fase sólida miniaturizadas se destacam por cumprirem os requisitos da química analítica verde. A DmSPE é um exemplo de procedimento de micro extração. Trata-se de uma técnica recente, aplicada para diferentes tipos de analitos e matrizes, que apresenta boa recuperação, velocidade na análise e simplicidade (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

2.4 Micro extração em fase sólida dispersiva (DmSPE)

Através da técnica de SPE tradicional, Arthur e Pawliszyn criaram a primeira técnica de micro extração em 1990, que ficou conhecida como micro extração em fase sólida (SPME),

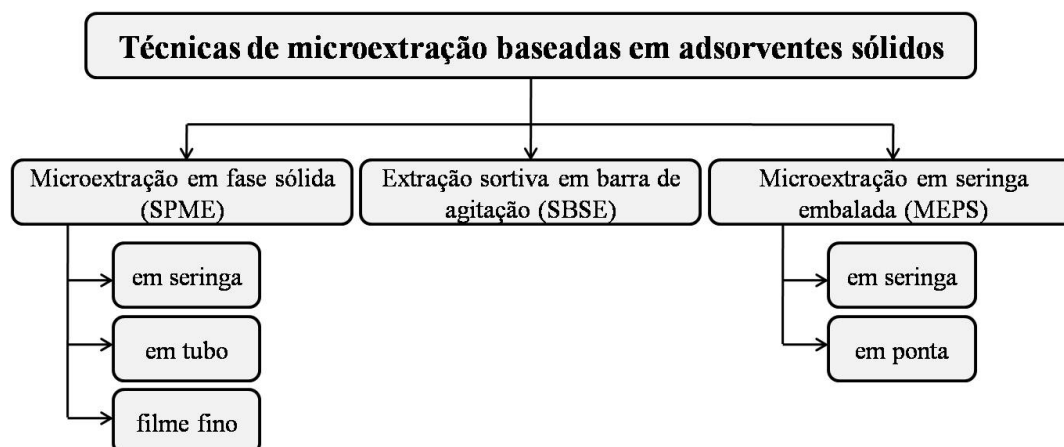
essa técnica se tornou a mais utilizada, devido as suas grandes vantagens em relação às técnicas mais antigas (WERNER et al., 2018).

Essas técnicas ganharam um grande reconhecimento entre os cientistas analíticos, pela possibilidade de se unirem com técnicas instrumentais de cromatografia, ou seja, a determinação final do analito era normalmente feita utilizando detecção por diversas técnicas cromatográficas (WERNER et al., 2018).

No entanto, com o passar do tempo, a utilização das técnicas miniaturizadas para determinação de analitos inorgânicos, vem ganhando espaço. Lotfi (2017) e colaboradores determinaram Pb, Cd e Cr por DmSPE usando AAS como detecção.

Depois da primeira técnica de micro extração, outras técnicas miniaturizadas baseadas em adsorventes sólidos foram desenvolvidas. A Figura 1 mostra as técnicas atualmente utilizadas.

Figura 1 - Técnicas de micro extração mais utilizadas, baseadas em adsorventes sólidos.



Fonte: Adaptado de WERNER et al., 2018.

A DmSPE é uma ramificação da SPME, que apresenta vantagens como curto tempo de execução, consumo reduzido de solvente, sendo uma técnica simples, econômica e de fácil execução. Além disso, a maioria dos adsorventes sólidos utilizados nessas técnicas pode ser aplicado repetidamente, resultando em baixa geração de resíduos e baixo custo de análise (ASGHARINEZHAD et al., 2014; WERNER et al., 2018).

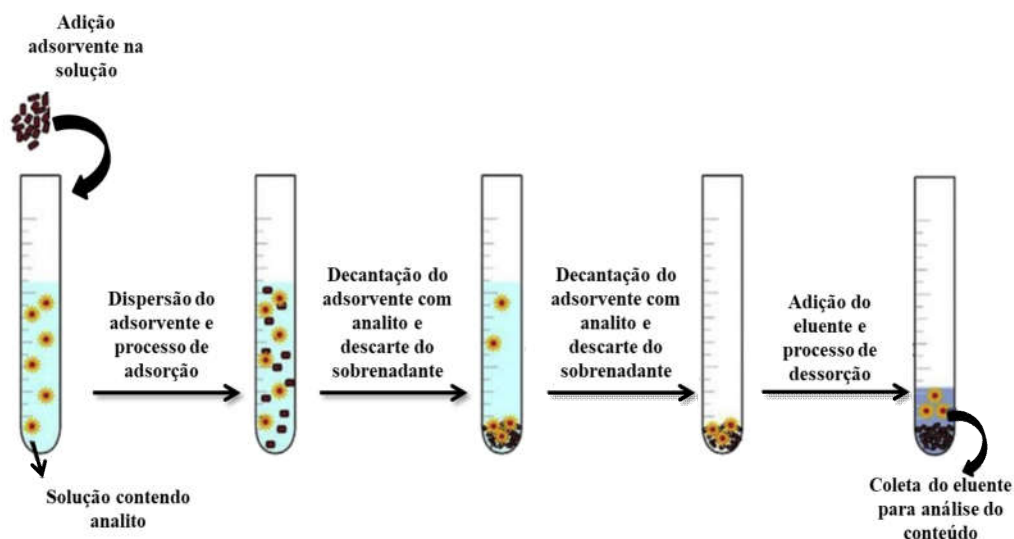
A técnica foi proposta como um procedimento eficiente para aumentar a seletividade dos procedimentos analíticos existentes. O adsorvente, na faixa de mg, é disperso na solução que está sendo analisada (KOCOT et al., 2013).

A dispersão do extrator na solução contendo o analito de interesse promove a interação imediata e uniforme entre todos os analitos alvo e o adsorvente, encurtando o tempo de

preparação da amostra. Após a adsorção dos analitos pelo adsorvente, é feita a eluição destes, seguida da análise por técnicas espectroscópicas adequadas (KOCOT et al., 2013; SHIRKHANLOO et al., 2016).

A Figura 2 mostra um esquema representativo das etapas gerais dos procedimentos de DmSPE.

Figura 2 - Ilustração esquemática do procedimento de DmSPE.



Fonte: Adaptado de KHEZELI; DANESHFAR, 2017.

O sistema original proposto para a DmSPE representado na Figura 2, foi melhorado por alguns pesquisadores, recebendo uma adaptação simples, com seringa convencional de plástico e submetida a radiação, que facilitam o processo de extração, separação e eluição (LOTFI; MOUSAVI; SAJJADI, 2017).

A técnica assistida por energias auxiliares, como a de um ultrassom, favorece a cinética do processo de transferência de massa dos analitos alvo para a fase sólida, o que aumenta a eficiência de extração em pequenas quantidades de tempo (SHIRKHANLOO et al., 2015).

Tanto na SPE quanto na DmSPE a escolha do material adsorvente utilizado no procedimento de extração é um fator crítico para a eficiência do processo. Entretanto, a aplicação prática de nanomateriais nas técnicas de SPE tem algumas dificuldades relacionadas principalmente à elevada pressão causada nas colunas devido ao pequeno tamanho das partículas empacotadas (ASGHARINEZHAD et al., 2014).

O mesmo não é observado na DmSPE, em que o uso de nanomateriais aumenta consideravelmente a eficiência da extração devido à elevada área superficial e alta dispersão em amostras líquidas (ASGHARINEZHAD et al., 2014).

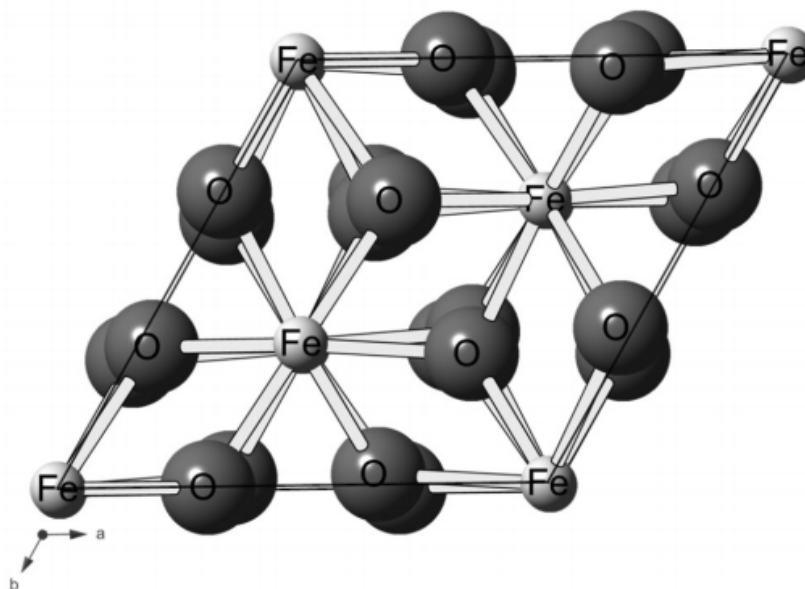
2.5 Hematita

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo cerca de 35% da massa total do planeta, sendo que sua maior parte se encontra combinada com elementos como o oxigênio, o enxofre ou o silício. Quase todo o ferro da crosta terrestre, está presente na forma de Fe^{2+} , que é rapidamente oxidado a Fe^{3+} (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), comumente conhecido como hematita, é um dos principais minerais de ocorrência natural existente e o mais antigo conhecido pelo homem. Seu nome vem do grego *haima* = sangue, devido à cor ocre (cor do traço), característica do pó do mineral (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A estrutura da hematita (Figura 3) consiste em lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando os octaedros (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Figura 3 - Estrutura cristalina da hematita.



Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013.

A hematita apresenta diversas propriedades, o que a torna muito importante do ponto de vista científico e tecnológico. Podendo ser aplicada em diversos campos, destacando os processos de adsorção e catálise (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Essas nanopartículas de óxido de ferro tem atraído atenção considerável de pesquisadores por possuírem capacidade na adsorção de íons metálicos (TOMASZEWSKA et al., 2016), uma vez que se trata de materiais eficientes e de baixo custo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O óxido pode ser facilmente encontrado na natureza, ou obtido através de processos de síntese inorgânica. Existem diversos tipos de síntese de óxidos de ferro como, por exemplo, o processo sonoquímico, a coprecipitação, o aerossol, a combustão, a microemulsão e o método sol-gel (SILVA, 2015).

Os óxidos de ferro, especialmente nas formas micro/nanoestruturadas, são bons candidatos a materiais adsorventes para adsorção de íons metálicos em diferentes matrizes, por possuírem propriedades estruturais vantajosas, como grande área superficial e alta reatividade, além de serem de fácil obtenção e ambientalmente amigáveis (HAFEZ; YOUSEF, 2012; AL-SAAD et al., 2012).

A literatura relata vários trabalhos, que são apresentados na Tabela 2, em que a hematita é utilizada como adsorvente na adsorção de diferentes íons metálicos.

Tabela 2 - Trabalhos encontrados na literatura, para adsorção de metais usando a hematita como adsorvente.

Trabalho	Referência
Adsorção de As(V) em solução aquosa	DAI et al., 2016
Adsorção de As(III) em solução aquosa	YANG et al., 2017
Adsorção competitiva de As(V) em solução aquosa	YANG; LIU; SONG, 2015
Adsorção de Cd(II) em solução aquosa	DAVIS; BHATNAGAR, 1995
Adsorção de Pb(II) e Cd(II) em solução aquosa	HE et al., 2011
Adsorção e dessorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em solução aquosa	GROVER et al., 2012
Remoção de Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) de solução aquosa	HAFEZ; YOUSEF, 2012
Remoção de Cu(II) e Zn(II) de solução aquosa	ALEXANDRA; IVETA; ZUZANA, 2015
Adsorção de Al(III), As(III), Cd(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa	AL-SAAD et al., 2012
Adsorção de Cr(VI) em solução aquosa	ADEGOKE et al., 2013
Adsorção de Se(IV) em solução aquosa usando hematite magneticamente modificada	MA et al., 2018

Fonte: Própria autora.

Assim, esse trabalho busca utilizar as vantagens das nanopartículas de hematita no desenvolvimento de uma metodologia de micro extração dispersiva em fase sólida para determinação de íons metálicos em amostras de etanol combustível, utilizando uma técnica de detecção simples, de fácil acesso, baixo custo, que contribua para o desenvolvimento da química analítica verde.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método analítico para determinação de cromo(III) em amostras de etanol combustível, a partir da técnica de DmSPE.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar as nanopartículas de hematita através do método sol-gel.
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas pelas técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Difração de Raios X (DRX), Energia de Fluorescência de Raios X (EDX), Potencial Zeta, Magnetização, Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Otimizar os diferentes parâmetros que possam influenciar o processo de extração entre o adsorvente e o analito, sendo eles, pH, massa do adsorvente, tempo de contato, concentração do eluente.
- Estudar o mecanismo de adsorção da hematita frente ao cromo através da construção de isotermas
- Validar o método desenvolvido através da determinação das figuras de mérito.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Padrões, reagentes e soluções

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água ultrapura proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore, Merck, Alemanha). As soluções de trabalho foram preparadas diariamente através da diluição de solução padrão 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck®, Alemanha).

Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado utilizando ácido nítrico (HNO₃) 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, Diadema, São Paulo) e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, Diadema, São Paulo), através de um medidor de pH de bancada digital, da marca Edge®, modelo Hanna HI2002.

4.2 Materiais e amostras

As vidrarias, bem como os frascos utilizados na preparação e/ou armazenamento das soluções, foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% v/v por um período de 24 horas, sendo, posteriormente, lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

Todos os testes de extração foram feitos, utilizando soluções contendo o analito de interesse, preparadas diretamente na matriz de etanol combustível. O etanol utilizado para o preparo destas soluções foi adquirido no comércio local na cidade de Catalão-GO. É importante salientar que em todas as etapas o etanol utilizado foi adquirido em um mesmo posto, a fim de evitar possíveis diferenças na matriz em estudo.

Os frascos utilizados na armazenagem do etanol combustível foram lavados e descontaminados, conforme citado anteriormente.

As análises foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama Varian®, Victoria, Austrália, modelo SpectrAA-220.

4.3 Preparo e caracterização do material adsorvente

4.3.1 Síntese da hematita (Fe₂O₃)

A hematita foi sintetizada pelo método sol-gel, apresentado por Lima, 2016. A síntese foi feita pesando 4,30 g de nitrato de ferro(III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O) e 4,30 g de ácido cítrico (C₆H₈O₇), os quais foram solubilizados em 100 mL de água destilada.

A solução resultante, de cor castanha, foi colocada em agitação constante a 90 °C por um período de aproximadamente 5 horas, para evaporação. Após a evaporação, ocorreu a formação de um gel de cor negra, o qual foi seco em estufa a 80 °C por aproximadamente 24 horas.

O sólido obtido foi homogeneizado com o auxílio de almofariz e pistilo e calcinado em um forno tipo mufla a 700 °C por um período de 4 horas. Após calcinação, o produto foi novamente homogeneizado e submetido às análises de caracterização.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A verificação da ordem estrutural da hematita foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) da Unidade Acadêmica Especial de Química (UAEQ) da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão (UFG-RC), utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com radiação de CuK α e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, variando o ângulo 2θ de 10° a 80°.

O difratograma obtido foi indexado e comparado com fichas cristalográficas do arquivo do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD do inglês: International Centre for Diffraction Data).

O tamanho médio do cristalito é calculado através da Equação 1, chamada de Equação de Scherrer:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

Em que D representa o tamanho médio do cristalito, K é uma constante, cujo valor depende da morfologia do material, sendo adotado o valor de 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para demais morfologias, λ é o comprimento de onda do feixe de radiação, equivalente a 1,5418 Å, β representa a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade (FWHM), sendo normalizado pela diferença entre o FWHM da amostra e o FWHM do padrão de silício, os quais são submetidos as mesmas condições de análise no equipamento, e θ é o ângulo de difração no determinado pico (LANGFORD; WILSON, 1978).

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A identificação dos grupos funcionais presentes na hematita foi realizada no Laboratório de Instrumentação da UAEQ da UFG-RC, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestigie 21, associado à transformada de Fourier. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (brometo de potássio), na proporção de 1:100 (amostra:KBr, respectivamente), irradiadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.3.4 Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)

A análise elementar da hematita foi realizada no LC-RX da UAEQ da UFG-RC, utilizando um EDX modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 40 KeV e canal de leitura de alumínio-urânio.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

A análise morfológica da hematita foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), modelo Zeiss Supra 35, com energia de 5 kV e diferentes ampliações.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise dos planos cristalinos da hematita foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG Campus Samambaia, Goiânia, em um Microscópio Eletrônico de Transmissão, Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific.

4.3.7 Magnetização

O experimento de magnetização foi realizado no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte (LMM) da UFG Campus Samambaia, Goiânia, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), da marca ADE Magnetics, modelo EV-9, usando um porta amostra de vareta de vidro, obtendo curvas de histerese pela aplicação do campo magnético 2T em temperatura ambiente.

4.3.8 Potencial Zeta

Para esse experimento, a hematita foi colocada em contato com água e o pH do meio foi ajustado para 2, utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol L⁻¹. Uma solução básica de NaOH 0,01 mol L⁻¹ foi utilizada para aumentar gradualmente o pH da solução. O pH foi avaliado em uma faixa de 2 a 12, sendo que a cada valor de pH obtido, foram feitas medidas no equipamento de potencial zeta.

As medidas foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química, da UFG - Campus Samambaia, Goiânia, utilizando um ZetaSizer modelo ZS.

4.4 Estudos de extração

4.4.1 DmSPE em seringa assistida por ultrassom

O procedimento de extração de cromo em matriz de etanol combustível, foi feito através da técnica de DmSPE em seringa assistida por radiação no banho de ultrassom.

