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

Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb^{2+} em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas

Carolina Aparecida de Sousa Silva

Catalão - GO
2018

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

UFG

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: **[X] Dissertação** **[ ] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Carolina Aparecida de Sousa Silva

Título do trabalho: Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb^{2+}em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [ ] NÃO[1]

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

Carolina Ap.ª de Sousa Silva
Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Vanessa Nunes Reis
Assinatura do(a) orientador(a)[2]

Data: 07 / 04 / 2018

[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.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

REGIONAL CATALÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb^{2+} em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas

Carolina Aparecida de Sousa Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração de Química, da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profª. Drª. Vanessa Nunes Alves

Catalão - GO
2018

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

Silva, Carolina Aparecida de Sousa
Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb2+ em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas [manuscrito] / Carolina Aparecida de Sousa Silva. - 2018.
XV, 83 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, 2018.
Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, algoritmos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Óxidos de ferro . 2. Extração magnética em fase sólida. 3. Chumbo.
4. Adsorção. I. Alves, Vanessa Nunes, orient. II. Título.

CDU 543

Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Carolina Aparecida de Sousa Silva**

Aos 20/04/2018 às 14:00 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: **"Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb^{2+}em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas"** apresentada pela candidata: **Carolina Aparecida de Sousa Silva**. 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
Prof. Dr. Wendell K. Tomazelli Coltro	Titular	UFG – Catalão
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

A discente deve fazer as correções dentro do prazo estabelecido.

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

Wendell Coltro
Prof. Dr. Wendell K. Tomazelli Coltro

Luciana Melo Coelho
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

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

(X) Não houve alteração no título. ( ) Houve. O novo título passa a ser:

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata ***Carolina Aparecida de Sousa Silva*** *realizada em 20 de Abril de 2018.*

Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Prof. Dr. Wendell K. Tomazelli Coltro

Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

AGRADECIMENTOS

À Deus, por andar sempre ao meu lado e me dar força e perseverança para alcançar os meus objetivos.

À minha família pelo apoio e incentivo nos estudos, por acreditarem em minha capacidade e esforço, incentivando sempre essa conquista.

Ao Paulo Henrique, por partilhar a vida e sempre acompanhar os meus passos com dedicação e carinho, tornando seus os meus objetivos. Por aconselhar e incentivar nos momentos em que mais precisei. Por se orgulhar e alegrar em cada conquista de minha vida como se fossem suas. E elas são, você é parte de todas elas. Obrigada por tanto.

Aos meus amigos Nara, Renan, Raphael, Leonardo, Alessa, Jordana Thiago e Yagly, por tornarem a caminhada mais leve, por compartilhar tantos momentos dentro e fora da universidade. Carrego comigo um pouco de cada um de vocês.

Às minhas amigas, Lizandra, Myshelle, Claudiane e Karla, pela amizade de tantos anos. Por todo carinho e incentivo nos meus dias de angústia e estresse ao longo dessa caminhada.

Aos meus companheiros do laboratório de pesquisas ambientais (LAPAM), pelos momentos de descontração e pela troca de conhecimentos.

Aos alunos de iniciação científica do grupo de pesquisa em química analítica, em especial ao Wallace e a Bianca, pela oportunidade de despertar em mim o gosto em transferir um pouco do conhecimento adquirido para contribuir com o trabalho e aprendizado de cada um.

À minha Orientadora Vanessa, pela dedicação e conhecimento a mim transferido durante esse tempo em que trabalhamos juntas. Pelas palavras e conselhos que se estendem além da vida acadêmica, minha gratidão.

Ao Prof. Dr. Antonio Nilson Zamunér Filho pelas amostras de magnetita natural utilizadas neste trabalho.

À Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão e a Unidade Acadêmica Especial de Química por possibilitar a realização deste trabalho. A todos os professores e funcionários que contribuíram para esta conquista.

À Universidade Federal de Uberlândia em especial ao laboratório de Espectroscopia Aplicada, pelo auxílio prestado na realização das análises.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão a vocês.

" A batalha mais difícil de ser travada ocorre no teu mundo íntimo. Ninguém a vê, a aplaude ou a censura. É tua. Vitória ou derrota, pertencerá a ti em silêncio. "

Joanna de Ângelis

RESUMO

As nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) são adsorventes promissores e, neste trabalho foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas como adsorvente na adsorção de íons chumbo (Pb^{2+}) utilizando extração magnética em fase sólida (MSPE). O óxido de ferro foi sintetizado pelo método de coprecipitação e as nanopartículas obtidas apresentaram a fase cristalina do óxido, sendo comprovado através da caracterização por Difração de Raio X, Energia Dispersiva de Raio X e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho. A fim de se obter informações sobre a carga superficial do material sintetizado, o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado indicando que a superfície do óxido se encontra carregada negativamente em valores de pH acima de 9,4. Uma vez definido o melhor pH (9,0) para adsorção, a influência das variáveis tempo de agitação e massa do adsorvente foram avaliadas, fixando-as em 4 min e 3,0 mg respectivamente, a fim de se obter as melhores condições do processo de adsorção. A capacidade de adsorção máxima foi obtida pela construção de isotermas de adsorção, tendo sido encontrado um valor de 31,60 $mg.g^{-1}$. Através do estudo cinético, observou-se que a adsorção obedece uma cinética de pseudo-primeira-ordem. Após ter a adsorção otimizada, foram avaliados os melhores parâmetros para dessorção, visando o desenvolvimento de um método de extração/pré-concentração. Assim, 500µL de ácido nítrico 0,5 $mol.L^{-1}$ foram utilizados como eluente. O desempenho analítico foi avaliado por meio dos parâmetros, limite de detecção (L.D.), limite de quantificação (L.Q.), precisão (D.P.R) e os valores encontrados foram 5,44 $\mu g.L^{-1}$; 16,48 $\mu g.L^{-1}$ e 0,25%, respectivamente, sendo a faixa linear do método igual a 16,48 –500 $\mu g.L^{-1}$. Por fim, a exatidão do método foi avaliada a partir de testes de recuperação em amostras de água mineral, água micelar e demaquilante facial com valores de recuperação na faixa de 95,94 – 118%. Além disso, análises de material certificado de referência de água (APS-1071) também foram feitas para constatar a exatidão do método proposto.

Palavras-chave: Óxidos de ferro, extração magnética em fase sólida (MSPE), chumbo, adsorção.

ABSTRACT

The iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles are promising adsorbents and, in this work, they were synthesized, characterized and applied as adsorbents in the adsorption of lead ions (Pb^{2+}) using solid phase magnetic extraction (MSPE). The iron oxide was synthesized by the coprecipitation method and the obtained nanoparticles presented the crystalline phase of the oxide, being proved by the characterization by X-Ray Diffraction, X-ray Dispersive Energy and Absorption Spectroscopy in the Infrared region. In order to obtain information on the surface charge of the synthesized material, the pH at the zero loading point (pH_{PCZ}) was determined indicating that the oxide surface is negatively charged at pH values above 9.4. Once the best pH (9.0) for adsorption was defined, the influence of the variables agitation time and mass of the adsorbent were evaluated, fixing them in 4 min and 3.0 mg respectively, in order to obtain the best conditions of the adsorption. adsorption process. The maximum adsorption capacity was obtained by the construction of adsorption isotherms, and a value of 31.60 $mg.g^{-1}$ was found. Through the kinetic study, it was observed that the adsorption obeys a pseudo-first-order kinetics. After the adsorption was optimized, the best desorption parameters were evaluated, aiming the development of an extraction/preconcentration method. Thus, 500µL of 0.5 $mol.L^{-1}$ nitric acid was used as the eluent. The analytical performance was evaluated by means of the parameters, limit of detection (L.D.), limit of quantification (L.Q.), precision (D.P.R) and values found were 5.44 $\mu g.L^{-1}$; 16.48 $\mu g.L^{-1}$ and 0.25%, respectively, with the linear range of the method being 16.48 -500 $\mu g.L^{-1}$. Finally, the accuracy of the method was evaluated from recovery tests on samples of mineral water, micellar water and facial makeup with recovery values in the range of 95.94 - 118%. In addition, analyzes of certified water reference material (APS-1071) were also made to verify the accuracy of the proposed method.

Keywords: Iron oxides, solid phase magnetic extraction (MSPE), lead, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4). 10
FIGURA 2: Distribuição de dipolos na magnetita (Fe_3O_4). 11
FIGURA 3: Fluxograma de síntese da magnetita utilizando o método de coprecipitação. 13
FIGURA 4: Difratogramas de Fe_3O_4 antes e após a adsorção. 23
FIGURA 5: Análise por EDX da Fe_3O_4 antes da adsorção. 25
FIGURA 6: Análise por EDX da Fe_3O_4 após a adsorção. 26
FIGURA 7: Análise por IV das nanopartículas de magnetita antes e após a adsorção..... 27
FIGURA 8: Ilustração do mecanismo de protonação e desprotonação na superfície de um adsorvente. 28
FIGURA 9: Gráfico de avaliação do pH_{PCZ} do Fe_3O_4 (n=3)..... 28
FIGURA 10: Avaliação do potencial de adsorção da magnetita de acordo com o pH (n = 3). 29
FIGURA 11: Mecanismo de adsorção de Pb^{2+} por nanopartículas magnéticas. 31
FIGURA 12: Distribuição das espécies de chumbo. 31
FIGURA 13: Comparação da eficiência de adsorção da magnetita sintética frente a natural. 32
FIGURA 14: Difratograma magnetita natural. 33
FIGURA 15: Avaliação da influência da massa de magnetita. 34
FIGURA 16: Comparação entre métodos de agitação (n = 3). 35
FIGURA 17: Efeito da variação do tempo no processo de adsorção de íons Pb^{2+} (n = 3). 36
FIGURA 18: Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de Pb^{2+} utilizando a magnetita como adsorvente. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami (n = 3). 40
FIGURA 19: Otimização da dessorção (n = 3). 43
FIGURA 20: Otimização da dessorção – Comparação, entre os três ciclos, do ponto referente às condições definidas como ótimas (n = 3). 43
FIGURA 21: Classificação das isotermas de acordo com a curvatura. 45