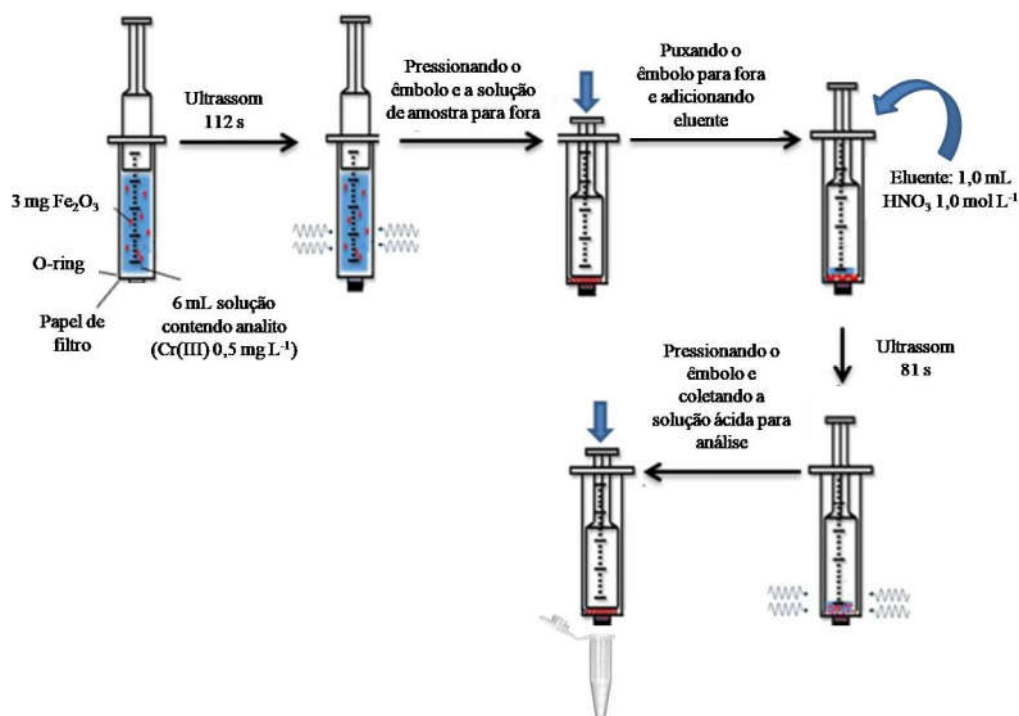
Para isso, foi utilizada uma seringa convencional de plástico de 10 mL, a qual foi vedada com cerca de cinquenta camadas de papel de filtro de nanocelulose (Unifil, Alemanha, Ø 11 cm, 80 g), sendo o filtro ajustado na forma de um círculo do tamanho do diâmetro interno da seringa e preso por um O-ring (junta de borracha no formato de um anel) (LOTFI; MOUSAVI; SAJJADI, 2017).

As soluções de trabalho utilizadas foram preparadas em etanol combustível, contendo o íon Cr(III) na concentração de 0,5 mg L⁻¹ com o pH ajustado para 9, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Com o esquema de extração montado, 6 mL da amostra foram colocados em contato com 3,0 mg do adsorvente (hematita) e então, a seringa foi imersa em um banho de ultrassom e submetida à radiação por um período de 112 segundos, para dispersar o adsorvente na solução da amostra, aumentando a superfície de contato e auxiliando no processo de extração. Posteriormente, a solução foi separada do adsorvente pressionando o êmbolo da seringa. Assim, o adsorvente permanece na seringa, facilitando a eluição dos analitos adsorvidos pelo mesmo (LOTFI; MOUSAVI; SAJJADI, 2017).

Para o processo de eluição, foi adicionado 1,0 mL de solução de HNO_3 1,0 mol L^{-1} na seringa, sendo a mesma imersa novamente no banho de ultrassom e dessa vez, submetida a 81 segundos de radiação. Posteriormente a solução ácida foi separada do adsorvente, pressionando o êmbolo da seringa e coletada em um tubo do tipo eppendorf, e levada para análise no FAAS (LOTFI; MOUSAVI; SAJJADI, 2017). A Figura 4 esquematiza todo o processo da técnica DmSPE utilizada.

Figura 4 - Esquema do processo DmSPE em seringa assistida por ultrassom.



Fonte: Adaptado de LOTFI; MOUSAVI; SAJJADI, 2017.

Os resultados de extração foram avaliados por meio da absorbância relativa (%), sendo os cálculos feitos através da Equação 2.

$$\text{Absorbância Relativa (\%)} = (\text{Absorbância do experimento} / \text{Maior absorbância obtida no conjunto de experimentos}) \times 100 \quad (2)$$

4.4.2 Avaliação do efeito do pH na extração de íons cromo

O pH da amostra é o fator que mais pode influenciar nas análises de extração. Portanto, a variável foi estudada de forma univariada.

Para avaliar a influência do pH na extração de íons cromo pela hematita, foram preparadas soluções contendo o íon de interesse, na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, nos valores de pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, diretamente na matriz de etanol combustível.

Em seguida, 2 mL da solução contendo o analito foram colocados em contato com 5 mg de hematita e submetidos ao processo de DmSPE descrito anteriormente, utilizando 1,0 mL de HNO_3 na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente, 5 minutos como tempo de adsorção e 3 minutos como tempo de dessorção.

As extrações foram realizadas em triplicata e o eluato analisado por FAAS.

4.4.3 Cinética de adsorção

O estudo do comportamento cinético do sistema auxilia na determinação da velocidade de retenção do analito pelo adsorvente.

O experimento foi realizado no sistema de DmSPE em seringa assistido por ultrassom, colocando 3,0 mg de hematita em contato com 6,0 mL de solução aquosa de Cr(III) $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ em pH 9, com o tempo de adsorção variando de 5 a 180 s.

Os experimentos foram feitos em triplicata, não sendo submetidos a eluição. Portanto, após o processo de adsorção, o sobrenadante obtido foi levado para análise no FAAS.

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

4.4.4 Isoterma de adsorção

Com o intuito de saber qual a capacidade máxima de adsorção do adsorvente pelo analito, foi feito o estudo das isotermas de adsorção, aplicadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Dessa forma, para a construção das isotermas, o experimento foi realizado no sistema de DmSPE em seringa assistido por ultrassom, colocando 3,0 mg de hematita em contato com 6 mL de solução aquosa de Cr(III) em pH 9, com as concentrações variando de $0,5$ a 20 mg L^{-1} , por um período de 20 s.

Os experimentos foram realizados em triplicata, não sendo submetidos a eluição e por isso, após o processo de adsorção, o sobrenadante obtido foi analisado por FAAS.

4.4.5 Otimização do sistema de DmSPE

As variáveis que influenciam no sistema de extração para o íon cromo foram selecionadas para estudo e avaliadas através de um planejamento fatorial completo.

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^K , em que 2 é o número de níveis e K o número de fatores, ou seja, K fatores podem ser analisados em 2 níveis. Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, convencionalmente por (-) e (+), respectivamente (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

No presente trabalho foram selecionados quatro fatores que podem influenciar no processo de extração dos íons cromo, sendo eles: massa do adsorvente, tempo de adsorção, concentração do eluente e tempo de dessorção.

No caso de se ter quatro variáveis têm-se um planejamento $2^4 = 16$, o que significa que 16 experimentos devem ser realizados (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Para avaliar os fatores selecionados, utilizou-se 6 ml de uma solução contendo o íon cromo na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 9, preparada na matriz de etanol combustível. Os experimentos foram feitos em duplicata e o eluato levado para análise no FAAS.

De modo a entender o procedimento do planejamento, a Tabela 3 mostra a matriz construída fazendo todas as combinações possíveis entre os níveis baixos e altos, os quais foram previamente selecionados para os quatro fatores escolhidos para análise.

Tabela 3 - Matriz do planejamento 2^4 em termos das variáveis escalonadas e seus dados experimentais.

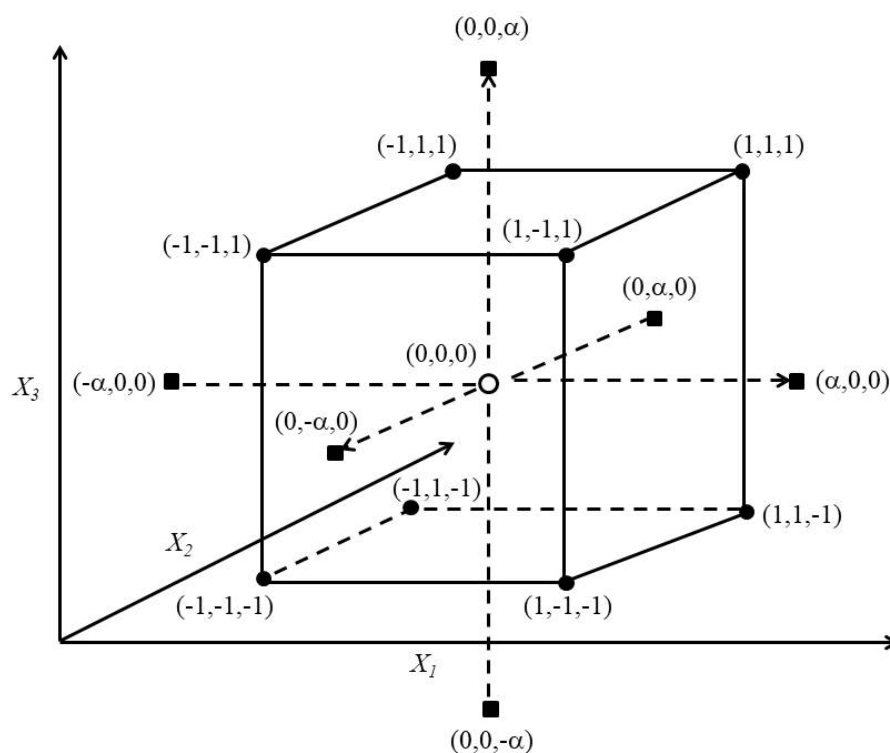
Experimento	Massa (mg)	Tempo adsorção (min)	Concentração eluente (mol L⁻¹)	Tempo dessorção (min)
1	(+1) 6	(+1) 6	(+1) 1,0	(+1) 6
2	(-1) 3	(+1) 6	(+1) 1,0	(+1) 6
3	(+1) 6	(-1) 1	(+1) 1,0	(+1) 6
4	(-1) 3	(-1) 1	(+1) 1,0	(+1) 6
5	(+1) 6	(+1) 6	(-1) 0,1	(+1) 6
6	(-1) 3	(+1) 6	(-1) 0,1	(+1) 6
7	(+1) 6	(-1) 1	(-1) 0,1	(+1) 6
8	(-1) 3	(-1) 1	(-1) 0,1	(+1) 6
9	(+1) 6	(+1) 6	(+1) 1,0	(-1) 1
10	(-1) 3	(+1) 6	(+1) 1,0	(-1) 1
11	(+1) 6	(-1) 1	(+1) 1,0	(-1) 1
12	(-1) 3	(-1) 1	(+1) 1,0	(-1) 1
13	(+1) 6	(+1) 6	(-1) 0,1	(-1) 1
14	(-1) 3	(+1) 6	(-1) 0,1	(-1) 1
15	(+1) 6	(-1) 1	(-1) 0,1	(-1) 1
16	(-1) 3	(-1) 1	(-1) 0,1	(-1) 1

Fonte: Própria autora.

A partir da triagem realizada através do planejamento fatorial 2^4 , foram definidas as variáveis significativas do sistema de extração: tempo de adsorção, concentração do eluente e tempo de dessorção. As variáveis foram otimizadas através de um planejamento composto central.

A Figura 5 ilustra os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelo eixo x_i .

Figura 5 - Pontos experimentais para o planejamento composto central 2^3 . Em que, (●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central.



Fonte: TEÓFILO; FERREIRA, 2006.

Em um planejamento de composto central, os níveis α , assim como qualquer outro valor codificado x_i , necessitam ser decodificados para valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas e para isso, utiliza-se a Equação 3 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$X_i = (Z_i - \bar{Z}) / (\Delta Z / 2) \quad (3)$$

Em que, X_i é o valor codificado do planejamento, Z_i o valor experimental no nível, \bar{Z} o valor médio entre os níveis alto (+) e baixo (-), que é exatamente o valor do nível zero (0), ou seja, o ponto central e ΔZ é a diferença entre os níveis alto (+) e baixo (-) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento composto central para três variáveis com os valores codificados e decodificados utilizados neste trabalho.

Tabela 4 - Dados experimentais para o planejamento composto central para 3 variáveis.

Experimento	x_1 = Tempo adsorção (s)	x_2 = Concentração eluente (mol L ⁻¹)	x_3 = Tempo dessorção (s)
1	(+1) 180	(+1) 1,5	(+1) 180
2	(-1) 30	(+1) 1,5	(+1) 180
3	(+1) 180	(-1) 0,5	(+1) 180
4	(-1) 30	(-1) 0,5	(+1) 180
5	(+1) 180	(+1)1,5	(-1) 30
6	(-1) 30	(+1) 1,5	(-1) 30
7	(+1) 180	(-1) 0,5	(-1) 30
8	(-1) 30	(-1) 0,5	(-1) 30
9	(0) 105	(0) 1,0	(0) 105
10	(- α) 21	(0) 1,0	(0) 105
11	(+ α) 231	(0) 1,0	(0) 105
12	(0) 105	(- α) 0,16	(0) 105
13	(0) 105	(+ α) 1,84	(0) 105
14	(0) 105	(0) 0,1	(- α) 21
15	(0) 105	(0) 0,1	(+ α) 231

Fonte: Própria autora.

A Tabela 4 mostra o planejamento composto central, que analisa nos experimentos de 1 a 8, um planejamento fatorial completo para 3 variáveis, ou seja, $2^3 = 8$ experimentos, que são representados pelos níveis alto (+) e baixo (-). O experimento número 9, analisa o ponto central, que é representado pelo nível (0) e os experimentos de 10 a 15, analisam os pontos axiais, que são representados pelos níveis (+ α), (- α) e (0) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

As matrizes utilizadas nos planejamentos foram construídas através do software STATISTICA 12.5. Para estes experimentos foram preparadas soluções de cromo na concentração de 0,5 mg L⁻¹ em pH 9. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e o eluato levado para análise no FAAS.

4.5 Avaliação do desempenho analítico

4.5.1 Seletividade

A possível presença de íons metálicos que coexistam na matriz da amostra juntamente com o cromo pode afetar o desempenho da adsorção da hematita, uma vez que há a possibilidade de ocorrer competição entre esses íons metálicos e o analito pelos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente.

Os possíveis interferentes foram selecionados com base nos constituintes químicos presentes na matriz de etanol combustível, bem como nos possíveis contaminantes oriundos dos processos de armazenamento, fabricação e transporte que podem contaminar o produto final (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

Portanto, o efeito dos íons Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- e CO_3^{2-} foram avaliados, com o intuito de verificar se a presença deles na solução, interfere na adsorção de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr(III) pela hematita, sob as condições otimizadas para o sistema de extração proposto.

Para esta avaliação, foram preparadas soluções binárias, contendo o íon de interesse e o possível interferente, além de uma solução contendo apenas o íon de interesse. O teste foi realizado utilizando as condições otimizadas anteriormente, sendo elas: pH 9, tempo de adsorção de 112 s, 1 mL de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente, tempo de dessorção de 81 s.

As concentrações, bem como a proporção de cada íon em relação ao analito em cada experimento, são descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração de Cr(III) em relação à concentração dos interferentes.

Solução	Concentração Cr(III) (mg L⁻¹)	Concentração Interferente (mg L⁻¹)	Proporção Cr(III)/Interferente
1	0,5	-	-
2	0,5	Pb(II) 0,5	1:1
3	0,5	Cu(II) 0,5	1:1
4	0,5	Zn(II) 0,5	1:1
5	0,5	Ni(II) 0,5	1:1
6	0,5	PO ₄ ³⁻ 0,5	1:1
7	0,5	SO ₄ ²⁻ 0,5	1:1
8	0,5	Cl ⁻ 0,5	1:1
9	0,5	CO ₃ ²⁻ 0,5	1:1
10	0,5	Pb(II) 5,0	1:10
11	0,5	Cu(II) 5,0	1:10
12	0,5	Zn(II) 5,0	1:10
13	0,5	Ni(II) 5,0	1:10
14	0,5	PO ₄ ³⁻ 5,0	1:10
15	0,5	SO ₄ ²⁻ 5,0	1:10
16	0,5	Cl ⁻ 5,0	1:10
17	0,5	CO ₃ ²⁻ 5,0	1:10

Fonte: Própria autora.

4.5.2 Estabilidade do sistema de DmSPE

Para avaliar a estabilidade do sistema de extração proposto, uma mesma porção do adsorvente foi submetida a 15 sucessivos ciclos de adsorção e dessorção no sistema de DmSPE, utilizando os parâmetros já otimizados de pH 9,0, massa de adsorvente de 3,0 mg, 1,0 mL de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, tempo de adsorção de 112 s e tempo de dessorção de 81 s.

O eluato referente a cada ciclo foi coletado e analisado no FAAS e os dados analisados graficamente.

4.5.3 Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC}) e eficiência de concentração (EC)

O desempenho analítico do método proposto foi avaliado/calculado frente aos parâmetros de faixa linear de trabalho, sensibilidade, fator de pré-concentração, precisão, limites de detecção e quantificação.

A faixa linear foi avaliada em triplicata no intervalo de 0,5 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A sensibilidade foi determinada como sendo o coeficiente angular da equação da reta da curva de calibração submetida ao procedimento de pré-concentração.