FIGURA 22: Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (n = 3). 49
FIGURA 23: Estabilidade da magnetita (Fe_3O_4) frente a 20 ciclos de separação/eluição (n = 3). 54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Concentrações de Pb(II) e dos possíveis interferentes..... 20
TABELA 2: Tamanho médio do cristalito do Fe_3O_4 antes e após a adsorção. 24
TABELA 3: Parâmetros cinéticos para adsorção de Pb^{2+} utilizando Fe_3O_4 como adsorvente..... 41
TABELA 4: Avaliação da liberação de ferro relacionada ao pH do meio..... 42
TABELA 5: Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção..... 49
TABELA 6: Comparação da capacidade máxima de adsorção de chumbo para outros adsorventes..... 50
TABELA 7: Proporção entre analito/interferente e seus respectivos fatores de interferência..... 52
TABELA 8: Figuras de mérito do método proposto para pré-concentração de Pb^{2+}. 55
TABELA 9: Testes de recuperação de Pb^{2+}. 57
TABELA 10: Análise de material certificado. 58

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Scherrer 14
Equação 2: Quantidade de analito adsorvida em função do tempo 18
Equação 3: Quantidade de analito adsorvida por grama de adsorvente 19
Equação 4: Limite de detecção 21
Equação 5: Limite de quantificação 22
Equação 6: Modelo não linear de Langmuir 38
Equação 7: Constante de equilíbrio de Langmuir 38
Equação 8: Fator de separação de Langmuir 38
Equação 9: Modelo não linear de Freundlich 39
Equação 10: Modelo não linear de Sips 40
Equação 11: Teste Chi-Square (X^2) 46
Equação 12: Modelo cinético de pseudo primeira-ordem 46
Equação 13: Modelo cinético de pseudo segunda-ordem 47
Equação 14: Taxa de adsorção inicial 47
Equação 15: Modelo fracionário de Avrami 48
Equação 16: Fator de interferência 51

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Sinal analítico da solução contendo o analito de interesse
A'	Sinal analítico da solução contendo o analito de interesse na presença do interferente
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C_e	Concentração no equilíbrio
C_f	Concentração final
CMA	Capacidade máxima adsortiva
C_o	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Extração em ponto nuvem
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
D.P.R	Desvio padrão relativo
DRX	Difração de raios x
EDX	Energia dispersiva de raios x
FAAS	Espectrometria de absorção atômica por chama
FI	Fator de interferência
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
FWHM	Largura a meia altura
h_o	Taxa de adsorção inicial
ICDD	Centro Internacional para dados de difração
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
K_{AV}	Constante cinética de Avrami
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
K_S	Constante de equilíbrio de Sips

K_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
K_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
L.D	Limite de detecção
LLE	Extração líquido-líquido
L.Q	Limite de quantificação
MPs	Partículas magnéticas
MSPE	Extração magnética em fase sólida
n_{AV}	Ordem fracionária de Avrami
n_F	Eficiência do processo de adsorção
NPs	Nanopartículas magnéticas
n_S	Índice de heterogeneidade
OMN	Óxidos de metais de transição nanométricos
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCZ	Ponto de carga zero
pH_{PCZ}	Valor do pH no ponto de carga zero
q_e	Quantidade de espécie adsorvida no equilíbrio
$Q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de soluto adsorvida no tempo t
R_L	Fator de separação
R^2	Coeficiente de correlação
SPE	Extração em fase sólida
TC	Tamanho do cristalito
V_S	Volume da solução
X^2	Chi-square

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1. Chumbo 3

2.2. Técnicas de extração e pré-concentração 5

2.3. Extração magnética em fase sólida 8

2.4. Magnetita 9

3. OBJETIVOS 12

3.1. Objetivo Geral 12

3.2. Objetivos Específicos 12

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 12

4.1. Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação 12

4.2. Caracterização das nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) 14

4.2.1. Difração de raios X (DRX) 14

4.2.2. Energia dispersiva de raios X (EDX) 14

4.2.3. Espectrocospia de absorção na região do infravermelho (IV) 15

4.2.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) 15

4.3. Estudos de Adsorção 16

4.3.1. Efeito do pH no mecanismo de adsorção 16

4.3.2. Avaliação da massa de Fe_3O_4 na adsorção de íons Pb^{2+} 17

4.3.3. Avaliação do tempo de agitação na adsorção de íons Pb^{2+} e cinética de adsorção 17

4.5. Otimização dos parâmetros de dessorção 18

4.6. Isotermas de adsorção 19

4.7. Avaliação do desempenho analítico 19

4.7.1. Seletividade 19

4.7.2. Estabilidade da magnetita como adsorvente 21

4.7.3. Faixa linear, precisão, limite de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) . 21
4.7.4. Exatidão 22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 22
5.1. Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) 22
5.1.1. Difração de raios X (DRX) 22
5.1.2. Tamanho médio do cristalito (TC) 24
5.1.3. Energia dispersiva de raios X (EDX) 24
5.1.4. Espectrocospia de absorção na região do infravermelho (IV) 26
5.1.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) 27
5.2. Estudos de Adsorção 29
5.2.1. Efeito do pH no mecanismo de adsorção 29
5.2.2. Avaliação da massa de Fe_3O_4 na adsorção de íons Pb^{2+} 34
5.2.3. Avaliação do tempo de agitação na adsorção de íons Pb^{2+} 34
5.3. Cinética 36
5.4. Teste da liberação de ferro 41
5.5. Otimização dos parâmetros de dessorção 42
5.6. Isotermas de adsorção 44
5.7. Avaliação do desempenho analítico 51
5.7.1. Seletividade 51
5.7.2. Estabilidade 53
5.7.3. Faixa linear, precisão, limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q.) 54
5.7.4. Exatidão 56
6. CONCLUSÃO 59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 61

1. INTRODUÇÃO

Diariamente, de forma involuntária, entramos em contato com diversos íons metálicos, seja no ar, na água, em produtos industrializados (cosméticos, maquiagens, remédios, desodorantes, tinturas usadas nas tatuagens, etc.) e até mesmo em alimentos (fertilizantes, embalagens, agrotóxicos, etc.), sendo esse contato impossível de ser evitado em alguns casos (MARINOVICH *et al*., 2014).

Alguns metais como o sódio, zinco, ferro, magnésio e o cálcio são essenciais para a realização de algumas funções fisiológicas dos seres vivos, entretanto, quando em grandes concentrações podem ocasionar doenças. Existem ainda alguns metais que não possuem nenhuma função fisiológica nos organismos vivos e que podem ser absorvidos com facilidade e bioacumulados. Esses metais merecem uma atenção especial por serem altamente tóxicos (LUO. H *et al*., 2017). Dentre eles o mercúrio, cádmio, arsênio, cromo e o chumbo, estão entre os íons metálicos que mais causam problemas de saúde. O chumbo, por exemplo, é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana, uma vez que este íon afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano desencadeando quadros de anemia, encefalopatia, cefaléia, alucinações, perda de memória, convulsões, paralisia, deficiência renal, hepatotoxicidade, neoplasias e, nos últimos tempos, tem sido associado com a redução da fertilidade feminina e masculina e com a ocorrência de abortos espontâneos (SOARES, 2006).

Considerando a toxicidade dessas espécies, o desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de fazer a determinação e possibilitar seu controle e monitoramento em diferentes tipos de amostras torna-se primordial.

Diferentes técnicas espectroanalíticas tais como espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) permitem a determinação desses íons, entretanto devido a problemas relacionados à precisão e sensibilidade, uma etapa de pré-tratamento pode se fazer necessária utilizando métodos de separação/pré-concentração como a extração em fase sólida (SPE), que

consiste na transferência de massa de uma fase líquida (amostra) para uma fase sólida adsorvente e que apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos de extração como, por exemplo, a simplicidade, o baixo risco de contaminação da amostra e uma grande variedade de adsorventes disponíveis (SOARES, 2012).

Normalmente, materiais que apresentam uma área superficial com alta porosidade possuem uma boa capacidade adsortiva. Entre os adsorventes disponíveis, os materiais nanoestruturados apresentam uma boa capacidade de adsorção de íons metálicos tóxicos e de compostos orgânicos em diferentes tipos de amostras. Óxidos de metais de transição nanométricos (OMN), incluindo os óxidos férricos, óxidos de manganês e de alumínio estão sendo intensivamente estudados para tal fim, pois apresentam propriedades específicas como área superficial elevada e estrutura microporosa (RODRIGUES, 2014).

Óxidos magnéticos como a magnetita (Fe_3O_4), têm recebido atenção especial nesses últimos anos por serem bons adsorventes e apresentarem grande potencial de aplicação em diferentes áreas de trabalho. A característica adsortiva e seu caráter fortemente magnético fazem com que esses óxidos sejam aplicados desde a processos de descontaminação da água até a processos de adsorção de metais de vários tipos de amostras, combinando as técnicas de adsorção e separação magnética (LEAL, 2006).

Esses óxidos são adsorventes sintéticos considerados materiais de fácil obtenção por diferentes processos de síntese, e em alguns casos são tidos como subprodutos e/ou rejeitos de processos industriais.

Neste contexto, este trabalho, propõe a avaliação da magnetita obtida pelo método de coprecipitação na adsorção de íons chumbo em meio aquoso visando posteriormente o desenvolvimento de uma metodologia baseada na extração/pré-concentração de íons metálicos por extração magnética em fase sólida para determinação de chumbo em amostras diversas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para determinação de íons chumbo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Chumbo

Dentre os íons metálicos que causam mais preocupação, por sua toxicidade e larga utilização, encontra-se o chumbo, um metal de boa maleabilidade, baixo ponto de fusão, resistente a corrosão e de alta densidade (SILVA, 2017).