A precisão foi determinada em termos de repetibilidade intra-dia, calculando o desvio padrão relativo (DPR) a partir de 10 sucessivas análises de soluções de Cr(III) na concentração de 0,25 mg L^{-1} , da curva de calibração com pré-concentração (Equação 4) (ANVISA, 2018).

$$DPR = (\text{Desvio do ponto central da curva com pré-concentração/concentração média determinada}) \times 100\% \quad (4)$$

O LD foi calculado como descreve a Equação 5, sendo três vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pelo coeficiente angular (sensibilidade) da curva de calibração construída com a etapa de pré-concentração (ANVISA, 2018).

$$LD = 3 \cdot \sigma_{\text{branco}} / \text{sensibilidade} \quad (5)$$

O LQ foi calculado como descreve a Equação 6, sendo dez vezes o desvio padrão obtido em dez determinações sucessivas do branco dividido pelo coeficiente angular (sensibilidade) da curva de calibração construída, com a etapa de pré-concentração (ANVISA, 2018).

$$L.Q. = 10 \cdot \sigma_{\text{branco}} / \text{sensibilidade} \quad (6)$$

O branco ($n=10$) foi preparado sem a adição do analito e submetido ao sistema de DmSPE nas condições otimizados.

O F_{PC} foi estimado pela razão entre os coeficientes angulares (sensibilidade) das curvas de calibração construídas com e sem a etapa de pré-concentração, como mostra a Equação 7 (FERREIRA et al., 2003).

$$F_{PC} = \frac{\text{sensibilidade da curva com pré-concentração}}{\text{sensibilidade da curva sem pré-concentração}} \quad (7)$$

A eficiência de concentração (EC) foi definida como o produto do F_{PC} pela frequência f do número de amostras analisadas por minuto, expressa em min^{-1} . Quando a frequência de amostragem for expressa em amostras analisadas por hora, tem-se a Equação 8 (ALVES, 2010)

$$EF = F_{PC} (f / 60) \quad (8)$$

4.5.4 Exatidão

A exatidão do método desenvolvido e otimizado foi avaliada através da análise de material de referência certificado para água APS-1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA), o qual contém o íon cromo na concentração de 100 mg L^{-1} . O material de referência foi submetido ao sistema de DmSPE nas condições otimizadas e a concentração obtida, foi comparada com a concentração do padrão certificado.

O método também foi avaliado através de testes de recuperação, realizados através do método de adição padrão, aplicado em quatro diferentes amostras de etanol combustível. Esse tipo de método é empregado, quando a matriz da amostra é desconhecida ou complexa, podendo afetar o sinal analítico.

No método de adição padrão, foram preparadas curvas de calibração para cada amostra real, sendo as curvas submetidas ao processo de DmSPE nas condições otimizadas anteriormente. A partir do aumento do sinal analítico, pode-se deduzir a quantidade do analito presente na amostra real, uma vez que o sinal é diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (HARRIS, 2008).

As análises foram realizadas em triplicata, sob as condições previamente otimizadas e analisadas no FAAS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material adsorvente

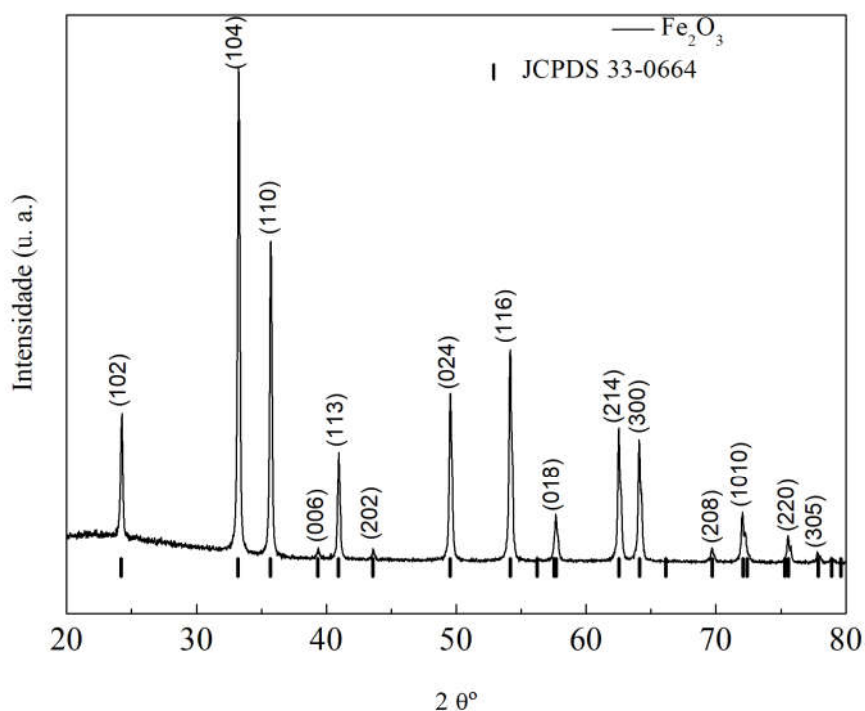
5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é muito importante no desenvolvimento de novos materiais, pois permite a compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos, sendo possível determinar sua estrutura cristalina. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e pequenos comprimentos de onda, sendo da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

Ao incidir um feixe de raios X sobre um material cristalino, ocorre a difração – interferências construtivas e destrutivas – como resultado da interação com os planos atômicos da substância, permitindo a identificação do tamanho e da geometria da célula unitária (posição angular dos picos de difração), e do arranjo dos átomos no interior da célula unitária (intensidade relativa dos picos) (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

Após a síntese da hematita, foi feita a caracterização do material obtido, a fim de analisar a estrutura do óxido. A Figura 6 mostra os padrões de difração de raios X da hematita sintetizada.

Figura 6 - Difratoograma de raios X da hematita.



Fonte: Própria autora.

Os picos do difratograma de raios X da amostra de hematita foram comparados e caracterizados pela ficha cristalográfica JCPDS 33-0664, com o pico de maior intensidade identificado com o plano cristalino (104). Os picos agudos e estreitos indicam a alta cristalinidade da hematita, implicando que elevada pureza das nanopartículas sintetizadas pode ser obtida através da síntese utilizada (LASSOUED et al., 2017), visto que não foram identificados picos de outras fases contendo contaminantes.

O tamanho médio do cristalito para as nanopartículas de hematita foi calculado através da equação de Scherrer, sendo obtido um valor igual a 73,40 nm

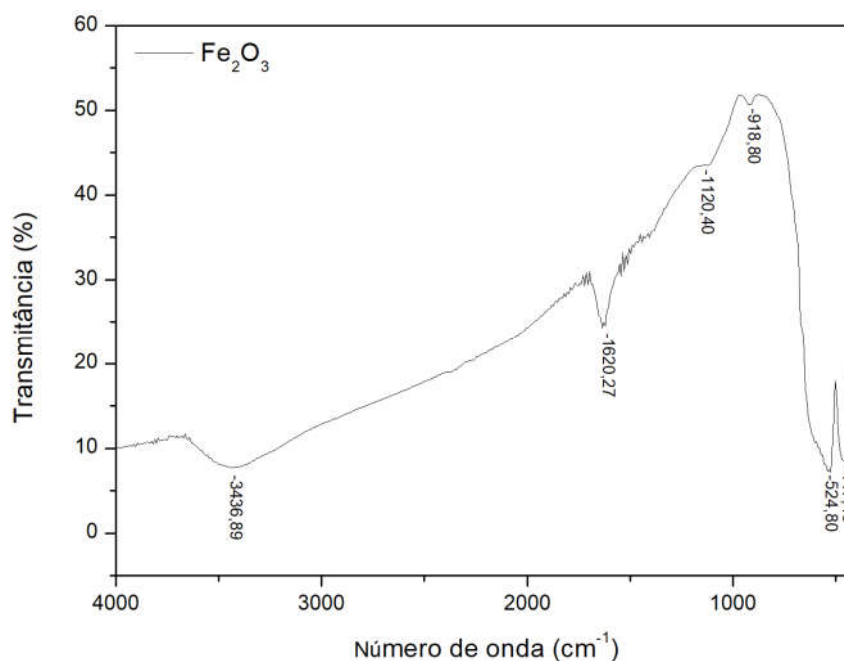
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do IV é uma técnica baseada na absorção de radiação das moléculas, as quais vibram naturalmente em sua própria frequência. Portanto, as moléculas, quando absorvem radiação no IV, são excitadas para atingir um estado de maior energia. No processo de absorção, elas absorvem as frequências de radiação equivalentes às suas frequências vibracionais naturais. Nesse caso, a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. As frequências dependem de alguns fatores como a geometria e massa dos átomos (PAVIA et al., 2015).

Dessa forma, é gerado um espectro, através do qual se torna possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra que se quer avaliar.

A análise por espectroscopia na região do IV da amostra de hematita foi avaliada através do espectro mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Espectro de IV da hematita.



Fonte: Própria autora.

A hematita absorve intensamente em números de onda abaixo de 750 cm⁻¹. No espectro de IV obtido, a banda na faixa de vibração larga entre 3600 e 3200 cm⁻¹ está associada às vibrações de estiramento OH das moléculas de água absorvidas pela hematita. A banda em 1620,27 cm⁻¹ pode ser atribuída à flexão de vibrações de grupos OH que podem ser oriundos de água absorvida ou estrutural. As bandas em 1120,40 e 918,80 cm⁻¹ podem ser atribuídas às

vibrações de Fe-OH dos grupos hidroxila dos hidróxidos de ferro. As bandas de absorção em 447,43 e 524,80 cm^{-1} representam o modo de vibração Fe-O da hematita (MATHEW; JOTHI, 2015).

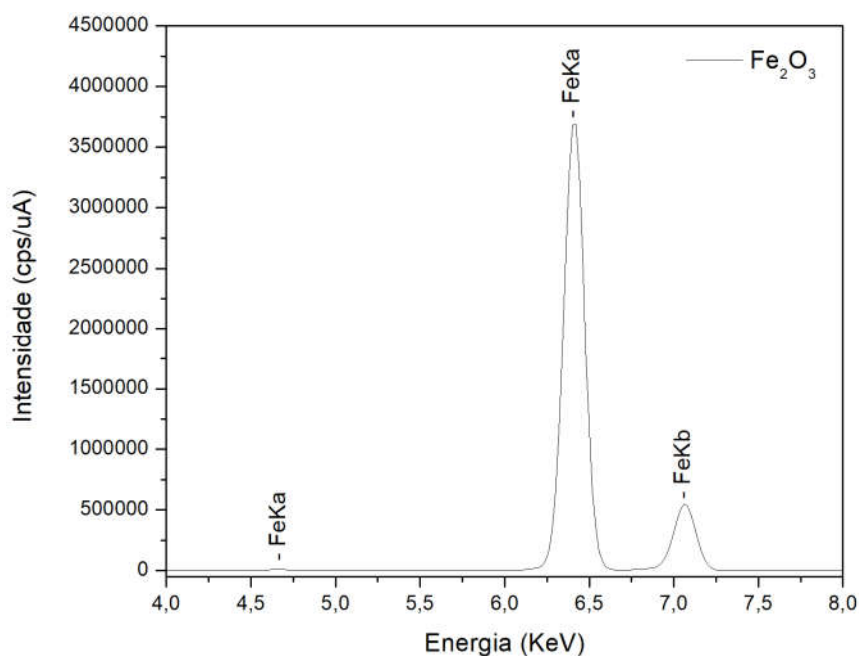
5.1.3 Energia de fluorescência de raios X (EDX)

A técnica de EDX é rápida, simples e não destrutiva, que permite tanto identificar qualitativamente os elementos presentes em uma amostra, como estabelecer uma proporção da concentração em que cada elemento se encontra na mesma (semiquantitativo) (ZUCCHI; NASCIMENTO FILHO; SIMABUCO, 1995; CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996).

Ela se baseia na emissão de uma radiação de raios X em uma amostra, sendo que os átomos absorvem a energia, promovendo os elétrons a níveis mais energéticos (estado excitado). Posteriormente, os elétrons tendem a voltar a seu estado fundamental, emitindo a energia absorvida. Essa energia absorvida e emitida é específica de cada elemento químico, o que permite sua identificação e correspondente quantificação (ZUCCHI; NASCIMENTO FILHO; SIMABUCO, 1995; CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996).

O resultado da análise semiquantitativa por EDX da amostra de hematita sintetizada neste trabalho é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Análise semiquantitativa por EDX para a amostra de hematita sintetizada.



Fonte: Própria autora.

As bandas energéticas obtidas por EDX mostram a alta ocorrência do elemento ferro (Fe) na composição do material analisado, como era o esperado. Não foram encontradas bandas referentes a outros elementos, indicando que o sintético está livre de impurezas indesejadas.

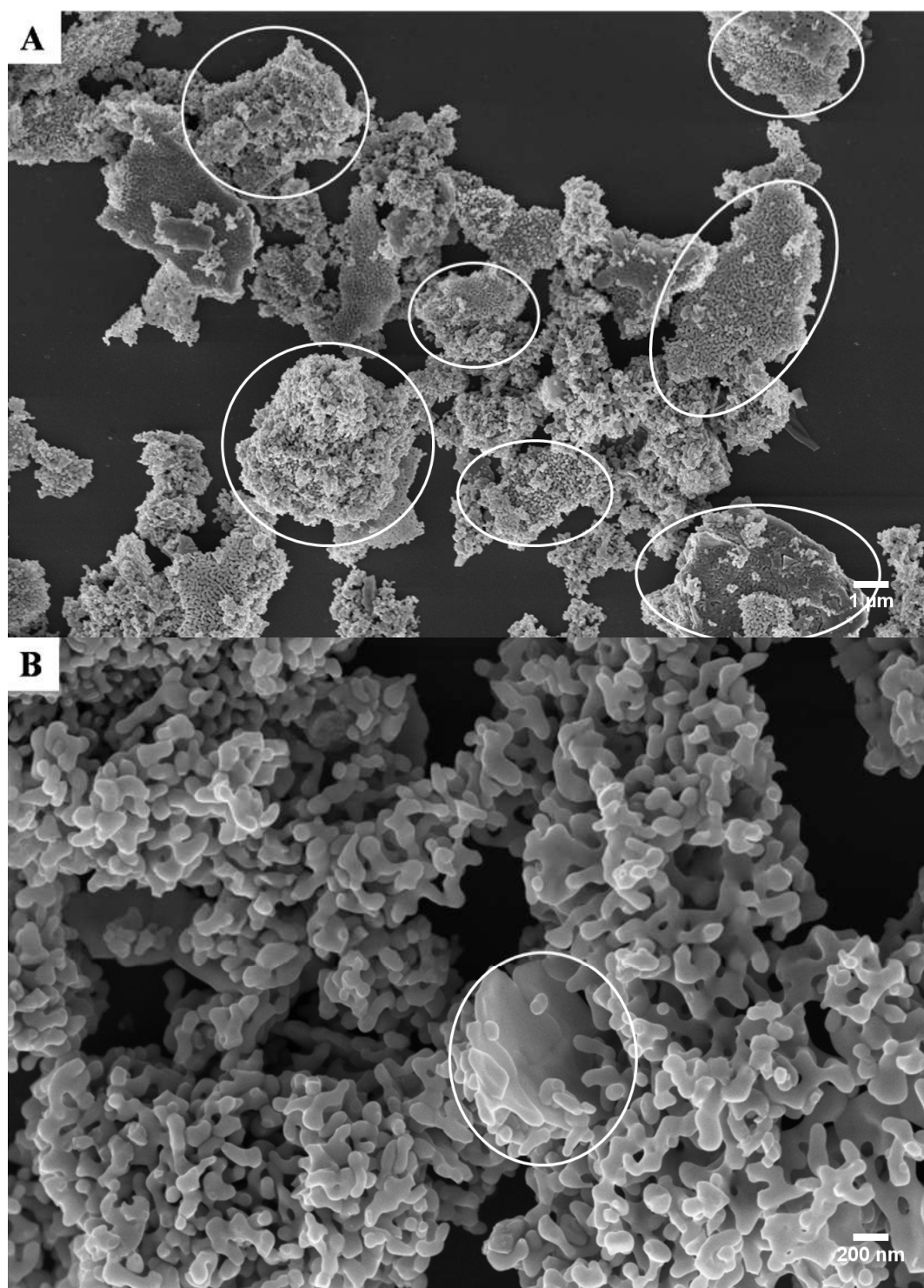
O elemento oxigênio (O), que faz parte da composição da hematita, não aparece nos resultados da análise por EDX, devido a uma limitação do equipamento utilizado nesta análise, uma vez que o canal de leitura utilizado abrange apenas os elementos com número atômico de 11 a 92.

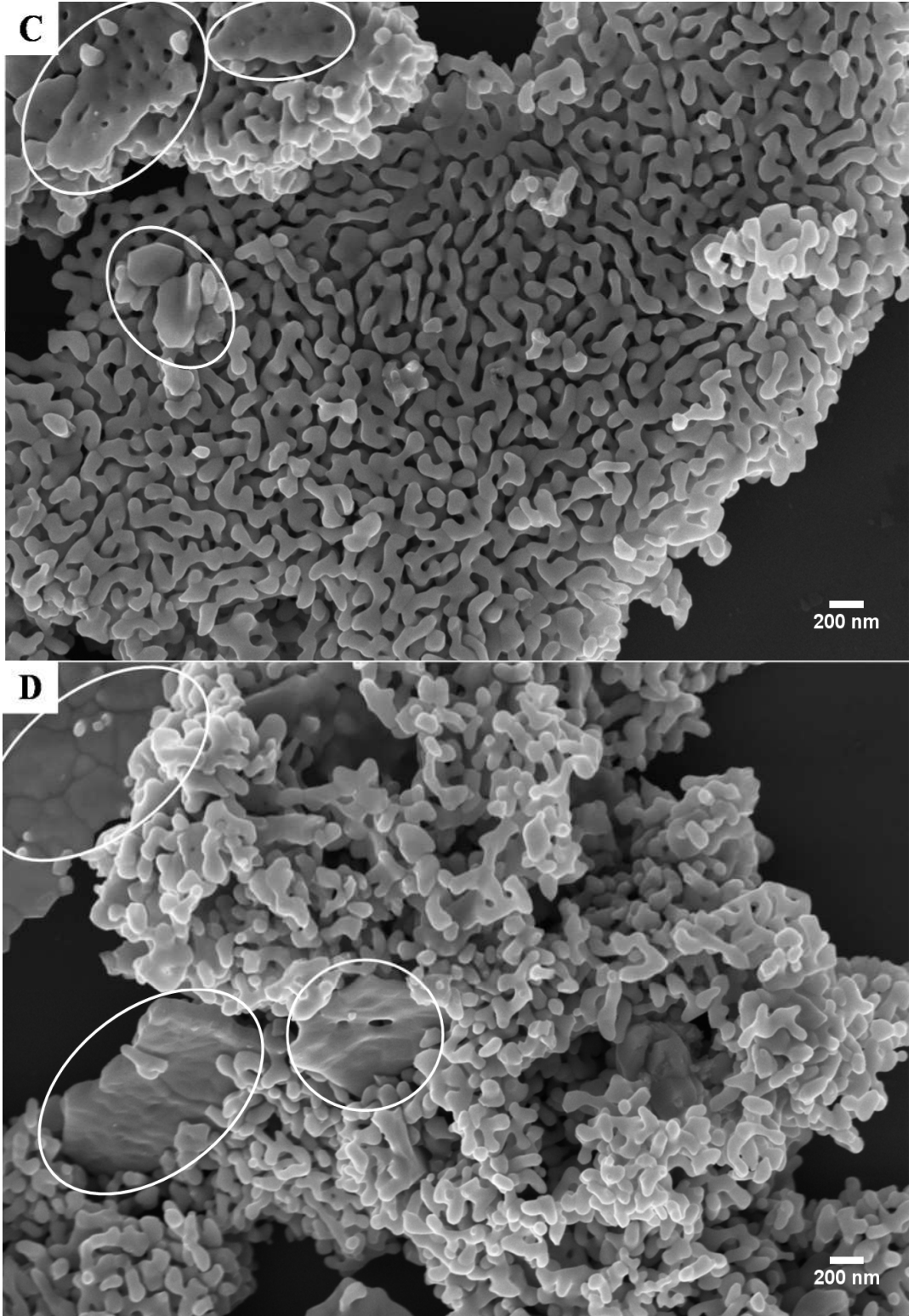
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

A técnica de MEV-FEG foi utilizada com o intuito de auxiliar nas investigações das características morfológicas das nanopartículas da hematita sintetizada. Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície da amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, sendo que o feixe refletido é coletado e então exibido na mesma taxa de varredura de um tubo de raios catódicos. Nessa técnica, é possível obter ampliações de imagens que variam entre 10 e mais de 50.000 vezes (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

As Figuras 9 (A, B, C e D) mostram a morfologia das nanopartículas de hematita sintetizadas no presente trabalho. Sendo que a Figura 9 (A) apresenta as nanopartículas com escala de 1 μm e as Figuras 9 (B, C e D) são ampliações de pequenos aglomerados da Figura 9 (A) para 200 nm.

Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV-FEG da amostra de hematita.





Fonte: Própria autora.

Através das Figuras 9 (A, B, C e D), é possível observar que as nanopartículas de Fe_2O_3 sintetizadas se assemelham à morfologia de *nano-ginger*, apresentando um crescimento que forma um tipo de rede ramificada (CHAKRABARTY et al., 2014).

Essas ramificações em rede formam certos aglomerados, como pode ser observado na Figura 9 (A), que podem ser formados devido à pequena característica magnética da hematita, que faz com que as nanopartículas se atraiam, ficando próximas e em contato umas com as outras.

Além dos aglomerados, também é possível observar nas Figuras 9 (B, C e D) que as nanopartículas se unem em poucos lugares, fazendo o seu crescimento e formando uma superfície plana, o que não atrapalha o processo de adsorção, uma vez que as “placas” são encontradas em pequenas quantidades.

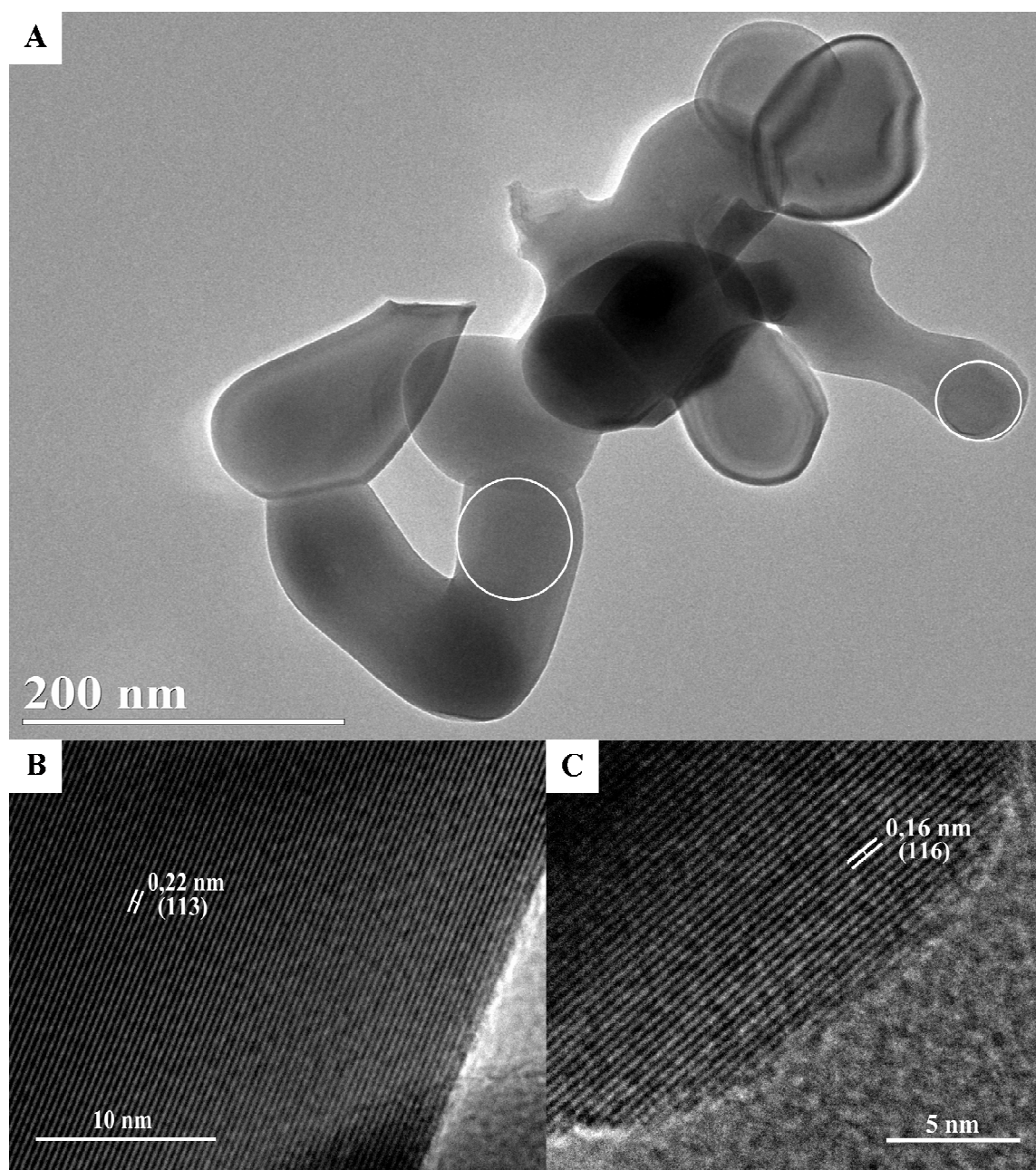
A formação das redes ramificadas faz com que as nanopartículas apresentem diferentes proporções em sua dimensão comprimento-largura (CHAKRABARTY et al., 2014). Nesse contexto, as nanopartículas de hematita apresentam diferentes áreas superficiais, que facilitam o processo de adsorção. Os poros presentes entre as ramificações, também auxiliam no processo de adsorção da hematita pelos íons cromo, uma vez que os íons podem penetrar por eles, ficando adsorvidos na superfície do material.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET são de grande interesse para o estudo dos detalhes mais finos da estrutura de um material, como por exemplo, a organização dos planos cristalinos das moléculas presentes (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

As Figuras 10 (A, B e C) mostram as imagens de MET da amostra de hematita sintetizada. Sendo que a Figura 10 (A) apresenta micrografia de baixa ampliação das nanopartículas de hematita e as Figuras 10 (B e C) apresentam a micrografia ampliada das partes selecionadas (círculo branco) da Figura 10 (A).

Figura 10 – Micrografias obtidas por MET da amostra de hematita.



Fonte: Própria autora.

A Figura 10 (A) confirma a estrutura interligada não-linear da hematita apresentada no MEV-FEG, formando as redes ramificadas. As amostras são altamente anisotrópicas na natureza superficial e, além disso, é esperado que a morfologia do tipo de rede proporcione uma forte interação interpartícula (CHAKRABARTY et al., 2014), uma vez que as partículas ficam próximas umas das outras.

As Figuras 10 (B e C) mostram a natureza cristalina e o espaçamento atômico da amostra de Fe_2O_3 (CHAKRABARTY et al., 2014). É possível notar que as nanopartículas de hematita apresentam crescimento em diferentes planos cristalinos, os quais foram comparados com a ficha cristalográfica e estão em concordância com os planos revelados no estudo de DRX da hematita.

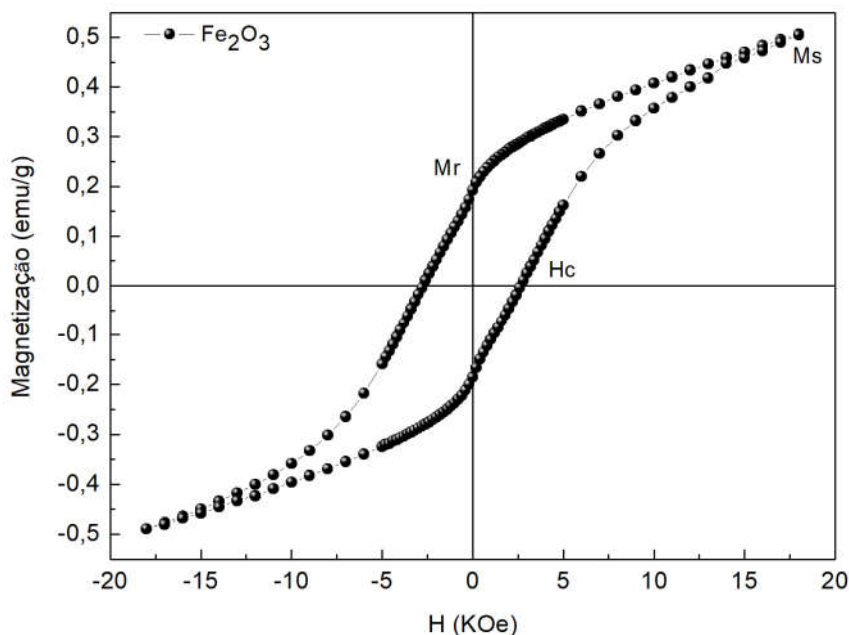
5.1.6 Magnetismo

O magnetismo é um fenômeno pelo qual os materiais impõem uma força ou influência de atração ou de repulsão sobre outros materiais. As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente, gerando dipolos magnéticos, que podem ser considerados como ímãs compostos por um polo norte e um polo sul, em vez de cargas elétricas positivas e negativas (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que podem se originar dos movimentos em órbita ao redor do núcleo, e pela própria rotação do elétron em torno do seu eixo. Portanto, o momento magnético resultante de um átomo é a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, além de incluir tanto as contribuições orbitais quanto as de spin e considerando os cancelamentos de momentos (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

Nesse contexto, o momento resultante define os tipos de magnetismo, sendo que os materiais podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, o que depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo externo. No geral, materiais diamagnéticos são repelidos por campos magnéticos aplicados, enquanto que os paramagnéticos são atraídos e os ferromagnéticos possuem momento magnético permanente na ausência de um campo externo (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

As propriedades magnéticas do material sintético foram estudadas e a Figura 11 ilustra a curva de magnetização para a hematita.

Figura 11 - Magnetização da hematita.

Fonte: Própria autora.

As propriedades magnéticas da hematita podem ser influenciadas por fatores como tamanho de partícula, forma, cristalinidade, condições de síntese, dentre outros (MATHEW; JOTHI, 2015).

A partir da Figura 11, é possível observar que as nanopartículas de hematita sintetizadas exibem uma histerese. Em linhas gerais, a histerese acontece, quando um sistema é estimulado por forças exteriores e, quando chega ao ponto de saturação, o sistema retorna a seu estado inicial, sem seguir seu trajeto original (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

A magnetização remanescente (M_r), também denominada de remanência é obtida depois que o campo magnético externo é removido, a fim de saber se o material permanece magnetizado na ausência desse campo. A magnetização de saturação (M_s) é o ponto máximo da curva, em que todos os momentos de dipolo encontram-se alinhados ao campo externo e a coercividade (H_c) ou força coercitiva é a magnitude do campo aplicado para reduzir a magnetização da amostra até zero, após ela ter atingido o ponto de saturação (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013).

A hematita apresentou uma magnetização remanescente de $0,19 \text{ emu g}^{-1}$, uma magnetização de saturação de $0,50 \text{ emu g}^{-1}$, e uma força coercitiva de $2,64 \text{ KOe}$. Esses valores são parecidos com alguns já relatados na literatura (CHAKRABARTY et al., 2014; MATHEW; JOTH, 2015).

Sabe-se que quanto maior forem os valores de Hc e Mr/Ms, maior é o caráter ferromagnético do material (RAMING et al., 2002). A hematita sintetizada no presente trabalho apresenta valores de Mr e Hc pouco maiores dos que os já relatados por Chakrabarty e colaboradores 2014 e Mathew e Joth 2015 para amostras de hematita.

Porém, quando comparada à magnetita (Fe₃O₄), que é um óxido de ferro magnético, fica claro que as nanopartículas de hematita apresentaram valores baixos, indicando um caráter superparamagnético (MANIKANDAN et al., 2014).

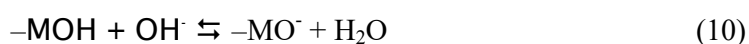
Dentro desse contexto, os valores obtidos para a hematita sintetizada no presente trabalho indicam que o material apresenta um baixo caráter magnético. Vale ressaltar que se a hematita apresentasse caráter magnético alto, poderia facilitar o processo de separação entre o adsorvente e a solução contendo o analito utilizando um ímã.

Porém, a falta de magnetismo do material não atrapalha o processo de extração, uma vez que a técnica de DmSPE utiliza uma pequena camada de papel de filtro dentro da seringa, para o processo de separação entre adsorvente e sobrenadante.

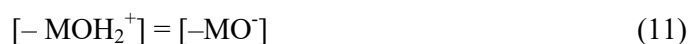
5.1.7 Potencial Zeta

Óxidos metálicos, quando colocados em contato com um líquido, adquirem uma diferença de potencial entre eles, ou seja, adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga, geralmente é formada pela adsorção de espécies iônicas pela superfície ou pela ionização dos grupos que formam a estrutura superficial (CASTRO; GOUVÊA, 2000).

A formação das cargas na superfície de um óxido, em fase aquosa, pode ser oriunda da protonação/desprotonação da hidroxila, conforme mostra as equações 9 e 10 (DOĞAN; ALKAN; ÇAKIR, 1997) abaixo:



Quando a carga elétrica da superfície é nula, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$, tem-se a igualdade das equações 9 e 10, resultando na Equação 11 (DOĞAN; ALKAN; ÇAKIR, 1997).



Um ponto de referência, que indica a propensão de uma superfície em tornar-se carregada positiva ou negativamente com o pH, é o valor do pH requerido para uma carga líquida superficial igual a zero. Esse parâmetro, também conhecido como pH no ponto de

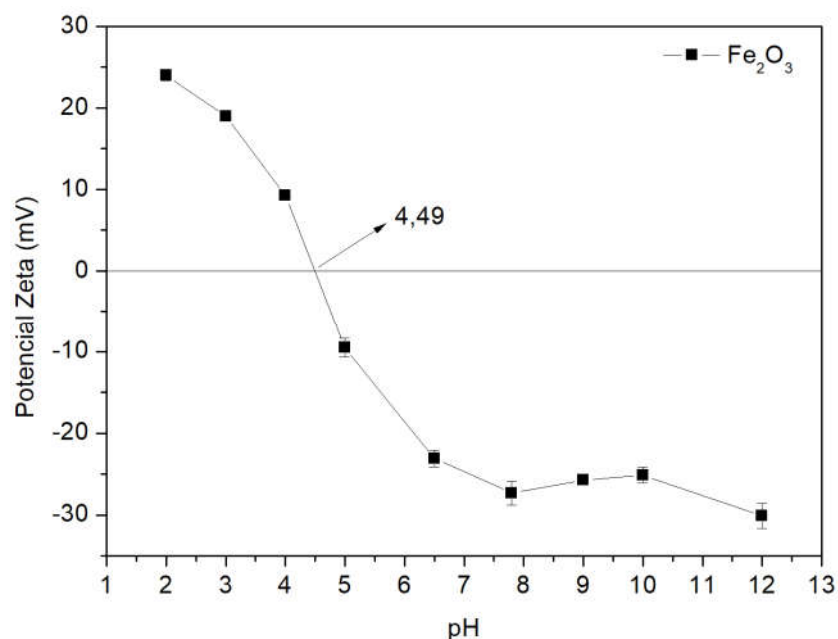
carga zero (pH_{pcz}) é importante na investigação do desempenho do material adsorvente (ALMEIDA, 2005).

Os principais íons capazes de interagir com a superfície dos óxidos e determinar a carga superficial são H^+ e OH^- (íons determinantes de potencial), ou seja, uma variação no pH da suspensão é de relevante importância para a modificação das cargas superficiais (CASTRO; GOUVÊA, 2000).

Geralmente, a presença de outros eletrólitos além dos íons determinantes de potencial não altera o potencial de superfície (CASTRO; GOUVÊA, 2000), e por isso, o estudo de potencial zeta em função da variação do pH, foi realizado em solução aquosa.