Esse metal raramente é encontrado no seu estado elementar sendo, a galena (PbS), o mineral de chumbo mais comum com 86,6% deste metal em sua composição. Outros minerais de importância comercial são o carbonato de chumbo (cerusita) e o sulfato de chumbo (anglesita), que são naturalmente formados a partir da galena (CHAVES, 2008).

As propriedades desse metal despertam o interesse de sua utilização por indústrias de diferentes segmentos como, por exemplo, na fabricação de baterias, produção de tintas e pigmentos, aditivos plásticos, ligas metálicas e revestimento de cabos. Com o crescimento da população e a evolução constante da indústria o consumo interno de chumbo tende a aumentar visto que o país é um expressivo consumidor de produtos que apresentam esse metal em sua composição (Balanço Mineral Brasileiro, 2001).

Esse consumo é abastecido pela produção secundária do país e a importação de produtos manufaturados, uma vez que a produção primária representa 0,4% da produção mundial (DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral). Como consequência do grande uso de chumbo, são descartados nas águas e nos corpos receptores uma quantidade total de $9{,}7.10^4$ até $1{,}8.10^5$ toneladas métricas desse íon por ano. Os responsáveis pela maior quantidade desses descartes são os processos de manufatura de metais (GODOI et al., 2007).

Um caso recente, acontecido no estado do Pará, serve como exemplo de descarte dos processos de manufatura de metais. Uma mineradora Norueguesa instalada na cidade de Barcarena (PA), descartou através de dutos clandestinos seus rejeitos no rio Murucupi e no rio Pará. A empresa afirma que os descartes receberam tratamento antes de serem despejados no rio, no entanto, amostras coletadas por pesquisadores do Instituto Evandro Chagas

indicaram a presença de elementos como sódio, alumínio, altos níveis de nitrato e chumbo sendo este último, encontrado em níveis cinco vezes maior do previsto na legislação (JORNALISMO. Fantástico, Rio de Janeiro: Rede Globo, 4 de março de 2018. Programa de TV).

O lançamento dos efluentes contaminou rios e igarapés e atingiu comunidades quilombolas e ribeirinhas pelos cursos dos rios Murucupi e rio Pará. Nesses locais, as pessoas apresentam sintomas como coceiras, anemia, dores no estômago e diarréia. Um estudo realizado pela Universidade Federal do Pará (UFPA), mostra que esses moradores podem estar expostos de forma crônica ao chumbo, os pesquisadores coletaram fios de cabelo de 90 pessoas de 15 comunidades entre o ano de 2015 e 2017 e, identificaram que 80% dessas pessoas apresentaram uma concentração maior do metal no cabelo (JORNALISMO. Fantástico, Rio de Janeiro: Rede Globo, 4 de março de 2018. Programa de TV).

Quando nenhum tipo de desastre é observado, a contaminação por chumbo pode ter origem nas fontes mais comuns como poeira, ar, água, bebidas e alimentos contaminados, além de que em certas atividades profissionais existe também a possibilidade de absorção pela pele. Outras fontes como os cosméticos faciais, brinquedos pintados, tintura de cabelo e água de tubulação com solda de chumbo também podem aumentar o total de chumbo absorvido pelo organismo. Os efeitos tóxicos da contaminação por esse íon metálico, além dos já mencionados, normalmente estão relacionados a problemas no sistema nervoso, hematológico, cardiovascular e renal (KLEINUBING et al., 2006).

Considerando a toxicidade desse metal, a Legislação Brasileira, através da Resolução COMANA nº 430 de 13 de maio de 2011, estabelece como limite máximo para emissão de chumbo em efluentes o valor de 0,5 mg/L (CONAMA, 2011).

Para minimizar o efeito dessas substâncias sobre o meio ambiente e a saúde humana, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de novas tecnologias para determiná-las e removê-las, porém sua determinação direta pode apresentar limitações mesmo com o uso de métodos analíticos mais sofisticados como a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Essas limitações podem ser contornadas pela utilização de

técnicas de separação e pré-concentração, tais como: extração líquido-líquido, coprecipitação, precipitação e extração por fase sólida (SPE) (ALVES, 2011).

2.2. Técnicas de extração e pré-concentração

A necessidade de determinação de íons metálicos em matrizes complexas torna-se relevante, principalmente, no que se refere à saúde humana e ao meio ambiente. As técnicas mais comumente utilizadas para extração e/ou pré-concentração de compostos são: Extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem, e extração em fase sólida. Estas técnicas de preparação de amostras têm sido automatizadas para uso em análises de rotina, pois diminuem o tempo de assistência do analista durante a análise, eliminam erros humanos de manipulação, evitam o risco de contato com substâncias prejudiciais à saúde e aumentam, significativamente, o número de análises de amostras por tempo (SOARES, 2008).

A extração líquido-líquido *(LLE, do inglês Liquid-Liquid Extraction),* é um processo que envolve a transferência de massa entre dois líquidos imiscíveis ou pouco miscíveis, tendo a capacidade de realizar separações. Geralmente, a extração ocorre pelo contato de um elevado volume de amostra com uma alíquota do solvente orgânico, na qual ocorre o enriquecimento do analito (HIDAYAH et al., 2018). Apesar da LLE apresentar eficiência na extração e na pré-concentração de analitos, o processo requer grandes volumes de solventes orgânicos e caracteriza-se pela demora. Além disso, a separação das fases é frequentemente complicada devido a formação de emulsão gerando, consequentemente, perdas do analito e ocorrência de contaminação (CARASEK *et al*., 2002).

Amplamente empregada na extração e pré-concentração de metais a extração em ponto nuvem (CPE, *do inglês Cloud Point Extraction*) é uma alternativa à extração líquido-líquido e está relacionada com a separação de fases que ocorre em soluções aquosas de agentes tensoativos não iônicos que se tornam turvas quando aquecidas a uma temperatura conhecida como o ponto de nuvem, formando um sistema de duas fases: uma fase aquosa com algumas micelas solubilizadas, e uma fase rica de alta concentração das micelas formadas entre o surfactante e o analito. Quaisquer espécies que interajam com

o sistema de micelas podem ser extraídas, a partir da solução inicial, podendo ser igualmente pré-concentrado (OJEDA *et al*., 2010).

Os procedimentos envolvendo a extração por ponto nuvem apresentam algumas vantagens como o baixo custo, segurança, rapidez, simplicidade e alta capacidade de concentrar uma grande variedade de analitos de diferentes naturezas, com alto fator de concentração e recuperação apresentando resultados compatíveis com outras técnicas de pré-concentração (CARVALHO, 2013).

A extração em fase sólida *(SPE, do inglês Solid Phase Extraction)* é uma das ferramentas mais empregadas para extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas uma vez que, em relação a outros tipos de extração, esta se desenvolve de forma simples, requer pouca quantidade de solvente, os riscos de contaminação são minimizados, é de baixo custo e, além disso, apresenta facilidade de automação. O método utiliza princípios semelhantes ao de extração líquido-líquido, envolvendo um particionamento de solutos entre as duas fases. Na extração líquido-líquido, o particionamento ocorre entre duas fases líquidas pouco miscíveis, já na SPE esse particionamento ocorrerá entre a fase sólida (sorvente) e uma segunda fase que pode ser um líquido, fluido supercrítico, emulsão ou um gás (MORTAZAVI *et al*., 2012).

A extração em fase sólida pode ser realizada em batelada ou em fluxo. Na extração realizada em batelada o sólido extrator é diretamente misturado à solução da amostra, enquanto que na extração realizada em fluxo, um fluxo constante atravessa um pequeno tubo, disco ou cartucho contendo a fase sólida empacotada (TEIXEIRA et al., 2004).

O princípio dessa técnica envolve basicamente três etapas: Na primeira o sorvente é ativado deixando os sítios disponíveis, na segunda a solução contendo o composto de interesse passa através do cartucho preenchido com o sorvente, nesta etapa os compostos de interesse serão retidos pelos sítios ativos do sorvente. Em uma terceira etapa, o analito retido é eluído usando-se um eluente adequado em um processo chamado de dessorção que pode ocorrer em uma ou mais etapas de eluição (QUEIROZ et al., 2001; ALVES, 2011).

Mohammadi e colaboradores (2010) avaliaram o potencial dos nanotubos de carbono modificados para separação simultânea e pré-concentração de Pb, Cd, e Ni. O método, utilizando extração em fase sólida, foi aplicado para a determinação de metais traço em amostras biológicas e de água com resultados satisfatórios apresentando limites de detecção de 0,32, 0,17 e 0,04 $ng.mL^{-1}$ para Pb, Cd e Ni respectivamente e um desvio padrão relativo de até 1,7%.

Tuzen e colaboradores (2016) estudou a extração em fase sólida para separação, pré-concentração e determinação de Pb, Cd e Zn utilizando como fase sólida (sorvente) um polímero biodegradável de polihidroxibutirato dietanol amina (PHB-DEA). Os limites de detecção foram de 1,05 $\mu g.L^{-1}$ para Pb, 0,42 $\mu g.L^{-1}$ para Cd e 0,13 $\mu g.L^{-1}$ para Zn. Os limites de quantificação foram 3,47 $\mu g.L^{-1}$, 1,39 $\mu g\ L^{-1}$e 0,43 $\mu g.L^{-1}$ para Pb, Cd e Zn respectivamente. O método otimizado foi aplicado à água de torneira e amostras de alimentos mostrando resultados satisfatórios.