A carga elétrica superficial da hematita foi medida através da variação do potencial zeta na faixa de pH de 2 a 12, sendo apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Estudo do potencial zeta em função da variação do pH (n=3).



Fonte: Própria autora.

Como pode ser observado graficamente através da Figura 12, o pH em que a hematita apresentou carga superficial nula, foi em 4,49.

Portanto, quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, o potencial zeta está positivo, indicando que a superfície do adsorvente está preferencialmente carregada por cargas positivas, atraindo principalmente ânions. Em valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, o potencial zeta apresenta valores negativos, indicando que a superfície do adsorvente está preferencialmente carregada por cargas negativas, atraindo principalmente cátions (ALMEIDA, 2005).

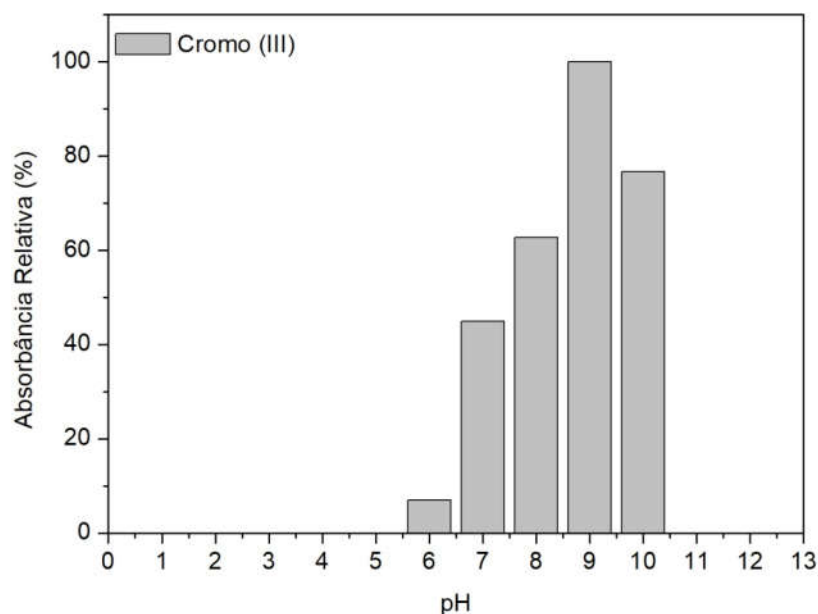
5.2 Estudos de extração

5.2.1 Avaliação do efeito do pH na extração de cromo

É sabido que o pH da solução desempenha um importante papel na extração das espécies metálicas pelo material adsorvente, pois para se ter uma extração eficiente, é necessário conhecer as propriedades da superfície do adsorvente e a forma iônica dos metais na solução (MEMON et al., 2008).

A avaliação da influência do pH da solução contendo os íons cromo, é apresentada graficamente, na Figura 13.

Figura 13 – Avaliação da extração de cromo pela hematita em função da variação do pH (n=3).

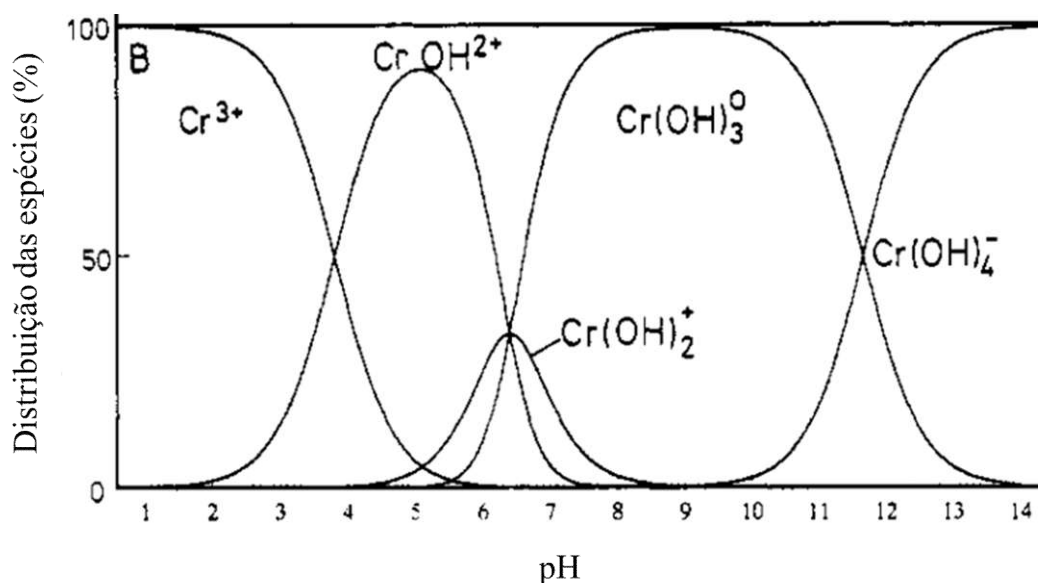


Fonte: Própria autora.

Como observado, o pH 9 proporciona a máxima adsorção dos íons cromo pela hematita. Em pH 9, a hematita apresenta um potencial zeta igual a -25,80 mV, indicando que sua superfície se encontra carregada predominantemente por cargas negativas. A carga superficial negativa faz com que a hematita, atraia principalmente os cátions presentes no meio.

Através do gráfico de distribuição das espécies de cromo, apresentado na Figura 14, é possível entender o processo de adsorção da hematita em pH 9.

Figura 14 - Distribuição das espécies de cromo em função do pH.



Fonte: SPERLING; XU; WELZ, 1992.

A Figura 14 mostra que em pH 9, a espécie de cromo predominante no meio, possui carga neutra, $Cr(OH)_3^0$.

Comparando as Figuras 12, 13 e 14, observa-se que em valores de pH 1, 2, 3, 4, 5, 11 e 12, não ocorre adsorção dos íons cromo pela hematita. Nesses valores, os íons cromo disponíveis na solução se encontram com cargas iguais às cargas superficiais do adsorvente, dificultando o processo de interação.

Em pH 5, o adsorvente possui potencial zeta negativo, indicando que sua superfície está carregada predominantemente com cargas negativas. Se o processo de adsorção ocorresse por interação iônica, a adsorção deveria começar a acontecer nesse valor de pH, uma vez que o cromo está disponível na sua forma positiva.

Porém a adsorção começa a acontecer somente em pH 6, onde a superfície do adsorvente está predominantemente carregada com cargas negativas, e as espécies de cromo estão presentes com cargas positivas e neutra.

Um fato importante de se observar, é que a porcentagem de adsorção aumenta, conforme a espécie de cromo com carga neutra vai predominando, ou seja, em pH 9, ocorre a maior porcentagem de adsorção do analito pelo adsorvente e apenas a espécie de cromo neutra está presente.

Em pH 10, a adsorção acontece, porém, começa a diminuir. O que pode acontecer devido à diminuição da espécie de cromo neutra na solução e a presença da espécie negativa. Já nos valores de pH 11 e 12, não ocorre adsorção. Nessa faixa de pH, a superfície do

adsorvente apresenta potencial zeta negativo, indicando uma superfície carregada predominantemente com cargas negativas. A presença da espécie de cromo neutra na solução começa a diminuir e a espécie negativa começa a predominar, ficando o adsorvente com a mesma carga que o analito, e por isso, dificultando o processo de interação.

Caso o mecanismo de adsorção fosse favorecido por processos de interações iônicas, entre os valores de pH 6 e 7 deveria ocorrer a maior porcentagem de adsorção. Assim, conclui-se que a adsorção da hematita pelo íon cromo pode ocorrer de várias formas, não se encaixando exclusivamente em um processo de interação iônica, sendo possível que esse fenômeno seja também explicado através de processos de complexação.

A adsorção é caracterizada pelo acúmulo, em rede, de matéria na interface entre uma fase sólida e uma fase líquida (SODRÉ, 2012). Os mecanismos de complexos de esfera externa e de complexos de esfera interna descritos por Sposito (2008) podem auxiliar no entendimento desse processo de adsorção através da complexação.

No mecanismo de complexo de esfera externa, as moléculas de água se interpõem entre o analito e o grupo funcional presente na superfície do adsorvente, provocando forças de ligação eletrostática (SODRÉ, 2012).

No mecanismo de complexo de esfera interna, o analito é fortemente adsorvido nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, através de ligações covalentes ou iônicas ou uma combinação de ambas (SODRÉ, 2012).

O fenômeno do mecanismo de complexo de esfera interna pode ser o que acontece na adsorção dos íons cromo pela hematita, caracterizando uma adsorção mais forte, ficando o analito mais aderido à superfície do adsorvente e necessitando de um eluente concentrado para fazer o processo de dessorção.

5.2.2 Avaliação do efeito das variáveis que influenciam a extração de cromo

Obtido o melhor valor de pH para extração dos íons cromo, foi feito o estudo da influência dos demais fatores no sistema de extração proposto.

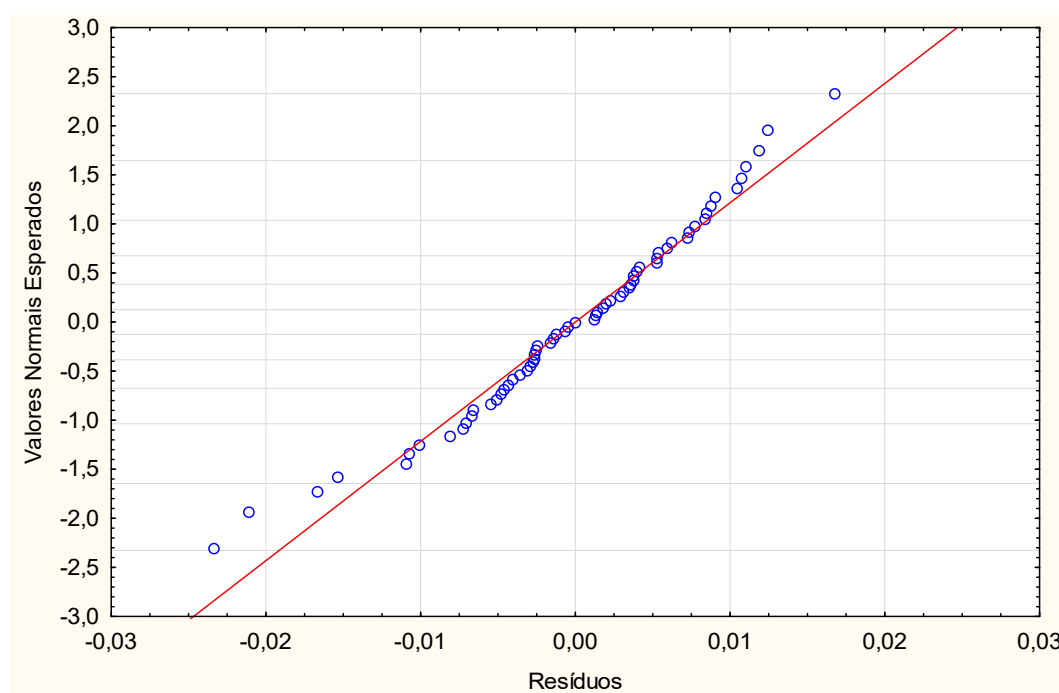
O presente estudo foi realizado através de um planejamento fatorial completo 2^4 , resultando em 16 experimentos feitos em duplicata de forma aleatória. Esse tipo de estudo, permite eficiência, diminuição na quantidade de experimentos a serem realizados pelo analista e objetividade no tratamento dos dados, através de programas estatísticos.

A análise aleatória e as duplicatas foram feitas obedecendo aos princípios básicos de um planejamento, sendo a ordem dos experimentos selecionada através de sorteio.

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem dois ou mais fatores que influenciam no sistema a ser estudado, sendo a única maneira de prever a interação entre todos eles. Pois, através dele é permitida uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Após realizar os experimentos, os dados obtidos foram tratados inicialmente, verificando a adequação do modelo estatístico escolhido. Então, a normalidade dos erros foi verificada através do gráfico de probabilidade normal dos resíduos, apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

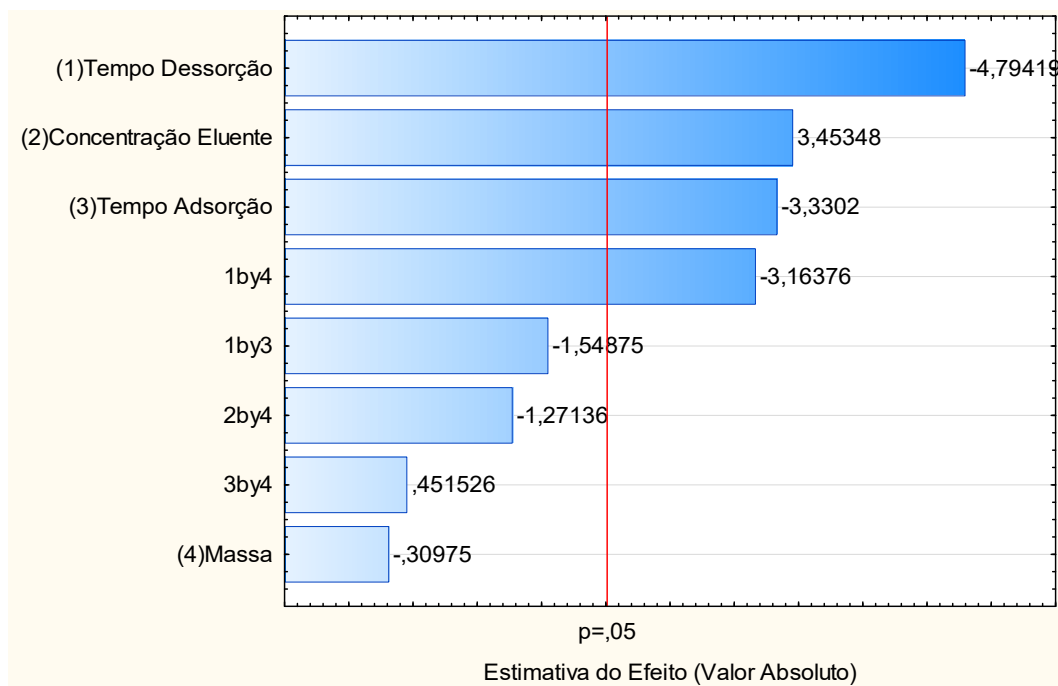


Fonte: Própria autora.

A Figura 15 apresentou valores satisfatórios, pois, quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da linha contínua (os pontos devem ser cobertos por um 'lápiz gordo'), mais válida é a suposição de normalidade dos resíduos. Portanto, pode-se dizer que os resíduos seguem uma distribuição normal, ou seja, a variância pode ser considerada constante (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Confirmada a normalidade dos erros, foi construído o gráfico de Pareto, apresentado na Figura 16, o qual apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p < 0,05$) devem ser considerados no modelo matemático (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Figura 16 - Gráfico de Pareto obtido através da análise dos resultados do planejamento fatorial 2^4 .



Fonte: Própria autora.

Na Figura 16, os valores ao lado do retângulo, representam a estatística do teste t , que faz a comparação das médias dos resultados. O teste F faz a comparação das variâncias, e por isso, a significância dos resultados ($p > 0,05$), é controlada através do mesmo (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

A análise de variância para o gráfico de Pareto apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9494 com um resíduo de 0,00006, indicando que este modelo explica 94% da variabilidade encontrada e que a diferença entre o valor observado e o valor estimado é mínima.

Nesse contexto, a variável massa não foi estatisticamente significativa no modelo matemático proposto. Sendo portanto, fixada em seu menor valor utilizado (3 mg), visando a economia do adsorvente.

A interação entre a variável massa e tempo de dessorção (1:4) foi significativa, porém, seu efeito é secundário, ou seja, menor que o efeito da variável principal.

O efeito principal das variáveis: tempo de dessorção, concentração do eluente e tempo de adsorção, se apresentaram estatisticamente significativas no modelo, e por isso, devem ser estudadas com mais detalhes, para obtenção dos seus valores ótimos.

Para estudar as variáveis que se apresentaram estatisticamente significativas no modelo matemático proposto anteriormente, foi escolhido fazer o planejamento de composto central.