A extração em fase sólida foi também aplicada por Baghban e colaboradores (2017) a estudos de adsorção utilizando compostos de nanodiamantes como sorvetes para a adsorção de Pb e Cu em amostras de água na Turquia. Sob as condições experimentais ótimas o desvio padrão relativo foi de 0,9 e 1,5% para Pb e Cu e, o limite de detecção apresentou valores de 42 e 22 $\mu g.L^{-1}$ para Pb e Cu, respectivamente.

A escolha da natureza e a propriedade do sorvente é uma variável crítica para a eficiência do procedimento de extração em fase sólida (MORTAZAVI *et al*., 2012). Os adsorventes que permitem velocidade de retenção rápida e aqueles com uma alta capacidade adsortiva são muitas vezes os mais empregados (JAL *et al*., 2004). Entre as fases sólidas empregadas na SPE, destacam- se as sílicas funcionalizadas, o carvão ativado e diversos materiais naturais. No entanto, alguns óxidos metálicos têm encontrado uma vasta aplicação em processos de adsorção de metais em diversas matrizes biológicas e ambientais.

2.3. Extração magnética em fase sólida

A extração magnética em fase sólida (MSPE, *do inglês Magnetic extraction in solid phase*) com partículas magnéticas (MPs) como sorventes, tem despertado grande interesse na comunidade analítica nos últimos tempos por ser uma alternativa interessante à SPE típica (LEMOS *et al*., 2008). Essa técnica de extração baseia-se na utilização de um sorvente magnético, permitindo a dispersão do mesmo num grande volume de amostra, seguido pela recuperação eficiente do sorvente facilitada por um campo magnético externo (MAYA *et al*., 2017). Neste procedimento, as MPs são adicionadas à solução da amostra de interesse e o analito alvo é adsorvido na superfície dessas partículas, que são separadas da solução aquosa por meio de uma força magnética externa. Em seguida, o analito alvo é facilmente dessorvido pelo eluente. Em comparação com a SPE convencional, o pré-tratamento da amostra é grandemente simplificado pelo emprego de MSPE, uma vez que a separação de fases pode ser rápida e facilmente realizada aplicando um campo magnético externo (ARTEAGA *et al*., 2010).

A técnica de separação magnética foi inicialmente relatada por Robinson e colaboradores em 1973 para fins biotecnológicos. Em 1987, Wikstrom e colaboradores relataram separações de fase mais rápidas em procedimentos de extração líquido-líquido do que em outros métodos convencionais usando aditivos magneticamente susceptíveis (ferrofluidos ou partículas de óxido de ferro) a um campo magnético externo. Mais tarde, em 1996, Towler e colaboradores utilizaram magnetita revestida de dióxido de manganês como um material adsorvente para recuperação de rádio, chumbo e polônio em amostras de água do mar. No entanto, o termo de extração magnética em fase sólida (MSPE) foi introduzido pela primeira vez por Safarikova e Safarik em 1999 para fins analíticos.

Uma série de sorventes magnéticos para MSPE já foram relatados na literatura científica, incluindo o uso direto de nanopartículas magnéticas (NPs) após a funcionalização de superfície (SAFARIKOVA *et al.,* 1999; LIU *et al.,* 2009), ou o uso de materiais contendo NPs magnéticas combinadas com polímeros molecularmente impressos (XIAO *et al*., 2013), nanotubos de carbono (DING *et al*., 2011), ou grafeno (SUN *et al*., 2015). Tais sorventes magnéticos

têm sido amplamente explorados como materiais para aplicações nos domínios da biotecnologia e medicamentos, para separar células e isolar proteínas, enzimas ou peptídeos. No entanto, ao longo dos últimos anos, esse material tem sido cada vez mais utilizado para análise de metais traço em diferentes tipos de matrizes.

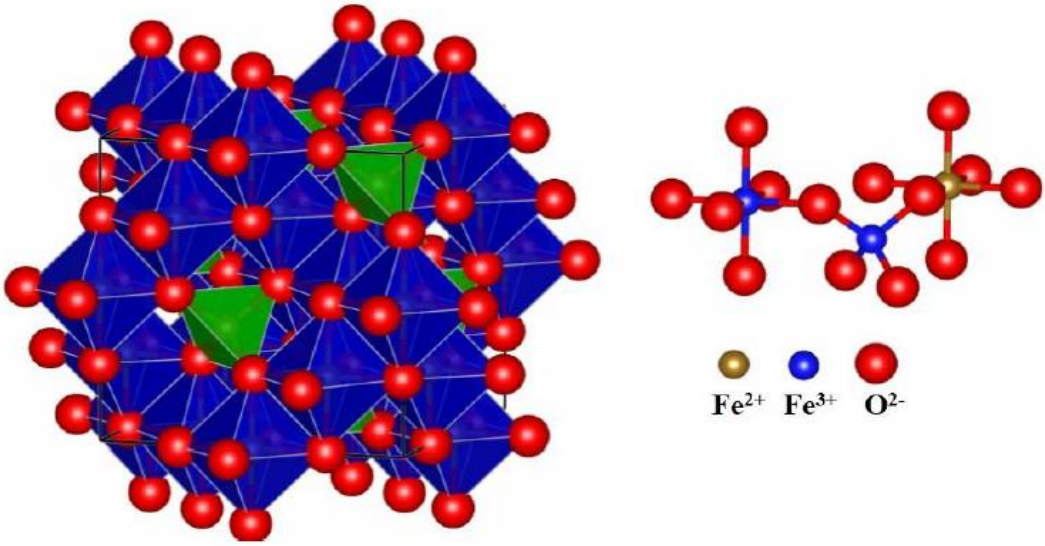
Suleiman e colaboradores (2009) desenvolveram um método para a separação/pré-concentração de vestígios de Cr, Cu e Pb em amostras ambientais por extração magnética em fase sólida (MSPE) utilizando nanopartículas de sílica magnética imobilizadas com Bismuthiol-II como sorvente. A separação dos íons metálicos da solução aquosa contendo as nanopartículas magnéticas foi facilmente realizada pela aplicação de um campo magnético externo. Foram estudadas e estabelecidas condições experimentais ótimas, incluindo pH, volume da amostra, concentração e volume de eluente. Sob as melhores condições experimentais, verificou-se que os limites de detecção para Cr, Cu e Pb foram 0,043, 0,058 e 0,085 $ng.mL^{-1}$ e seus desvios-padrão relativos foram 3,5%, 4,6% e 3,7%, respectivamente. O método foi aplicado com sucesso na determinação dos analitos alvo em amostras de água de rios e lagos. Comparado com os métodos estabelecidos, o método proposto foi caracterizado com alto fator de enriquecimento, separação rápida e baixos limites de detecção.

2.4. Magnetita

Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro, esse elemento representa 35% da massa total do planeta e é o mais abundante da Terra. Uma pequena parte é encontrada no estado livre, mas, a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita (αFe_2O_3), que apresenta 70% em massa de ferro, goethita ($\alpha FeOOH$), com 63% em massa de ferro, e magnetita (Fe_3O_4), que apresenta, aproximadamente, 72% em massa de ferro (OLIVEIRA, 2013).

A magnetita (Fe_3O_4), contem em sua estrutura o elemento ferro em seus dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} e, é um dos minerais mais empregados para obtenção desse elemento. Estruturalmente, é representada por $[Fe^{3+}]\{Fe^{2+}Fe^{3+}\}O_4$, onde [ ] denota cátions nos sítios tetraédricos e { } nos octaédricos dando origem a estrutura de espinélio inversa (SANTANA, 2008). Na estrutura espinélio inversa a distribuição dos cátions segue a fórmula geral $B[AB]O_4$, com os cátions B^{3+} distribuídos tanto na geometria tetraédrica quanto na octaédrica (ANTONIO, 2006; SHRIVER, *et al*., 2008). A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina da magnetita.

FIGURA 1: Estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4).

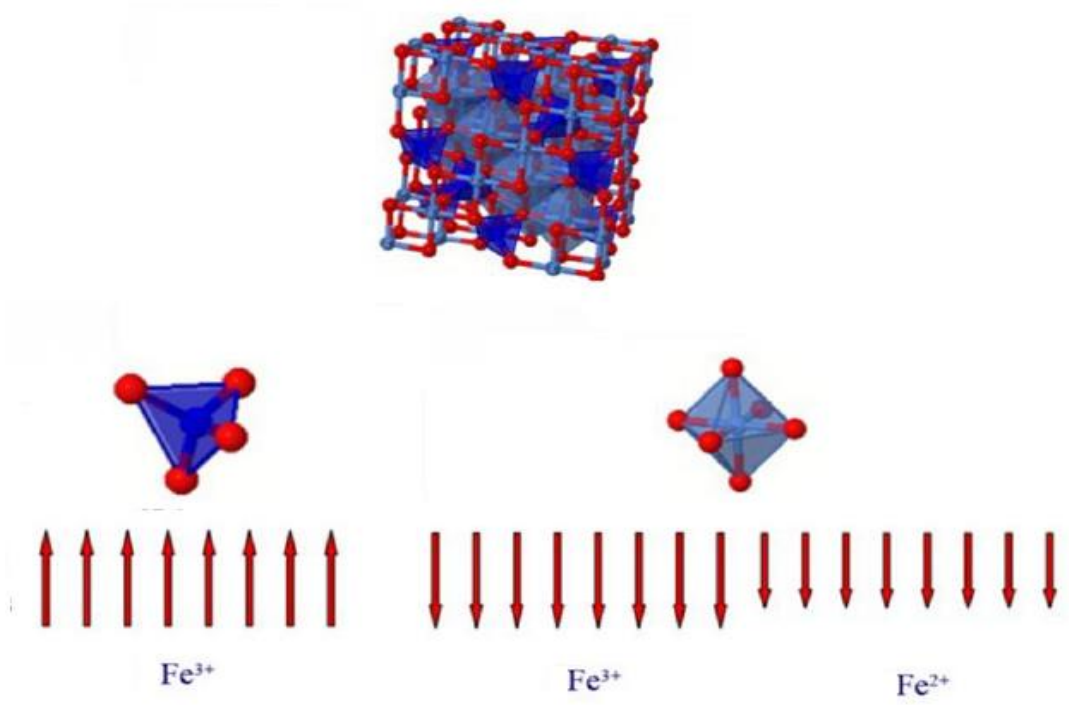


Fonte: Silva, 2017.