No planejamento de composto central, deve-se determinar quais os valores das variáveis independentes (tempo de dessorção, concentração do eluente e tempo de adsorção) que levam ao máximo ou mínimo da variável resposta (sinal analítico), resultando no ponto estacionário que pode ser de máximo, mínimo ou de sela (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Esse tipo de planejamento consiste em uma parte referente ao planejamento fatorial 2^k , com experimentos nos pontos central e axiais (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Os pontos axiais são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância $\pm \alpha$ da origem e formam a parte estrela do planejamento (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O parâmetro α é chamado de rotabilidade e varia de acordo com o número de variáveis (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Três variáveis foram estudadas no presente planejamento, e por isso, $\alpha = 1,682$, sendo α um valor tabelado, variando de acordo com a quantidade de variáveis analisadas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

As superfícies de resposta obtidas para o modelo matemático proposto podem ser descritas pelas equações quadráticas 12, 13 e 14.

$$\begin{aligned} \text{Sinal analítico} = & 0,0416 + 0,0002 * (\text{tempo adsorção}) - 1,0 \cdot 10^{-6} * (\text{tempo adsorção})^2 + \\ & 0,0478 * (\text{concentração eluente}) - 0,0333 * (\text{concentração eluente})^2 + 3,0 \cdot 10^{-5} * (\text{tempo} \\ & \text{adsorção}) * (\text{concentração eluente}) - 6,1 \cdot 10^{-7} * 105 * (\text{tempo adsorção}) + \\ & 0,0002 * 105 * (\text{concentração eluente}) + 0,0010 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{Sinal analítico} = & 0,0416 + 0,0478 * (\text{concentração eluente}) - 0,0333 * (\text{concentração} \\ & \text{eluente})^2 + 0,0001 * (\text{tempo dessorção}) - 1,2 \cdot 10^{-6} * (\text{tempo dessorção})^2 + 3,0 \cdot 10^{-5} * 105 * (\text{concentração eluente}) - \\ & 6,1 \cdot 10^{-7} * 105 * (\text{tempo dessorção}) + \\ & 0,0002 * (\text{concentração eluente}) * (\text{tempo dessorção}) + 0,0104 \end{aligned} \quad (13)$$

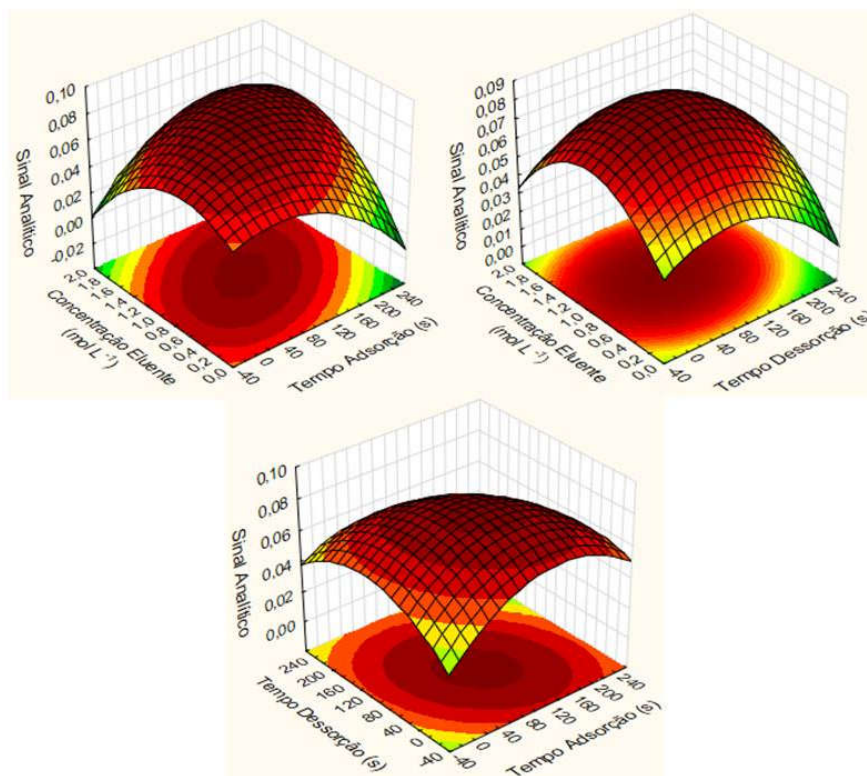
$$\begin{aligned} \text{Sinal analítico} = & 0,0416 + 0,0002 * (\text{tempo dessorção}) - 1,1 \cdot 10^{-6} * (\text{tempo dessorção})^2 + \\ & 0,0001 * (\text{tempo adsorção}) - 1,2 \cdot 10^{-6} * (\text{tempo adsorção})^2 + 3,0 \cdot 10^{-5} * 1 * (\text{tempo} \\ & \text{dessorção}) - 6,1 \cdot 10^{-7} * (\text{tempo dessorção}) * (\text{tempo adsorção}) + 0,0002 * 1 * (\text{tempo} \\ & \text{adsorção}) + 0,0145 \end{aligned} \quad (14)$$

Os pontos estacionários são calculados através das equações quadráticas dadas pelas superfícies de resposta, nas quais é aplicado o critério de Lagrange (Equação 15), a fim de localizar os valores críticos para as variáveis estudadas.

$$H(A_0, B_0) = (\partial^2 y / \partial A^2) \cdot (\partial^2 y / \partial B^2) - (\partial^2 y / \partial A \cdot \partial B)^2 \quad (15)$$

Se $H(A_0, B_0) > 0$ a solução é um ponto de máximo, se $H(A_0, B_0) < 0$ a solução é um ponto de mínimo e se $H(A_0, B_0) = 0$ resulta em um ponto de sela. A Figura 17 mostra as superfícies de resposta obtidas para o modelo proposto.

Figura 17 - Superfícies de resposta obtidas em função do sinal analítico para o planejamento de composto central realizado.



Fonte: Própria autora.

As superfícies de resposta construídas para o modelo proposto mostram que o sinal analítico (variável resposta) passa por um ponto de máximo, dentro da faixa estudada.

A análise de variância para as superfícies apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9534 com um resíduo de 0,0002, indicando que este modelo explica 95% da variabilidade encontrada e que a diferença entre o valor observado e o valor estimado é mínima.

Dentro desse contexto, os valores críticos obtidos para as variáveis estudadas foram 112,2 s para tempo de adsorção, 1,0 mol L⁻¹ para concentração do eluente (HNO₃) e 81,5 s para o tempo de desorção. Portanto, nesse contexto tem-se o sistema de extração totalmente otimizado. A Tabela 6 apresenta os valores definidos para cada uma das variáveis estudadas.

Tabela 6 - Valores ótimos para as variáveis do sistema de extração.

pH	Massa adsorvente	Tempo adsorção	Concentração eluente	Tempo dessorção
9	3 mg	112,2 s	1,0 mol L ⁻¹	81, 5 s

Fonte: Própria autora.

5.3 Cinética de adsorção

A capacidade de adsorção é um dos parâmetros mais importantes das características adsorventes, uma vez que ela determina a quantidade de analito que pode ser adsorvido a partir de uma solução, por uma unidade de massa do adsorvente (RAMANA; YU; SESHIAH, 2013).

O estudo da cinética auxilia na determinação da velocidade de adsorção do analito pelo adsorvente, a qual relaciona as características físicas e químicas de ambos. Parâmetros como: pH, concentração do analito, área superficial do adsorvente e tipo de analito podem influenciar na cinética de adsorção (YARI et al., 2015).

Geralmente, a cinética de adsorção pode ser descrita por três processos diferentes: (i) transferência de massa da fase líquida para a superfície porosa do adsorvente; (ii) difusão dentro da partícula porosa e (iii) adsorção na superfície interna dos poros do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

No processo de transferência de massa, a concentração do analito e a velocidade de agitação podem afetar o sistema, sendo que o aumento da concentração pode acarretar a aceleração da difusão do analito na superfície do adsorvente. O segundo processo é influenciado pela natureza do analito, uma vez que ocorre a difusão dele para o interior dos poros do adsorvente e, por fim, no terceiro processo, as moléculas do analito se movem nos poros do adsorvente, sendo que essa é designado como a etapa determinante, especialmente quando se trata de adsorventes microporosos. Todas as três etapas do processo de adsorção podem ocorrer simultaneamente (NASCIMENTO et al., 2014; MENDES, 2016).

Modelos matemáticos são utilizados para verificar a correlação dos dados experimentais e os mecanismos controladores do processo de adsorção. Dentre os modelos mais utilizados estão o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo fracionário de Avrami, difusão intrapartícula e modelo de Elovich (RAMANA; YU; SESHIAH, 2013).

Para determinar os parâmetros cinéticos do mecanismo de adsorção de Cr(III) pela hematita, os dados experimentais foram adaptados a modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

A quantidade de íons cromo adsorvidos pela quantidade específica de adsorvente, foi calculada pela Equação 16:

$$q_t = (C_0 - C_t).v/m \quad (16)$$

Em que, q_t é a quantidade de íons cromo adsorvido por uma unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min), C_0 é a concentração inicial do íon cromo (mg L^{-1}), C_t é a concentração final do íon cromo (mg L^{-1}) após o equilíbrio, v é o volume da solução (L) em contato com o adsorvente e m é a massa do adsorvente (g) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, sendo utilizado para descrever a adsorção sólido-líquido, e é baseado na suposição de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (RAMANA; YU; SESHIAH, 2013; GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010), e pode ser descrito pela Equação 17 abaixo:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (17)$$

Em que, q_t é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no tempo t (min), q_e é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvida no equilíbrio e k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi apresentado por Ho em 1995, e considera que a química entre o adsorvente e o analito está relacionada com o compartilhamento e/ou troca de elétrons entre os átomos presentes em suas superfícies (YARI et al., 2015). O modelo pode ser descrito pela Equação 18 apresentada abaixo:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / 1 + k_2 q_e t \quad (18)$$

Em que, q_t é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no tempo t (min), q_e é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvida no equilíbrio e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

A taxa inicial de adsorção (h_0) para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser calculada através da Equação 19:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (19)$$

O modelo cinético de Avrami considera que o mecanismo de adsorção pode seguir uma cinética de ordens múltiplas, que se alteram durante o contato do analito com o adsorvente,

fazendo com que a taxa de adsorção não seja constante, assumindo ordens fracionárias que variam de acordo com o tempo de adsorção e a concentração inicial (VARGAS et al., 2011).

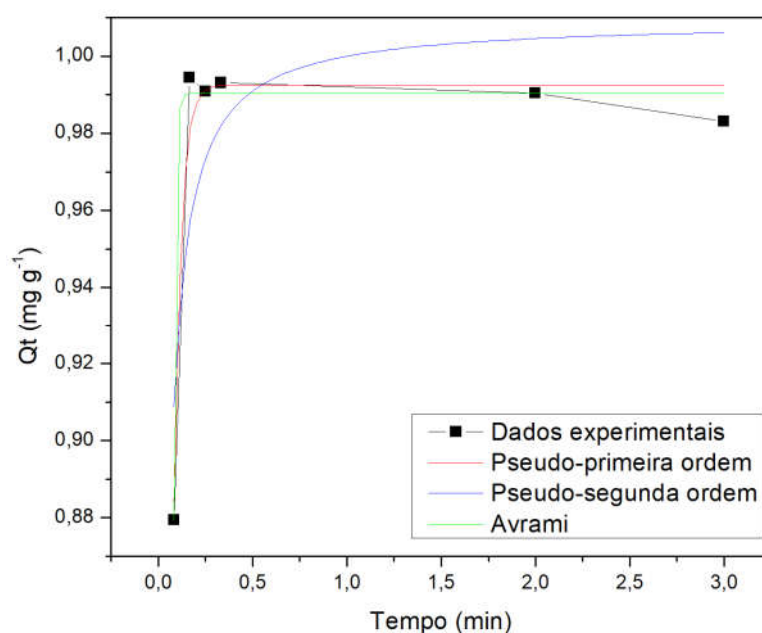
A Equação 20 representa o modelo da cinética de Avrami.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}] \quad (20)$$

Em que, q_t é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no tempo t (min), q_e é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no equilíbrio, K_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção (VARGAS et al., 2011).

Os resultados do ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para a adsorção de íons Cr(III) pela hematita, foram feitos utilizando o OriginPro 8 e são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami, para adsorção de íons Cr(III) utilizando a hematita como adsorvente ($n=3$).



Fonte: Própria autora.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos avaliados foi confirmado através da comparação dos coeficientes de determinação (R^2). A diferença na quantidade de cromo adsorvido experimentalmente com a prevista pelos modelos cinéticos foi avaliada pelo teste Chi-square (X^2), que é expresso na Equação 21.

$$X^2 = \sum_i^n (q_i \text{ experimental} - q_{\text{modelo}})^2 / q_{\text{modelo}} \quad (21)$$

Em que, q_{modelo} é cada valor de q predito pelo modelo ajustado, $q_i \text{ experimental}$ é cada valor de q obtido experimentalmente e n é o número de experimentos realizados.

A Tabela 7 mostra uma comparação entre os parâmetros obtidos para os modelos testados.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr(III) utilizando hematita como adsorvente.

Pseudo-primeira ordem				
k_1 (min⁻¹) ± DP	q_e (mg g⁻¹) ± DP	R²	X²	
26,3933 ± 1,0556	0,9925 ± 0,0041	0,9632	7,6097x10 ⁻⁵	
Pseudo-segunda ordem				
k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ± DP	q_e (mg g⁻¹) ± DP	R²	X²	h_0 (mg g⁻¹ min⁻¹)
107,6730 ± 43,5953	1,0092 ± 0,0185	0,5797	8,6947x10 ⁻⁴	109,6633
Avrami				
k_{AV} (min⁻¹) ± DP	q_e (mg g⁻¹) ± DP	R²	X²	n_{AV}
115,7088 ± 9635,7055	0,9904 ± 0,0025	0,9875	2,5901x10 ⁻⁵	1830,9918
DP = Desvio Padrão				

Fonte: Própria autora.

Para curvas não-lineares, valores de $R^2 \geq 0,85$ podem ser considerados como um bom ajuste (NANTA; KASEMWONG; SKOLPAP, 2018) e em relação ao X^2 , melhores resultados são obtidos para menores valores, desta forma o valor de q experimental se aproxima mais do valor de q calculado.

Os valores de X^2 e R^2 para o modelo de Avrami foram melhores que o modelo de pseudo-primeira ordem, porém a constante de Avrami (k_{AV}) apresentou um erro maior que seu próprio valor e a ordem fracionária da reação (n_{AV}) apresentou um valor muito alto, não sendo encontrado na literatura valores próximos ao do presente trabalho.

O modelo de pseudo-segunda ordem, apresentou um R^2 de 0,5797 e, portanto, não pode ser considerado um bom ajuste.

Dessa forma, os resultados para os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, com um valor de R^2 de 0,9632 e X^2 de $7,6097 \times 10^{-5}$, indicando que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente.

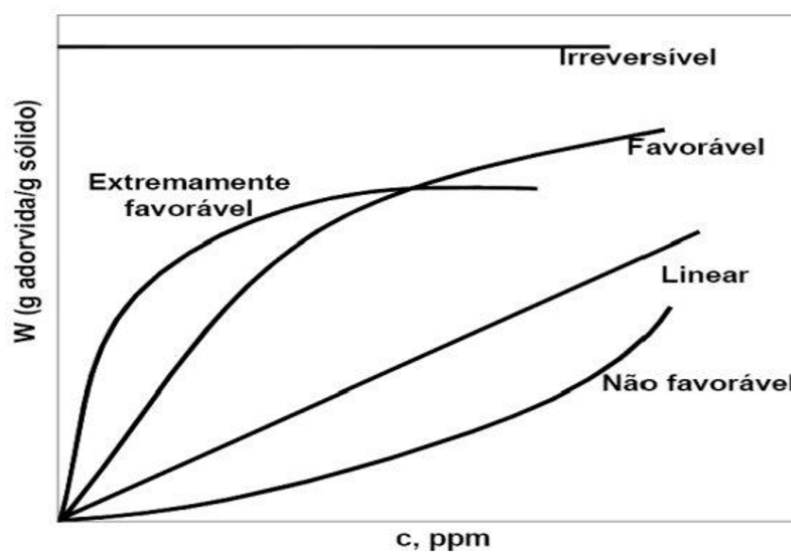
O estudo cinético começou a apresentar um equilíbrio químico em 20 s de adsorção e o tempo ótimo de adsorção obtido na otimização do sistema de extração foi de 112 s, indicando que o método proposto não trabalha dentro do seu tempo de equilíbrio, se caracterizando como uma técnica exaustiva.

5.4 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção relacionam o equilíbrio entre a concentração de analito que é adsorvido pelas nanopartículas do adsorvente e a concentração de analito em solução a uma determinada temperatura. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa, como parte por milhão (ppm) e a concentração de analito adsorvido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As formas típicas das isotermas são mostradas na Figura 19.

Figura 19 - Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993.

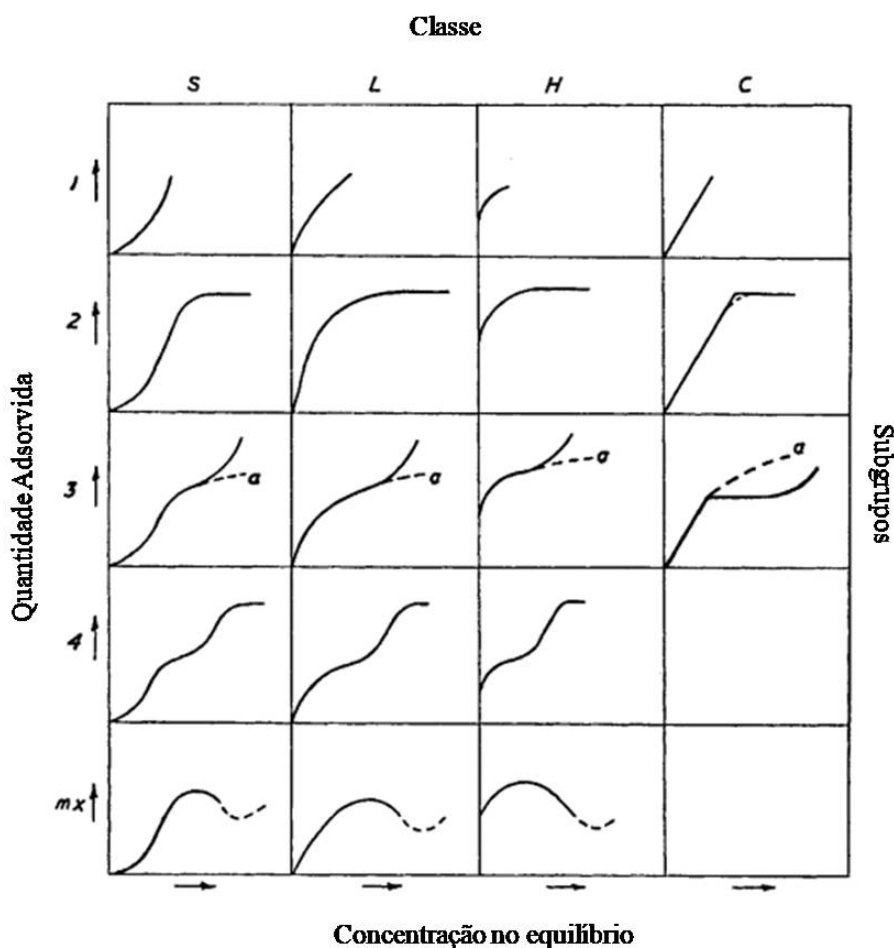
A isoterma linear, passa pela origem e indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas que são convexas para cima são denominadas favoráveis, uma vez que podem ser obtidas grandes quantidades adsorvidas, com baixa concentração de soluto no fluido (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O caso limitante de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade de adsorvente é independente da concentração. As isotermas côncavas para cima são raras e conhecidas como desfavoráveis, ou não favoráveis, devido a sua baixa capacidade de adsorção em concentrações baixas (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

De acordo com Giles e colaboradores (1960), através do formato da curva da isoterma, é possível determinar o mecanismo e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o analito.