A variação da distribuição de cátions nas posições A e B nessas estruturas marcam algumas mudanças nas propriedades físicas desses óxidos que apresentam uma diversidade de propriedades e uma química muito interessante que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Dentre essas diversas propriedades destaca-se o magnetismo que, na magnetita (Fe_3O_4) é conferido pelos momentos magnéticos de spins dos íons Fe^{3+} situados nos sítios octaédricos acoplados de forma antiparalela com os spins presentes nos sítios tetraédricos, com os spins dos íons Fe^{2+} permanecendo constantes, sem nenhum cancelamento. Esses óxidos são materiais ferromagnéticos, ou seja, apresentam um momento magnético

permanente na ausência de um campo magnético externo. A Figura 2 ilustra essa distribuição de momentos magnéticos de spins.

FIGURA 2: Distribuição de dipolos na magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: Adaptado de Siqueira, 2015.

Esta propriedade faz com que a magnetita seja aplicada em diversos campos e, nos últimos tempos, destacam-se os processos envolvendo adsorção, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, à alta capacidade adsortiva e a propriedade magnética desse material (ANTONIO 2006; OLIVEIRA, 2013).

Feng e colaboradores (2012) sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas com ácido ascórbico as quais foram avaliadas como um absorvente para remover arsênio de águas residuais. Os dados de adsorção obedeceram à equação de Langmuir com uma capacidade máxima de adsorção de 16,56 $mg.g^{-1}$ para arsênio (V) e 46,06 $mg.g^{-1}$ para arsênio (III).

Neste trabalho, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram utilizadas como material adsorvente no desenvolvimento de uma metodologia para extração e pré-concentração de íons Pb^{2+} em matrizes aquosas.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial de adsorção das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) frente aos íons chumbo.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar as nanopartículas de magnetita através do método de coprecipitação;
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV);
- Avaliar o uso da magnetita como adsorvente aplicado à extração magnética em fase sólida (MSPE);
- Otimizar os parâmetros que afetam a adsorção e dessorção dos íons Pb^{2+} como, o pH, a massa do adsorvente, o tempo, concentração do eluente e tempo de eluição;
- Estudar o mecanismo de adsorção da magnetita frente ao íon Pb^{2+} através da construção de isotermas;
- Avaliar o método desenvolvido através da determinação das figuras de mérito.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação

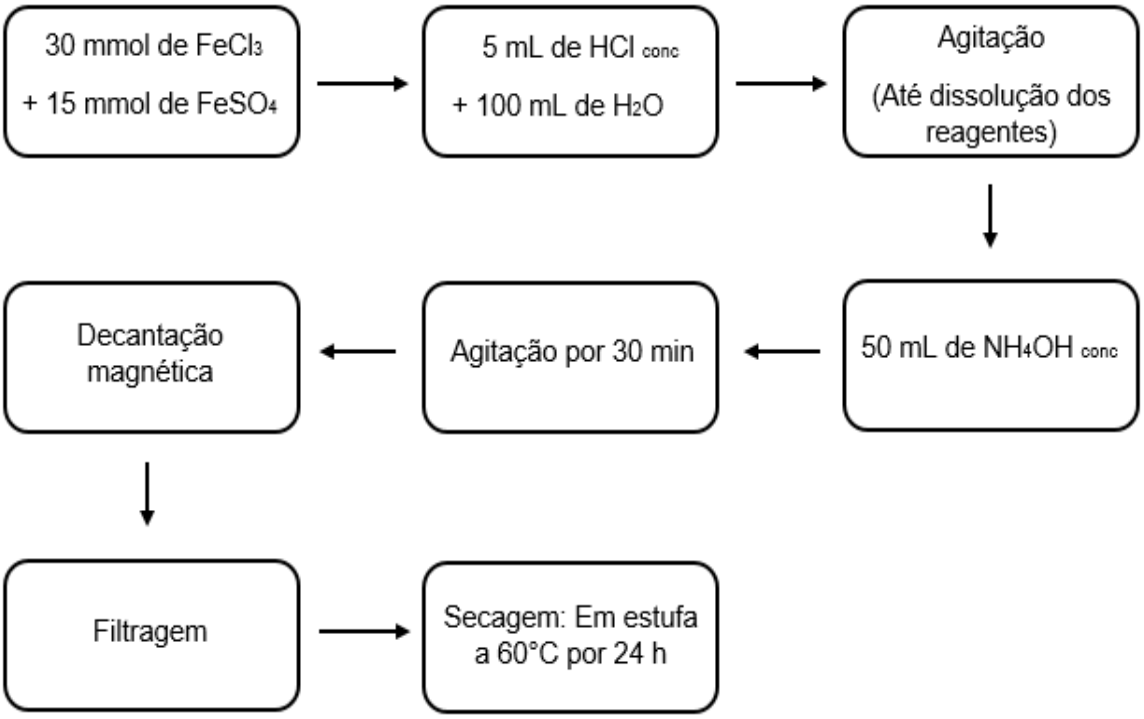
As nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram sintetizadas através do método de coprecipitação, uma das rotas de síntese mais simples de óxidos de ferro em solução aquosa pela adição de uma base. Convencionalmente, a

magnetita é preparada pela adição de uma base fraca em solução de sais de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) onde ocorrerá a precipitação das nanopartículas (KUMAR et al., 2011). A reação química de precipitação é mostrada a seguir:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} + 8OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O_{(l)}$$

Neste trabalho, para a realização da síntese foi preparada uma solução contendo sulfato de ferro ($FeSO_4$ - Anidrol; teor 99%) e cloreto de ferro ($FeCl_3$ - Dinâmica; teor 97%) em H_2O previamente acidificada com ácido clorídrico (HCl – Synth; teor 36,5 – 38%). A solução permaneceu sob agitação até total dissolução e posteriormente foi adicionado a ela hidróxido de amônio (NH_4OH – Synth; teor 27%) promovendo assim, a formação de um precipitado preto, a magnetita. As partículas sintetizadas foram decantadas magneticamente por um imã, filtradas e lavadas com H_2O. A Figura 3 descreve esse processo de síntese.

FIGURA 3: Fluxograma de síntese da magnetita utilizando o método de coprecipitação.



4.2. Caracterização das nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4)

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

As partículas sintetizadas foram caracterizadas por DRX a fim de verificar a ordem estrutural do material, estimar o tamanho médio do cristalito e avaliar a interferência dos íons adsorvidos na estrutura da magnetita.

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Caracterização por raios X, da UAE de Química na UFG Regional Catalão, por meio de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD –6100 com radiação CuKα e λ= 1,5418 Å, com 2θ variando de 10° a 80°. A fim de comparação os mesmos foram indexados com a ficha cristalográfica 75-0449 do arquivo ICDD.

Além de caracterizar as fases de um material, a técnica de DRX possibilita calcular o tamanho médio do cristalito através da equação de Scherrer:

$$\boldsymbol{D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}} \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

onde *D* é o tamanho médio do cristalito, β é a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade e é normalizado pela diferença entre o FWHM da amostra e o FWHM de um padrão de silício. θ é o ângulo de difração de Bragg, λ o comprimento da radiação eletromagnética utilizada e, K é uma constante, cujo valor atinge entre 0,84 e 0,9 dependendo da forma da partícula. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos, admite-se uma geometria esférica com K sendo 0,9.

4.2.2. Energia dispersiva de raios X (EDX)

Essa técnica determina de forma semi-quantitativa os elementos presentes na estrutura de um material através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos (SANTOS, 2015).

As análises elementares do material adsorvente, antes e após o processo de adsorção, foram obtidas no Laboratório de Caracterização por raios X, da UAE de Química na UFG Regional Catalão utilizando um EDX modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 45 keV, e canal de leitura de alúmio-urânio.

4.2.3. Espectrocospia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é por vezes considerada uma técnica de caracterização complementar, no entanto é uma técnica de grande relevância na elucidação estrutural dos compostos. De modo geral, a técnica tem como fundamento as frequências vibracionais específicas das ligações dos compostos, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Essas frequências são dependentes da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento de vibração. Deste modo, grupos funcionais distintos apresentarão absorções com intensidade e em regiões distintas do espectro, fazendo da espectroscopia de infravermelho uma metodologia bastante útil na identificação de compostos, uma vez que os mesmos terão espectros característicos (PAVIA *et al.*, 2010).

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Instrumentação da UAE de Química da UFG Regional Catalão, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestigie 21, na região de 400-4000 cm^{-1}. Para essas análises as amostras do adsorvente antes e após a adsorção, foram preparadas em forma de pastilhas contendo óxido de ferro e brometo de potássio a 1% m/m.

4.2.4. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

De forma que se possa verificar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa em relação ao pH, foi realizada a determinação do pH_{PCZ} que, indicará o valor de pH no qual a carga da superfície do adsorvente é nula, ou seja, quando o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. Este

valor de pH é chamado de ponto de carga zero PCZ - pH_{PCZ}. Para valores de pH da solução inferiores ao pH_{PCZ}, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ}, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (DEOLIN *et al*., 2013).

O método de determinação do PCZ foi descrito por Regalbuto e Robles (2004) e a metodologia consistiu em misturar 20 mg de Fe_3O_4 em 10 mL de água deionizada, ajustando os valores de pH em 12 diferentes valores iniciais (1 - 12) com soluções 0,5 mol. L^{-1} de HNO_3 e NH_4OH. Após 24 h de equilíbrio à temperatura ambiente, o pH foi novamente medido com auxílio de um pHmetro. Para avaliar os resultados, um gráfico foi plotado inserindo os valores iniciais de pH no eixo x e a diferença do pH final em relação ao inicial no eixo y.

O pH_{PCZ} corresponde ao valor no qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície do adsorvente comporta-se como tampão.

4.3. Estudos de Adsorção

4.3.1. Efeito do pH no mecanismo de adsorção

Uma vez que o pH da solução tem um importante papel no processo de adsorção, alterando diretamente a carga superficial do adsorvente e, consequentemente a intensidade das interações entre os íons e o adsorvente, após a síntese, a capacidade adsortiva do material foi avaliada de acordo com a influência do pH do meio. Para isso, soluções de Pb^{2+} na concentração de 1,0 mg.L^{-1} foram preparadas com valores de pH ajustados para 1,0; 7,0; 9,0 e 12,0. Para esse ajuste de pH utilizou-se soluções de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de amônio (NH_4OH), ambas de concentração 0,5 mol. L^{-1}.

Alíquotas de 5 mL das soluções preparadas foram colocadas em contato com 6,3 mg de magnetita e submetidas a agitação por um período de 60 minutos a 210 rpm em uma mesa agitadora. Sequencialmente, o material adsorvente foi removido através de separação magnética e o sobrenadante levado para leitura no FAAS.

4.3.2. Avaliação da massa de Fe_3O_4 na adsorção de íons Pb^{2+}

A massa do material adsorvente foi outro parâmetro investigado, sendo os seguintes valores avaliados: 3,0; 6,0; 12,0; 25,0 e 50,0 mg. Essas massas foram colocadas sob agitação durante 60 minutos com soluções de Pb^{2+} a uma concentração de 1 mg. L^{-1} e pH 9,0. Sequencialmente, o adsorvente foi removido por separação magnética e o sobrenadante analisado por FAAS.

4.3.3. Avaliação do tempo de agitação na adsorção de íons Pb^{2+} e cinética de adsorção

Para a avaliação da influência do tempo de agitação alguns testes foram feitos a fim de determinar qual a técnica de agitação seria a mais adequada. Para isso, 3,0 mg de magnetita (Fe_3O_4) foram colocadas em contato com 5 mL de uma solução de Pb^{2+} a 1 mg.L^{-1} e pH 9,0. Separadamente, essas soluções foram submetidas a posterior agitação em mesa agitadora, vórtex e agitador magnético.

Após a escolha da técnica de agitação o efeito do tempo na adsorção dos íons Pb^{2+} pela magnetita (Fe_3O_4) foi avaliado submetendo à agitação 3,0 mg do adsorvente em contato com 5 mL de solução de Pb^{2+} a 1 mg.L^{-1} e pH 9,0. Os tempos de agitação estudados variaram de 1 - 10 minutos. Posteriormente, o adsorvente foi separado magneticamente com o auxílio de um imã e o sobrenadante analisado por FAAS.

Com os resultados obtidos nesse ensaio, também foi realizada a avaliação do comportamento cinético do procedimento de adsorção.

O estudo da cinética de um processo de adsorção é útil para determinar a velocidade de retenção dos íons pelo adsorvente. A capacidade de adsorção desses íons sobre o adsorvente q_t (mg.g^{-1}) em um intervalo de tempo é calculada conforme a equação seguinte:

$$q_t = \frac{Co - Cf}{m} . Vs \qquad \textit{(Equação 2)}$$

onde *Vs* (L) é o volume da solução contendo íons chumbo, C_o (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução de íons chumbo, C_f (mg.L^{-1}) é a concentração final da solução de íons chumbo obtida após um tempo t e m (g) é a massa de magnetita utilizada no processo de adsorção.

4.4. Teste da liberação de íons ferro

Após a realização das leituras do sobrenadante no FAAS para determinar a capacidade adsortiva da magnetita frente ao íon Pb^{2+}, foram realizadas análises para íons ferro neste mesmo sobrenadante a fim de avaliar a liberação desse íon em solução ao longo do processo de adsorção uma vez que, o mesmo é tido como componente principal da estrutura do adsorvente e sua possível liberação poderia acarretar na diminuição da estabilidade do material adsorvente ao longo de diversos ciclos de extração/eluição.

4.5. Otimização dos parâmetros de dessorção

Após o processo de adsorção e remoção do adsorvente por separação magnética foram avaliados os seguintes parâmetros de dessorção: Concentração do ácido nítrico (HNO_3) como eluente (0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mol.L^{-1}); Tempo de eluição (2; 4; 8; 10 e 12 minutos) e quantidade de ciclos necessários para dessorver os íons Pb^{2+} presentes na superfície da magnetita. Para essa avaliação, a magnetita contendo o analito em sua superfície foi colocada em contato com o ácido, nas concentrações citadas acima, e submetida a 3 ciclos de agitação com tempos que também variaram a fim de se chegar às condições ótimas no processo de dessorção utilizando a magnetita como adsorvente para íons Pb^{2+}.

4.6. Isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI et al., 2011). Assim, para a construção das isotermas 3,0 mg do material adsorvente foi pesado à temperatura ambiente, essa massa foi agitada, por 4 minutos, com 5 mL de soluções de Pb^{2+} com concentrações crescentes de 0,05 a 70 $mg.L^{-1}$. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS.

As isotermas descrevem a capacidade máxima adsortiva (CMA) do adsorvente frente ao íon de interesse, neste caso o Pb^{2+}. Foram construídas isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir, Freudlich e Sips a fim de identificar o modelo que mais se adéqua a esse processo de adsorção. As quantidades adsorvidas foram calculadas através da equação 3:

$$qe = \frac{Co - Ce}{m} . Vs \qquad \textit{(Equação 3)}$$

nessa equação subtrai-se a concentração da solução de trabalho inicial (C_o) da solução de equilíbrio (C_e), essa diferença é dividida pela massa do adsorvente em (g) e multiplicada pelo de volume da solução de Pb^{2+} adicionada.

4.7. Avaliação do desempenho analítico

4.7.1. Seletividade

A presença de outros íons metálicos, que não seja o chumbo na matriz da amostra pode afetar o desempenho adsortivo da magnetita, uma vez que poderá existir uma competição entre os íons coexistentes na matriz da amostra e o analito pelo número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Considerando essa possibilidade no desempenho do método desenvolvido o efeito dos íons Fe^{2+}; Cu^{2+}; K^{+}; Zn^{2+}; Ca^{2+}; Na^{+}; Mg^{2+}; Co^{2+}; Cd^{2+}

e Cr^{3+} na adsorção de 1 $mg.L^{-1}$ de Pb^{2+} foi avaliado. Os testes foram preparados usando soluções binárias com a presença do possível interferente e o íon de interesse, conforme descrito na Tabela 1.

TABELA 1: Concentrações de Pb(II) e dos possíveis interferentes.

Solução	**Analito ($mg.L^{-1}$)**	**Interferente ($mg.L^{-1}$)**	**Proporção Pb(II)/Interferente**
01	Pb^{2+}/1	---------	---------
02	Pb^{2+}/1	Cr^{3+}/1	1:1
03	Pb^{2+}/1	Cd^{2+}/1	1:1
04	Pb^{2+}/1	Co^{2+}/1	1:1
05	Pb^{2+}/1	Mg^{2+}/10	1:10
06	Pb^{2+}/1	Na^{+}/50	1:50
07	Pb^{2+}/1	Ca^{2+}/100	1:100
08	Pb^{2+}/1	Zn^{2+}/100	1:100
09	Pb^{2+}/1	K^{+}/100	1:100
10	Pb^{2+}/1	Cu^{2+}/100	1:100
11	Pb^{2+}/1	Fe^{3+}/100	1:100

Os testes foram realizados em triplicata, usando as variáveis do sistema já otimizadas anteriormente: pH 9,0; concentração de HNO_3: 0,5 $mol.L^{-1}$; volume do eluente: 500 µL; massa do adsorvente: 3,0 mg e tempo de eluição: 2 min.

4.7.2. Estabilidade da magnetita como adsorvente

Para os testes de estabilidade o material adsorvente foi submetido a sucessivos ciclos de adsorção/eluição utilizando para esse processo os parâmetros de adsorção e dessorção já otimizados. São eles: pH 9,0; concentração do eluente: 0,5 mol.L^{-1} ; volume do eluente: 500 µL; massa do adsorvente: 3,0 mg e tempo de eluição: 2 min.

4.7.3. Faixa linear, precisão, limite de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.)

A faixa linear do método proposto foi avaliada no intervalo de 1 a 500 µg.L^{-1} de Pb^{2+}. Para determinar a precisão o desvio padrão relativo (D.P.R) foi calculado a partir de 10 sucessivas determinações para a solução de Pb^{2+} 50 µg.L^{-1}.

O limite de detecção foi calculado de acordo com a equação abaixo representada, que expressa esse valor como sendo três vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração.

$$LD = \frac{DP\ x\ 3}{S} \qquad \textit{(Equação 4)}$$

O limite de quantificação, por sua vez, foi determinado como sendo dez vezes o desvio padrão obtido em dez determinações do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração como representado na equação abaixo.

$$LQ = \frac{DP\ x\ 10}{S} \qquad \textit{(Equação 5)}$$

4.7.4. Exatidão

A avaliação da exatidão de um método pode ser feita por meio do uso de materiais de referência, testes interlaboratoriais, comparação de métodos e ensaios de adição e recuperação (RIBANI et al., 2003).