Assim, as isotermas foram divididas em quatro classes principais, de acordo com a natureza da inclinação da curva que a descreve, e posteriormente, as classes foram subdivididas em subgrupos, os quais foram organizados de acordo com a forma das partes das curvas mais distantes da origem (GILES et al., 1960). A Figura 20 ilustra um sistema de apresentação das classes e os subgrupos.

Figura 20 - Sistema de classificação das isotermas.



Fonte: Adaptado de GILES et al., 1960.

As isotermas do tipo S (Spherical) indicam que a adsorção inicial é baixa, aumentando à medida que cresce o número de moléculas adsorvidas. Nas isotermas do tipo L (Langmuir) há uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos quando a concentração da solução aumenta. As isotermas do tipo H (High affinity) são um caso especial das curvas do tipo L, sendo observada, quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido e, por fim, as isotermas do tipo C (Constant partition) indicam a partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente (ALVES, 2010).

Os vários tipos de isotermas podem ser analisados por diversos modelos matemáticos, que são representados por equações que relacionam diretamente a quantidade de analito adsorvido em função da concentração do adsorvato. Alguns dos modelos matemáticos utilizados no estudo das isotermas de adsorção são Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich, Redlich Peterson, Sips e Toth (ADEGOKE et al., 2014; SOGUT; CALISKAN, 2017).

As isotermas descrevem a capacidade máxima adsorptiva do adsorvente frente ao analito. Os modelos aplicados na construção das isotermas para o presente trabalho foram Langmuir, Freundlich e Sips, para identificar qual se ajusta melhor ao processo de adsorção da hematita pelo íon cromo.

A quantidade de íons cromo adsorvidos pela quantidade específica de adsorvente, foi calculada pela Equação 16 já descrita anteriormente.

O modelo de isoterma de Langmuir assume uma adsorção em monocamada, em uma superfície uniforme, com um número finito de sítios ativos que são idênticos e equivalentes em energia (ADEGOKE et al., 2014; SOGUT; CALISKAN, 2017).

Quando um sítio ativo é preenchido, nenhuma outra adsorção pode acontecer nele. Portanto, a superfície atinge eventualmente um ponto de saturação, em que a adsorção máxima da superfície será alcançada (ADEGOKE et al., 2014). A Equação 22 representa o modelo matemático para a isoterma de Langmuir.

$$q_e = Q_{m\acute{a}x} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (22)$$

Em que q_e é a quantidade de íons cromo adsorvido por uma unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min), $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é constante de Langmuir (L mg^{-1}), relativa a interação adsorvato/adsorvente e C_e é a concentração do analito (mg L^{-1}) na solução em equilíbrio (SOGUT; CALISKAN, 2017).

Através do valor de K_L , é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L), ou seja, o grau de adsorção, como mostra a Equação 23.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (23)$$

Os valores de R_L mostram se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

A isoterma de Freundlich é aplicável tanto a adsorção em monocamada (quimissorção), quanto à adsorção em multicamadas (fisissorção). Nesse modelo, a superfície do adsorvente é considerada heterogênea, pois possuem diferentes tipos de locais de adsorção (ADEGOKE et al., 2014; SOGUT; CALISKAN, 2017).

A Equação empírica 24 representa o modelo matemático para a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (24)$$

Em que q_e é a quantidade de íons cromo adsorvido por uma unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min), K_F é a constante da isoterma de Freundlich (L g^{-1}), C_e é a concentração do analito (mg L^{-1}) na solução em equilíbrio e $1/n$ é o fator de heterogeneidade, que pode variar entre 0 e 1. Se o valor de $1/n$ for menor que um, a adsorção é normal e se $1/n$ estiver acima de um, a adsorção é cooperativa (SOGUT; CALISKAN, 2017).

Nesse modelo, K_F e n são considerados constantes de Freundlich. Sendo que K_F indica a capacidade de adsorção e n indica a intensidade de adsorção (ADEGOKE et al., 2014).

A isoterma de Sips é a combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo mais adequada para explicar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas. O modelo de Sips prevê a isoterma de Freundlich em baixas concentrações de analito adsorvido, e prevê a capacidade de adsorção em monocamada da isoterma de Langmuir em altas concentrações de analito adsorvido (SOGUT; CALISKAN, 2017).

A Equação 25 representa a isoterma de Sips:

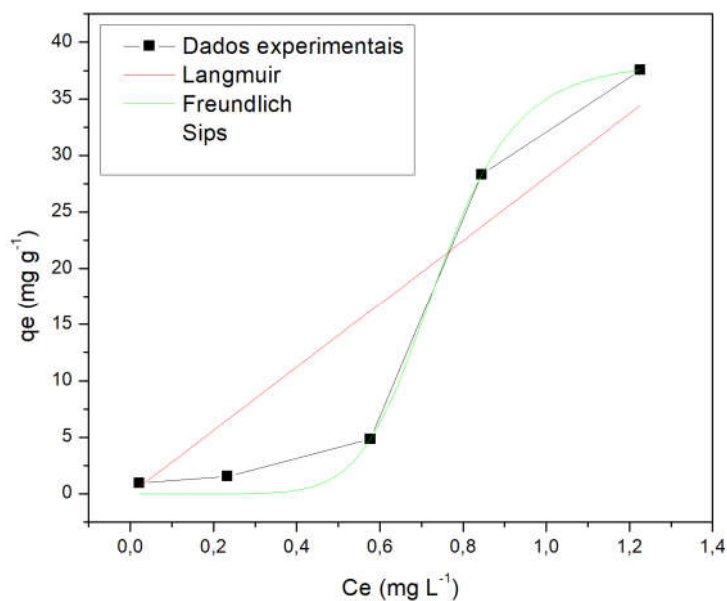
$$q_e = q_{ms} K_S C_e^{n_S} / (1 + K_S C_e^{n_S}) \quad (25)$$

Em que q_e é a quantidade de íons cromo adsorvido por uma unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) em um determinado tempo t (min), q_{ms} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_S é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}), C_e é a concentração do analito (mg L^{-1}) na solução em equilíbrio e n_S é o fator de heterogeneidade adimensional. Se $n_S = 1$, a equação de Sips é reduzida a equação de Langmuir, indicando um processo de

adsorção homogêneo (SOGUT; CALISKAN, 2017). Se $n_s < 1$, o sistema é heterogêneo e se $n_s > 1$, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (NAGY et al., 2017).

As isotermas de equilíbrio de adsorção do íon cromo pela hematita foram ajustadas utilizando o software OriginPro 8 e são apresentadas graficamente através da Figura 21.

Figura 21 - Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.



Fonte: Própria autora.

O teste Chi-square (X^2) (Equação 21 da sessão 5.3), foi usado para determinar o melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais. Os parâmetros e as constantes obtidas para cada modelo avaliado são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção.

Langmuir				
Q_{máx} (mg g⁻¹) ± DP	K_L (L mg⁻¹) ± DP	R_L	R²	X²
1,60.10 ⁶ ± 5,91.10 ¹⁰	1,75.10 ⁻⁵ ± 0,6481	0,9632	0,7882	61,7833
Freundlich				
K_F (L g⁻¹) ± DP	1/n ± DP		R²	X²
28,0967 ± 3,6301	1,6828 ± 0,1879		0,8896	32,1879
Sips				
q_{ms} (mg g⁻¹) ± DP	K_S (L mg⁻¹) ± DP	n_S ± DP	R²	X²
38,2748 ± 1,5254	10,6115 ± 4,0702	0,1280 ± 0,0165	0,9944	1,6251
DP = Desvio Padrão				

Fonte: Própria autora.

Pode-se observar que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção do íon cromo pela hematita, com valores de X² de 1,6251 e R² de 0,9944. Para X², quanto menor o seu valor, menor será a diferença entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos.

O índice de heterogeneidade apresentou um valor de 0,1280, ou seja, n_S < 1, indicando um sistema heterogêneo, apresentando um mecanismo de adsorção que se comporta ora como a isoterma de Freundlich, ora como a isoterma de Langmuir (NAGY et al., 2017).

O valor obtido para a capacidade máxima de adsorção foi de 38,27 mg g⁻¹ indicando um bom desempenho do adsorvente diante da baixa concentração de analito, o que é favorável para o presente trabalho que busca desenvolver um método de extração, em que o analito está presente em concentrações traços na matriz da amostra proposta.

Os resultados mostram que o adsorvente não possui um único sítio de adsorção, porém, eles podem ter a mesma energia, podendo envolver processos de quimissorção, difusão e/ou complexação (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011), o que sugere uma concordância com os resultados obtidos para a adsorção da espécie de cromo neutra (Cr(OH)₃⁰) em pH 9.

A capacidade máxima de adsorção de íons cromo foi comparada a de outros adsorventes, de acordo com dados disponíveis na literatura e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação da capacidade máxima de adsorção de íons cromo para outros adsorventes.

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)	Modelo de Isoterma	Referência
Hematita	38,27	Sips	Presente trabalho
Resíduo de bagaço de cana	3,45	Langmuir	YANG et al., 2009
Lignina	17,97	Langmuir	WU et al., 2008
Carvão ativado de casca de semente de <i>Leucaena leucocephala</i>	27,53	Langmuir	YUSUFF, 2018
Carboximetil cellulose - Dupla camada hidróxidos	46,10	Langmuir	TAN; LI; LIU, 2018

Fonte: Própria autora.

A comparação entre a capacidade máxima de adsorção de cromo para outros adsorventes encontrados na literatura indica que a hematita sintetizada neste trabalho possui grande eficiência, uma vez que ela apresentou uma capacidade de adsorção maior que diversos adsorventes relatados.

5.5 Validação do método proposto

5.5.1 Seletividade

A seletividade de um método analítico é definida como sendo a sua capacidade de identificar ou quantificar, o analito de interesse, de forma inequívoca, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra, como impurezas, diluentes e componentes da matriz (ANVISA, 2018).

Na matriz de etanol combustível são encontrados compostos orgânicos e inorgânicos, que podem ser oriundos da composição natural do etanol, dos processos de estocagem e transporte, ou até mesmo da etapa de cultivo da cana-de-açúcar, em que a planta absorve as substâncias contidas no solo (PEREIRA; LIMA; SILVA, 2016).

No presente trabalho foi avaliado o efeito dos possíveis íons interferentes, a fim de saber se eles comprometem o processo de extração de íons cromo em etanol combustível, sob as condições ótimas para o sistema desenvolvido.

Uma determinada espécie pode não interferir, interferir positivamente ou interferir negativamente na adsorção de íons cromo. O nível de interferência pode ser calculado através da Equação 26.

$$FI = A'/A \quad (26)$$

Em que FI é o fator de interferência, A' é o sinal analítico obtido na pré-concentração do íon cromo na presença do possível interferente e A é o sinal analítico obtido na pré-concentração do íon cromo na ausência do possível interferente (ARAÚJO et al., 2010).

Quando $FI = 1,00$ considera-se que não há interferência no processo de adsorção, se $FI > 1,10$, ocorre um aumento no sinal analítico, indicando uma interferência positiva e quando $FI < 0,90$ ocorre um decréscimo no sinal analítico, indicando uma interferência negativa, sendo que o aumento ou decréscimo de sinal analítico é causado pela presença do interferente (ARAÚJO et al., 2010).

A Tabela 10 mostra os íons interferentes estudados, bem como as proporções analito/interferente utilizadas nos experimentos e o fator de interferência calculado.

Tabela 10 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados (n=3).

Interferente	Proporção analito:interferente (mg L⁻¹)	FI
Pb(II)	1:1	1,00
Cu(II)	1:1	0,90
Zn(II)	1:1	0,80
Ni(II)	1:1	0,79
Pb(II)	1:10	0,72
Cu(II)	1:10	0,90
Zn(II)	1:10	0,52
Ni(II)	1:10	0,63
PO₄³⁻	1:1	1,30
SO₄²⁻	1:1	1,30
Cl⁻	1:1	1,37
CO₃²⁻	1:1	1,00
PO₄³⁻	1:10	1,23
SO₄²⁻	1:10	1,00
Cl⁻	1:10	1,20
CO₃²⁻	1:10	1,16

Fonte: Própria autora.

Observa-se que o processo de extração de cromo em etanol combustível utilizando a hematita como adsorvente, é influenciado por quase todos os íons avaliados, nas proporções de concentração estudadas.

O íon Cu(II) não interfere no sistema em nenhuma das concentrações estudadas. Os íons Pb(II) e CO₃²⁻ não apresentam interferência no sistema quando estão na mesma concentração do analito e o íon SO₄²⁻ não apresenta interferência em concentrações dez vezes maior que a do analito.

Os íons Zn(II) e Ni(II) apresentam interferência negativa em ambas as concentrações estudadas e o íon Pb(II) apresenta interferência negativa quando em concentração dez vezes maior que o analito.

Os íons PO_4^{3-} e Cl^- apresentam interferência positiva no sistema de extração em ambas às concentrações estudadas. O íon SO_4^{2-} apresenta interferência positiva quando está na mesma concentração do analito, enquanto o íon CO_3^{2-} apresenta interferência positiva quando em concentração dez vezes maior que a do analito.

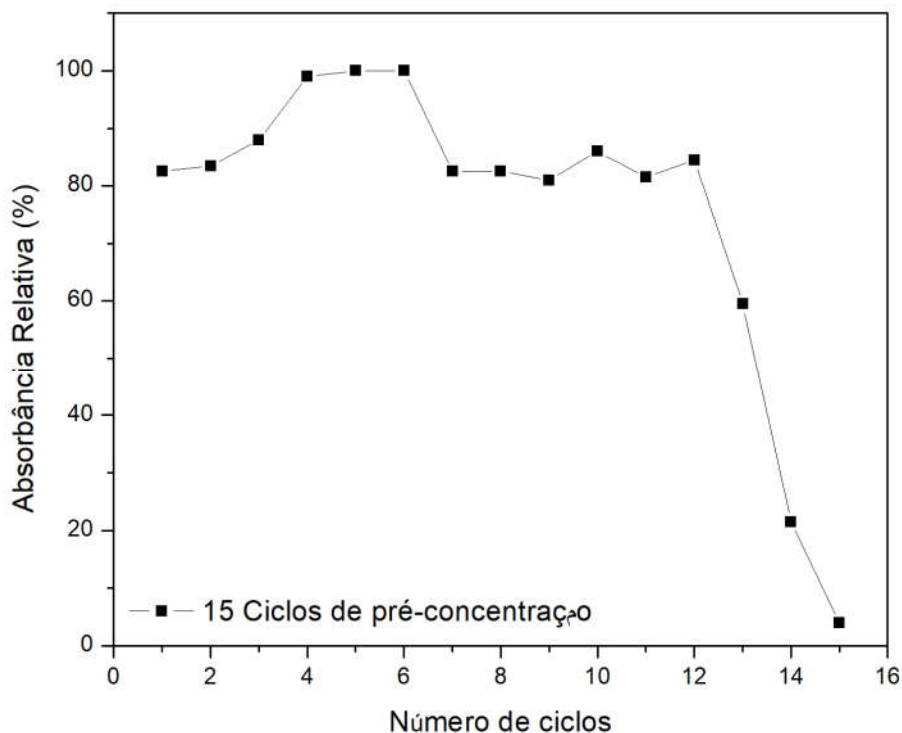
Geralmente, o processo de interferência dos íons está diretamente relacionado a fatores como massa molecular, eletronegatividade e tamanho de raio iônico. Além da interferência ocorrer na fase sólida do adsorvente, ela também pode acontecer na etapa de atomização da chama. Nesse caso, a presença de um elemento facilmente ionizável, pode alterar a extensão da ionização de um elemento menos ionizado. Os elementos que são facilmente ionizáveis, quando ionizados na chama, produzem elétrons que deslocam o equilíbrio de ionização do analito, favorecendo a formação de átomos neutros (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Por mais que os íons testados apresentaram interferência no sinal analítico, eles não se tornam um problema para o desenvolvimento deste trabalho, sendo que foram testados em concentrações maiores do que aquelas esperadas de serem encontradas nas possíveis amostras as quais esta técnica será aplicada.

5.5.2 Estabilidade

A estabilidade foi comprovada através de estudos de reutilização do sistema de DmSPE em seringa. Foram feitas análises sucessivas de ciclos de adsorção/dessorção utilizando os parâmetros já otimizados para o sistema. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para o estudo.

Figura 22 - Estabilidade da hematita em relação a ciclos de adsorção/dessorção.



Fonte: Própria autora.

Os resultados apresentados indicam que a hematita apresenta uma estabilidade praticamente contínua no processo de adsorção/dessorção até os doze primeiros ciclos, decaindo abruptamente nos últimos três.

Adsorventes naturais resistem a vários ciclos de adsorção/dessorção, enquanto que adsorventes sintéticos possuem estruturas mais frágeis quando submetidos a processos de adsorção/dessorção em meio ácido. Por outro lado, os sintéticos apresentam maior área superficial e conseqüentemente, maior capacidade adsortiva, além de contar com métodos simples de sínteses.

Nesse contexto, a hematita apresentou uma boa estabilidade no processo de adsorção/dessorção, quando submetida diversos ciclos, sendo possível fazer análise de até doze amostras consecutivas utilizando uma mesma porção do adsorvente.

5.5.3 Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC}) e eficiência de concentração (EC)

A precisão de um método deve avaliar a proximidade entre os resultados por meio de ensaios com amostras preparadas de acordo com as condições previamente otimizadas para o

método analítico a ser validado. Esse parâmetro pode ser expresso por meio da repetibilidade, da precisão intermediária ou da reprodutibilidade (ANVISA, 2018).