Neste trabalho a exatidão foi determinada pela análise de material de referência certificado para água APS – 1071 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA), estando presentes os íons As; Ba; Cd; Cr; Pb; Hg; Se e Ag nas concentrações 100; 50; 50; 100; 100; 20; 50 e 10 $mg.L^{-1}$, respectivamente. E também através de testes de adição e recuperação em amostras de água mineral, água micelar e demaquilante fortificadas com soluções padrão de Pb^{2+}. As análises foram realizadas em triplicata, sob as condições analíticas previamente otimizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

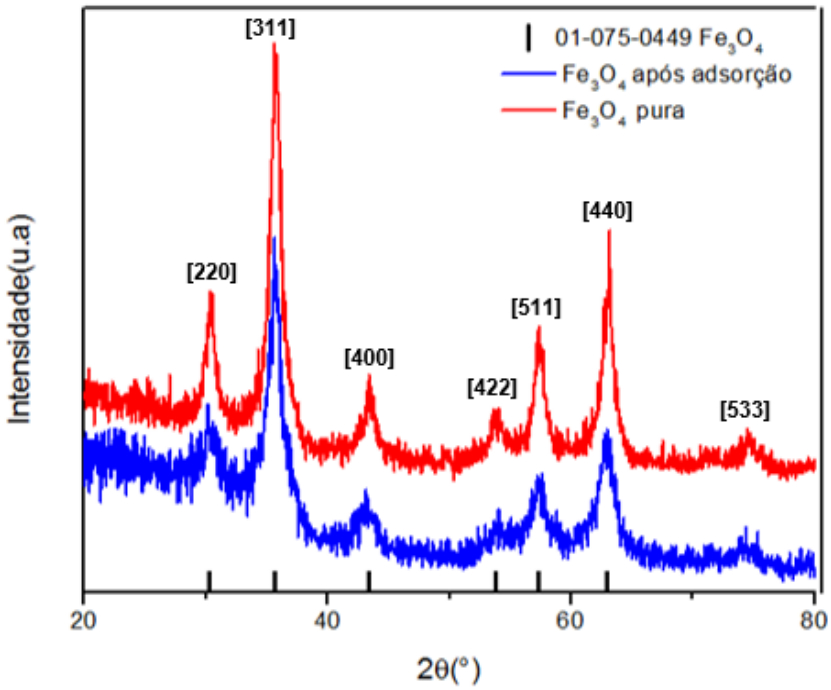
5.1. Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

5.1.1. Difração de raios X (DRX)

As propriedades físicas e químicas dessas nanopartículas podem ser controladas por diversos fatores, como método de síntese, pressão, temperatura e concentração das espécies. Esses fatores influenciarão de forma direta no grau de cristalinidade do material e consequentemente suas propriedades serão afetadas (AN-HUI-LU, 2007).

A Figura 4 ilustra os difratogramas da magnetita antes e após o processo de adsorção com os picos indexados com base no banco de dados cristalográficos ICDD.

FIGURA 4: Difratogramas de Fe_3O_4 antes e após a adsorção.



Com base na comparação dos difratogramas com a ficha cristalográfica da Fe_3O_4, pode-se observar que, não há a existência de picos de difração referente a outras fases, ou seja, o material sintetizado apresenta apenas a fase referente à estrutura de espinélio inverso da magnetita. A intensidade dos picos de difração está relacionada com a cristalinidade do material, sendo possível observar que após a adsorção a intensidade desses picos decresce indicando que possivelmente a presença do íon Pb^{2+} na matriz promove uma pequena alteração na cristalinidade fazendo com que o material adquira um leve grau de amorfismo. Entretanto, apesar de interferir na intensidade dos picos de difração a presença do íon adsorvido não produz mudanças estruturais na matriz e nenhuma mudança significativa pode ser observada nos deslocamentos dos picos da fase, ou seja, a matriz de Fe_3O_4 consegue acomodar o íon adsorvido sem que o mesmo influencie em sua estrutura alterando suas propriedades.

5.1.2. Tamanho médio do cristalito (TC)

Calcular o tamanho médio do cristalito (TC), de um determinado material, permite avaliar os efeitos provocados pela inserção de diferentes cátions no sistema, neste caso, o Pb^{2+}. A Tabela 2 mostra o tamanho médio dos cristalitos, calculados a partir da equação de Scherrer, para a magnetita antes e após a adsorção.

TABELA 2: Tamanho médio do cristalito do Fe_3O_4 antes e após a adsorção.

Material	Tamanho Médio do Cristalito (nm)
Fe_3O_4 pura	7,95
Fe_3O_4 após a adsorção	6,58

Observa-se que os valores de TC diminuem para o material após adsorção. Isso se deve possivelmente à ocorrência da formação de defeitos ao longo da rede cristalina, o que pode acarretar em tensionamentos.

O TC também exerce influência sobre a capacidade adsortiva do material, quanto menor for o tamanho médio das nanopartículas de magnetita sintetizadas, melhor será a capacidade adsortiva desse material. Uma vez que, o adsorvato concentra-se em sua superfície, quanto maior for a superfície de contato, maior será a eficiência de adsorção. O tamanho médio das nanopartículas de magnetita variam de acordo com a influência de vários fatores como o método de síntese escolhido e a pureza dos reagentes.

5.1.3. Energia dispersiva de raios X (EDX)

A composição do material sintetizado foi identificada através de análise por energia dispersiva de raios X (EDX). Essa técnica permite a caracterização de elementos químicos presentes em vários tipos de amostras de forma semi-quantitativa. A análise resulta na porcentagem das espécies

elementares presentes na amostra com base em suas emissões após serem excitadas por incidência de raios X (PARREIRA et al., 2006).

Um material que é exposto a essa radiação tem seus elétrons excitados para níveis superiores de energia. No processo de relaxação seus elétrons liberam a energia inicialmente absorvida na forma de fótons, resultando em emissões características para cada elemento (ATKINS, *et al.*, 2010).

As Figuras 5 e 6 mostram os resultados obtidos a partir desse método de análise para a magnetita antes e após a adsorção.

FIGURA 5: Análise por EDX da Fe_3O_4 antes da adsorção.

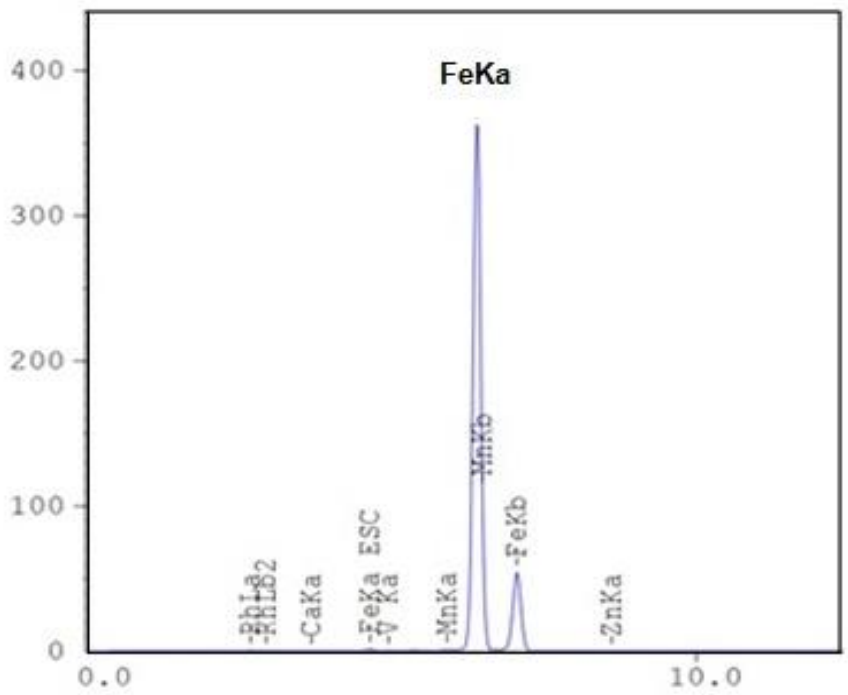
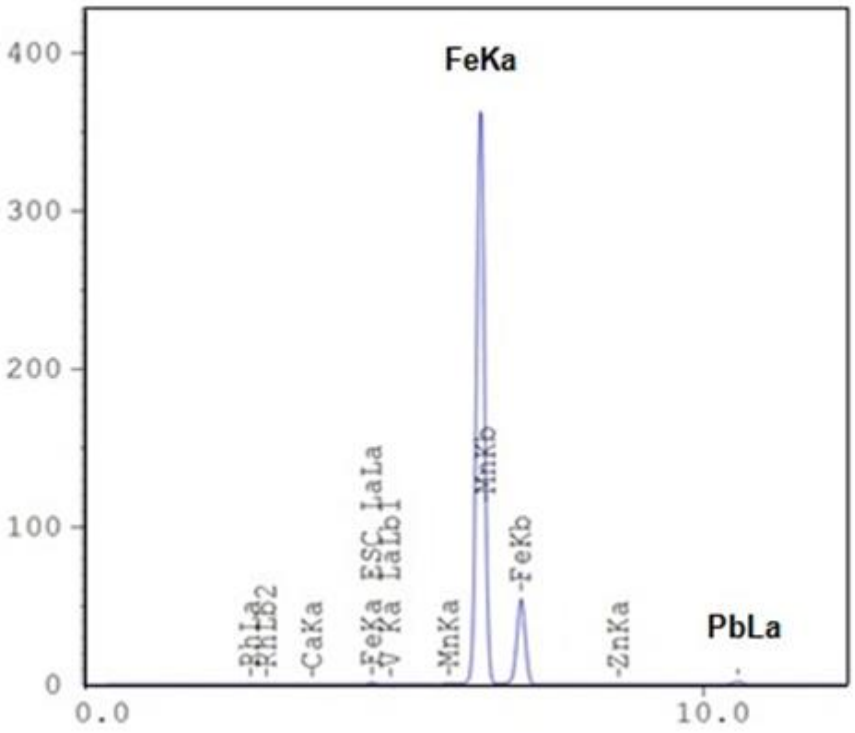


FIGURA 6: Análise por EDX da Fe_3O_4 após a adsorção.