O LD representa a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Esse parâmetro pode ser determinado pelo método visual, da razão sinal-ruído, baseado na determinação do branco ou em parâmetros da curva de calibração (ANVISA, 2018).

O LQ representa a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Esse parâmetro pode ser determinado seguindo o mesmo critério para determinar o LD (ANVISA, 2018).

Os valores obtidos para todos os parâmetros são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros analíticos obtidos para extração de íons cromo.

Parâmetros	Valores
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,5 – 1000
Sensibilidade	0,002
DPR (%)	0,06
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,39
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,30
F _{PC}	50
EC	15
Coefficiente de determinação (R^2)	0,999
Equação da reta	Abs = 0,002[Cr(III)] + 0,001

Fonte: Própria autora.

O valor de LD calculado foi comparado a outras metodologias desenvolvidas para extração e pré-concentração de Cr(III). Alves e Coelho (2013) chegaram a um LD de $1,92 \mu\text{g L}^{-1}$, Ulusoy e colaboradores (2012) relataram um LD de $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$, Pourghazi, Diva e Kamiri (2017) encontraram um LD de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, a metodologia proposta neste trabalho para extração e pré-concentração de Cr(III) possui um LD satisfatório quando comparado com a literatura.

Na literatura são reportados valores do F_{PC} para extração e pré-concentração de Cr(III) por diferentes materiais adsorventes. Pourghazi, Diva e Kamiri (2017) chegaram a um F_{PC} igual a 72 para determinação de Cr(III) usando nanopartículas de $MnFe_2O_4$ enxertadas com ácido tetraetilortosilicato de ácido 3-mercaptopropiônico. Zhang et al. (2014) relataram um F_{PC} igual a 40 para determinação de Cr(III) por extração em nuvem, usando ácido alizarina-3-metiliminodiacético como agente complexante. Tiwari, Sharma e Saxena (2016) encontraram um F_{PC} igual a 79 para determinação de Cr(III) usando Amberlite XAD-16 carregada com ácido salicílico como adsorvente.

Portanto, de acordo com os dados encontrados na literatura, o F_{PC} obtido neste trabalho é satisfatório, uma vez que a hematita utilizada não teve sua estrutura modificada para facilitar o processo de adsorção dos íons cromo, enquanto que os adsorventes relatados na literatura possuem suas estruturas quimicamente modificadas.

O F_{PC} é essencial na avaliação de um sistema de pré-concentração, porém um alto valor de F_{PC} , não está necessariamente associado a uma alta eficiência no processo de pré-concentração. A EC que é responsável por fornecer informações sobre a eficiência do sistema de pré-concentração. A EC para o presente trabalho foi calculada, sendo seu valor igual a 15 min^{-1} , podendo ser considerado como uma boa eficiência para o sistema de extração de cromo pela hematita.

A precisão do método foi calculada através do DPR, apresentando um valor de 0,06%, o que indica uma excelente repetibilidade dos dados (ALVES; COELHO, 2013).

5.5.4 Exatidão

A exatidão é um dos principais parâmetros na validação de um método analítico, uma vez que determina sua aceitação. Nesse caso, a exatidão deve ser obtida por meio do grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo em relação a um valor aceito como verdadeiro (ANVISA, 2018).

Os testes de exatidão do método proposto foram realizados por meio de testes de adição em quatro marcas diferentes de etanol combustível. Considerando que a concentração de íons cromo na matriz das amostras é em nível traço, as amostras foram fortificadas com íon cromo e submetidas ao processo de DmSPE em seringa assistida por ultrassom, sob as condições já otimizadas.

Os resultados de recuperação são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Testes de recuperação de cromo em amostras de etanol combustível.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Sem adição de cromo	< LD	< LD	< LD	< LD
Com adição de cromo 100 mg L⁻¹	112,1 ± 0,0001	80,0 ± 0,0009	120,0 ± 0,0020	113,0 ± 0,0002
Recuperação (%)	112,1	80,0s	120,0	113,0

Fonte: Própria autora.

Os resultados de recuperação se encaixam dentro da faixa aceitável de 80-120% (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), indicando que o método proposto não apresenta problemas relacionados ao efeito de matriz.

A exatidão do método proposto também foi avaliada a partir da análise de um material de referência certificado cujas características são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração dos elementos presentes na amostra de material certificado de água de rio APS-1071.

Água de Rio APS-1071	
Elemento	Valor certificado (mg L⁻¹)
Arsênio	100
Bário	50
Cádmio	50
Cromo	100
Chumbo	100
Mercúrio	20
Selênio	50
Prata	10

Fonte: Própria autora.

O material de referência certificado foi diluído e submetido ao procedimento de DmSPE sob as condições otimizadas anteriormente, e nesse caso, o valor obtido após o procedimento

de DmSPE foi comparado com o valor tabelado do padrão certificado. A Tabela 14 mostra a comparação desses resultados.

Tabela 14 - Análise do material certificado.

Amostra	Método Proposto Cromo (mg L⁻¹)	Valor Certificado (mg L⁻¹)
APS-1071 (água de rio)	100 ± 0,0005	100 ± 0,5

Fonte: Própria autora.

O valor encontrado aponta a alta confiabilidade para o método desenvolvido, uma vez que, apresenta coerência quando comparado ao valor tido como verdadeiro.

6 CONCLUSÃO

O sistema proposto para extração de íons cromo pela hematita em matrizes de etanol combustível é de simples montagem, fácil manuseio e baixo custo, podendo ser prontamente aplicado no controle de qualidade de amostras de etanol.

A simplicidade do método proposto, faz com que ele apresente uma boa frequência analítica, podendo analisar aproximadamente 18 amostras por hora em um sistema de DmSPE. A frequência analítica pode ser melhorada, montando mais de um sistema de DmSPE, uma vez que o banho de ultrassom oferece bastante espaço próximo ao seu ponto de cativação, permitindo analisar amostras em mais de uma seringa por vez.

Cortar os papéis de filtro do tamanho do diâmetro interno da seringa foi uma das maiores dificuldades encontradas no início do desenvolvimento deste trabalho, e, nesse caso, a problemática foi resolvida ao utilizar um perfurador de papel ao invés de uma tesoura.

A técnica miniaturizada utilizada no presente trabalho se enquadra nos parâmetros de química verde, por respeitar o meio ambiente e o analista, minimizando o tempo de preparo da amostra e a quantidade de reagentes utilizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEGOKE, H. I.; ADEKOLA, F. A.; FATOKI, O. S.; XIMBA, B. J. Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 142-154, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401> Acesso em: 27 dez. 2018.

ALEXANDRA, B.; IVETA, Š.; ZUZANA, D. Sorption of copper and zinc by goethite and hematite. **Archives for Technical Sciences**, v. 12, n. 1, p. 59-66, 2015.

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ALMEIDA, J. S.; SOUZA, O. C. C. O.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Pb, Cu and Fe in ethanol fuel samples by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry by exploring a combination of sequential and simultaneous strategies. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 22-26, 2018.

AL-SAAD, K. A.; AMR, M. A.; HADI, D. T.; ARAR, R. S.; AL-SULAITI, M. M.; ABDULMALIK, T. A.; ALSAHAMARY, N. M.; KWAK, J. C. Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water. **Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications**, v. 45, n. 2, p. 335-346, 2012.

ALVES, V. N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 16-22, 2013.

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

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of limit detection. **Analist**, V. 112, p. 199, 1987.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. de la. Green Analytical Chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 497-511, 2008.

ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *Moringa oleifera* Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of Ag (I) in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 9, p. 1727-1732, 2010.

ASGHARINEZHAD, A. A.; EBRAHIMZADEH, H.; MIRBABAELI, F.; MOLLAZADEH, N.; SHEKARI, N. Dispersive micro-solid-phase extraction of benzodiazepines from biological fluids based on polyaniline/magnetic nanoparticles composite. **Analytica Chimica Acta**, v. 844, p. 80-89, 2014.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em etanol combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

BIANCHIN, J. N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, V. N.; ARAÚJO, C. S. T.; COELHO, N. M. M.; CARASEK, E. Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 333-336, 2009.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003. 260 p.

CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. Revisão técnica de José Roberto Moraes d'Almeida. – [Reimpr.]. – 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 748-752, 2002.

CARNEIRO, A. E. V.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. *Scientia Agricola*, v. 53, n. 1, p. , 1996.

CASTRO, R. H. R. de; GOUVÊA, D. Estudo da estabilidade de dispersões de SnO₂ utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 214-219, 2000.

CHAKRABARTY, S.; JANA, T. K.; DE, K.; DAS, S.; DEY, K.; CHATTERJEE, K. Morphology dependent magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanostructures. **Materials Research Express**, n. 1, 17 p., 2014.

DAI, M.; XIA, L.; SONG, S.; PENG, C.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Adsorption of As(V) inside the pores of porous hematite in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 312-317, 2016.

DAVIS, A. P.; BHATNAGAR, V. Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite. **Chemosphere**, v. 30, n. 2, p. 243-256, 1995.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DOĞAN, M.; ALKAN, M.; ÇAKIR, Ü. Electrokinetic properties of perlite. **Journal of colloid and interface Science**, v. 192, p. 114-118, 1997.

FELTRE, R. **Química:** Química Orgânica 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004. 3 v.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. An online continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, p. 259-264, 2003.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. **Biresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8099-8108, 2010.

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

GROVER, V. A.; HU, J.; ENGATES, K. E.; SHIPLEY, H. J. Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles. **Nanomaterials in the Environment**, v. 31, n. 1, p. 86-92, 2012.

HAFEZ, H.; YOUSEF, H. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal ions from aqueous solutions. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 4, n. 6, p. 3018-3028, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Estados Unidos: LTC, 2008.

HE, D.; XIAO, Y.; LIANG, D.; ZHOU, H.; DU, L.; LIU, L. Characterization and application of adsorption material with hematite and polystyrene. **Materials Sciences and Applications**, p. 215-219, 2011.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução de Celio Pasquini. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

KHEZELI, T.; DANESHFAR, A. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 99-118, 2017.

KOCOT, K.; ZAWISZA, B.; MARGUÍ, E.; HIDALGO, M.; SITKO, R. Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes combined with portable total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace amounts of Pb and Cd in water samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 736-742, 2013.

KRAWCZYK, M.; STANISZ, E. Ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction with nano-TiO₂ as adsorbent for the determination of Mercury species. **Talanta**, v. 161, p. 384-391, 2016.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.

LASSOUED, A.; DKHIL, B.; GADRI, A.; AMMAR, S. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3007-3015, 2017.

LIMA, M. L. **Efeito dos métodos de preparação nas propriedades físicas dos óxidos de ferro**. 2016. 30 f. Relatório de Estágio (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, 2016.

LOTFI, Z.; MOUSAVI, H. Z.; SAJJADI, M. Nitrogen doped nano porous graphene as a sorbent for separation and preconcentration trace amounts of Pb, Cd and Cr by ultrasonic assisted in-syringe dispersive micro solid phase extraction. **Applied Organometallic Chemistry**, p. 1-27, 2017.

LUIZ, A. L.; MACIEL, E. V. S.; LANÇAS, F. M. Uma abordagem conceitual das técnicas miniaturizadas de preparo de amostra e suas aplicações na análise de resíduos e contaminantes em matrizes alimentares. **Scientia Chromatographica**, n. 7, v. 3, p. 157-182, 2015.

MA, Z.; SHAN, C.; LIANG, J.; TONG, M. Efficient adsorption of Selenium(IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles. **Chemosphere**, v. 193, p. 134-141, 2018.

MANIKANDAN, A.; VIJAYA, J. J.; MARY, J. A.; KENNEDY, L. J.; DINESH, A. Structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 20, p. 2077-2085, 2014.

MATHEW, J.; JOTHI, N. S. N. Structural and magnetic studies of one dimensional hematite (α -Fe₂O₃) nanorods by hydrothermal method. **International Journal on Applied Bioengineering**, n. 2, v. 9, p. 36-40, 2015.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York: McGraw-Hill chemical engineering series, 5. ed., 1993. 1130 p.

MEIRA, L. A.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. de S.; PEDRA, P. P.; PEREIRA, A. L. C.; TEIXEIRA, L. S. G. Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr and Mn in ethanol fuel samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic solid phase microextraction using CoFe_2O_4 nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 142, p. 144-151, 2018.

MEMON, J. R.; MEMON, S. Q.; BHANGER, M. I.; MEMON, G. Z.; EL-TURKI, A.; ALLEN, G. C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p. 260-265, 2008.

MENDES, M. F.; **Estudo da *Typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e acetossulfam de meio aquoso.** 2016. 123 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

NAGY, B.; MÂNZATU, C.; MĂICĂNEANU, A.; INDOLEAN, C.; LUCIAN, B-T.; MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2 p. 3569-3579, 2017.

NANTA, P.; KASEMWONG, K.; SKOLPAP, W. Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, n. 1, p. 794-802, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, p. 258, 2014.

NOVACANA.COM. Propriedades físico-químicas do etanol. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/propriedades-fisico-quimicas/>>. Acesso em: 29 mar. 2018a.

NOVACANA.COM. Processos de fabricação do etanol. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>>. Acesso em: 28 jun. 2018b.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p.123-130, 2013.

- OLIVEIRA, P. C. A. de; BERTAZZOLI, R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: Uso de microeletrodos para minimizar a queda Ôhmica. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 325-329, 2011.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução de Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 692 p.
- PEREIRA, F. C.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O. Uma breve revisão sobre alguns aspectos do álcool combustível veicular e a análise quantitativa de espécies químicas presentes nesta matriz energética. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1702-1720, 2016.
- PLÓTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPAŃSKA, N.; GUARDIA, M. de la; NAMIEŚNIK, J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, n.73, p.19-38, 2015.
- POURGHAZI, K.; DIVA, M. A.; KARIMI, S. Extraction, preconcentration and spectrometric determination of Al (III) and Cr (III) ions using modified $MnFe_2O_4$ nanoparticles as an efficient adsorbent. **Nanochemistry Research**, v. 2, n. 2, p. 223-229, 2017.
- PROÁLCOOL – PROGRAMA BASILEIRO DE ÁLCOOL. Biodieselbr. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>>. Acesso em: 07 jan. 2018.
- RAMANA, D. K. V.; YU, J. S.; SESHIAIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu(II) and Cd(II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 806-815, 2013.
- RAMING, T. P.; WINNUBST, A. J. A.; VAN KATS, C. M.; PHILIPSE, A. P. The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 346-350, 2002.
- SAINT'PIERRE, T.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 59-67, 2003.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SHIRKHANLOO, H.; KHALIGH, A.; MOUSAVI, H. Z.; RASHIDI, A. Ultrasound assisted-dispersive-micro-solid phase extraction based on bulky amino bimodal mesoporous silica nanoparticles for speciation of trace manganese (II)/(VII) ions in water samples.

Microchemical Journal, v. 124, p. 637-645, 2016.

SILVA, L. A da. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hematite e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico**. 2015. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SODRÉ, F. F.; Química de solos: uma introdução. **Artigos temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 17-29, 2012.

SOGUT, E. G.; CALISKAN, N. Isotherm and kinetic studies of Pb(II) adsorption on raw and modified diatomite by using non-linear regression method. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 26, n. 4, p. 2721-2729, 2017.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Analytical Chemistry**, n. 64, p. 3101-3108, 1992.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 342 p.

TABRIZI, A. B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper (II) determination in water samples and parenteral solutions. **Journal of Hazardous Materials**, p. 260-264, 2007.

TAN, L.; LI, H.; LIU, M. Characterization of CMC-LDH beads and their application in the removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 12870-12878, 2018.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para calculus de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, E. S.; NUNES, L. S. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive X-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper. **Analytica Chimica Acta**, v. 722, p. 29-33, 2012.

TIWARI, S.; SHARMA, N.; SAXENA, R. Online preconcentration procedure for chromium speciation and determination in industrial water samples using flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 32, p. 1321-1325, 2016.

TOMASZEWSKA, J.; JAKUBIAK, S.; MICHALSKI, J.; PRONK, W.; HUG, S. J.; KURZYDŁOWSKI, K. J. A polypropylene cartridge filter with hematite nanoparticles for solid particles retention and arsenic removal. **Applied Surface Science**, n. 366, p. 529-534, 2016.

ULUSOY, H. I.; GURKAN, R.; OZNUR, Y.; AKCAY, M. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for chromium(III) and total chromium prior to flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 131-139, 2012.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722-730, 2011.

WERNER, J.; GRZEŚKOWIAK, T.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; STANISZ, E. Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 121-136, 2018.

WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, X.; HUANG, H. Adsorption of chromium(III) on lignin. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7709-7715, 2008.

YANG, G.; LIU, Y.; SONG, S. Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1497-1503, 2015.

YANG, X.; XIA, L.; LI, J.; DAI, M.; YANG, G.; SONG, S. Adsorption of As(III) on porous hematite synthesized from goethite concentrate. **Chemosphere**, v. 169, p. 188-193, 2017.

YANG, Z.; WANG, B.; CHAI, L.; WANG, Y.; WANG, H.; SU, C. Removal of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solution by adsorption on sugarcane pulp residue. **Journal of Central South University of Technology**, v. 16, p. 101-107, 2009.

YARI, M.; RAJABI, M.; MORADI, O.; YARI, A.; ASIF, M.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions aqueous solutions by grapheme oxide and thiol functionalized grapheme oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 50-57, 2015.

YUSUFF, A. S. Optimization of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Leucaena leucocephala* seed shell activated carbon using design of experiment. **Applied Water Science**, v. 8, 232 p., 2018.

ZHANG, L.; LI, X.; WANG, X.; WANG W.; WANG, X.; HAN, H. Preconcentration and determination of chromium species by cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, p. 5578-5583, 2014.

ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; SIMABUCO, S. M. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 30, n. 12, p. 1441-1452, 1995.