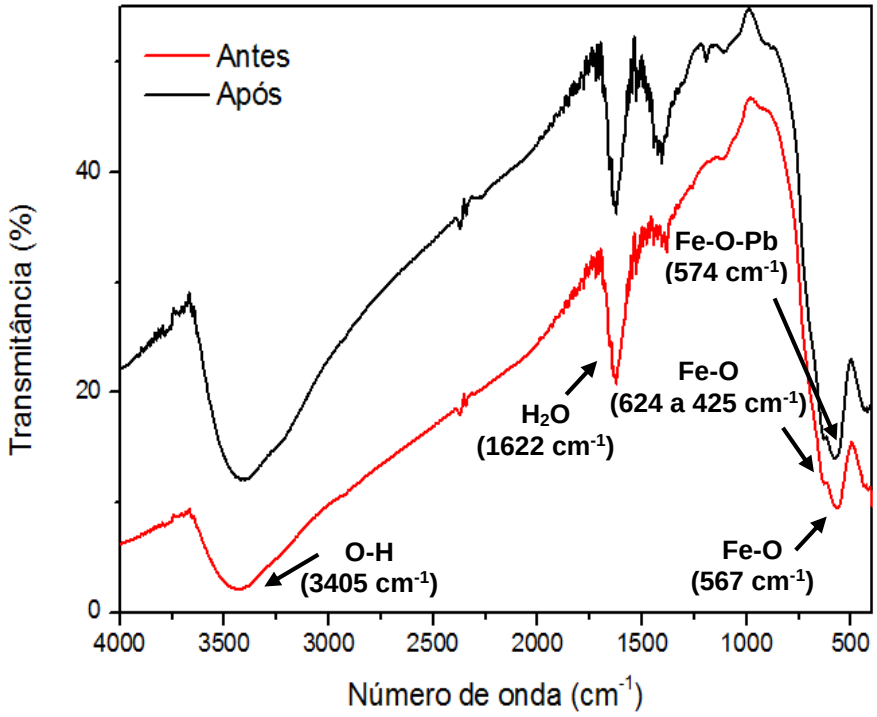
As bandas energéticas obtidas por EDX antes da adsorção mostram a presença do elemento Fe, indicando que a composição majoritária do material analisado é representada por esse elemento, como era esperado. Após a adsorção, uma banda energética de baixa intensidade é mostrada indicando a presença de Pb^{2+} e confirmando a adsorção desse íon na superfície da magnetita.

5.1.4. Espectrocospia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na frequência vibracional específica de cada substância, ou seja, as ligações químicas das substâncias têm frequências vibracionais as quais correspondem aos níveis vibracionais de energia específicos de cada molécula analisada (PAVIA et al., 2010). A Figura 7 apresenta os espectros de IV das nanopartículas de magnetita antes e depois da adsorção de chumbo. As bandas de 624 a 425 cm^{-1} são atribuídas a vibrações características Fe-O da Fe_3O_4. A banda em 1622

cm^{-1} é devido a modos de flexão das moléculas de água adsorvidas na superfície da magnetita (YUWEI *et al*., 2011; KUMARI *et al.*, 2015). Vibrações características de O-H são indicadas pelas bandas presentes em 3405 cm^{-1}. Após a adsorção ocorre um pequeno deslocamento na banda referente as ligações Fe-O em 567 cm^{-1}, sendo esta, deslocada para 574 cm^{-1} correspondendo à formação de Fe-O-Pb na superfície da magnetita (KUMARI *et al.*, 2015; RAJPUT *et al.*, 2016).

FIGURA 7: Análise por IV das nanopartículas de magnetita antes e após a adsorção.

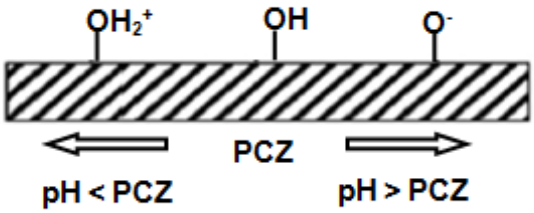


5.1.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do PCZ de um adsorvente é um parâmetro importante, pois permite prever a carga superficial do material ao longo de uma faixa de pH. A superfície do adsorvente normalmente contém grupos hidroxilas que são protonadas ou desprotonadas de acordo com a acidez da solução em que ele é colocado. O pH em que os grupos hidroxila estão neutros é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Em soluções com o pH abaixo do pH_{pcz}, os grupos hidroxila são protonados e se tornam positivamente carregados, favorecendo a

adsorção de ânions. Em soluções com o pH acima do pH_{pcz}, os grupos hidroxila são desprotonados e se tornam negativamente carregados, favorecendo a adsorção de cátions (REGABULTO *et al*., 2004; DEOLIN *et al*., 2013). A Figura 8 mostra o exemplo de um possível mecanismo para essa protonação ou desprotonação na superfície do adsorvente.

FIGURA 8: Ilustração do mecanismo de protonação e desprotonação na superfície de um adsorvente.

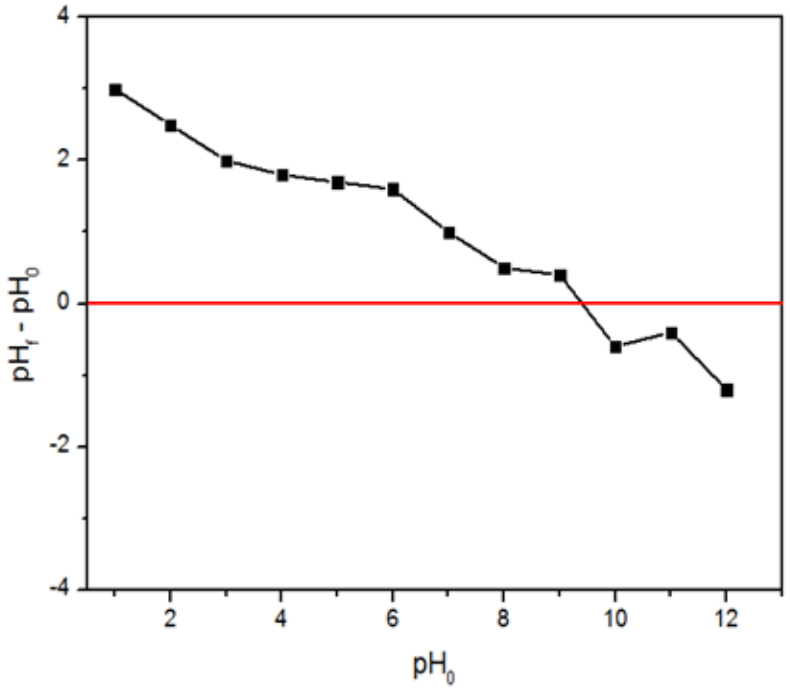


Fonte: Adaptado de Regabulto e Robles (2004).

Para que a adsorção de íons metálicos ocorra o valor do pH deve ser maior que o valor do pH_{PCZ} ou seja, a superfície do adsorvente deve estar carregada negativamente (MAHMOODI *et al*., 2011).

O gráfico obtido para a determinação do PCZ da magnetita sintetizada neste trabalho mostra a $\Delta pH = pH_f - pH_0$ e é ilustrado na Figura 9.

FIGURA 9: Gráfico de avaliação do pH_{PCZ} do Fe_3O_4 (n=3).



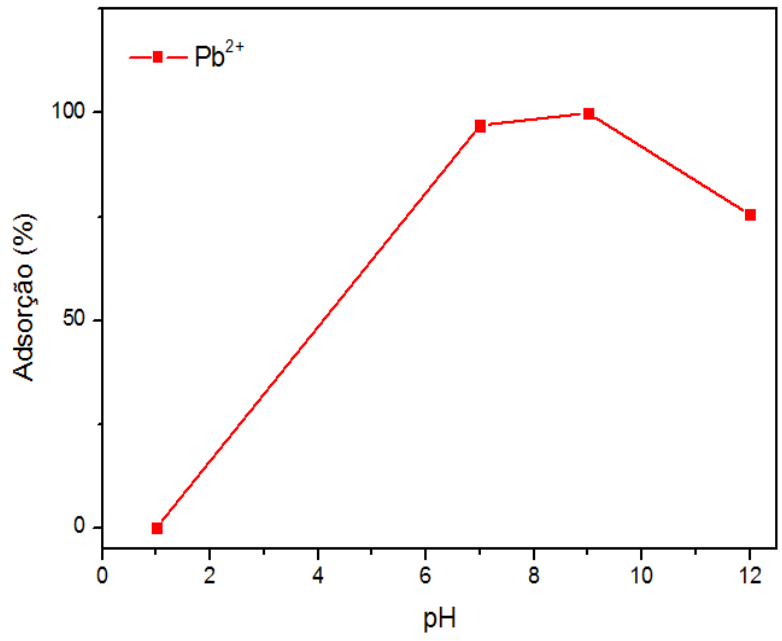
A partir do gráfico observa-se que o valor de pH que não houve variação, ou seja, onde o pH final se mantém constante em relação ao pH inicial, é em 9,4. Esse valor representa o PCZ do material sintetizado, com base nisso, pode-se prever que a adsorção de cátions utilizando esse adsorvente acontecerá em valores de pH acima de 9,4 onde sua superfície estará carregada negativamente. Em valores de pH menores que o pH_{PCZ} a adsorção de ânions será favorecida uma vez que, a superfície do adsorvente estará protonada.

5.2. Estudos de Adsorção

5.2.1. Efeito do pH no mecanismo de adsorção

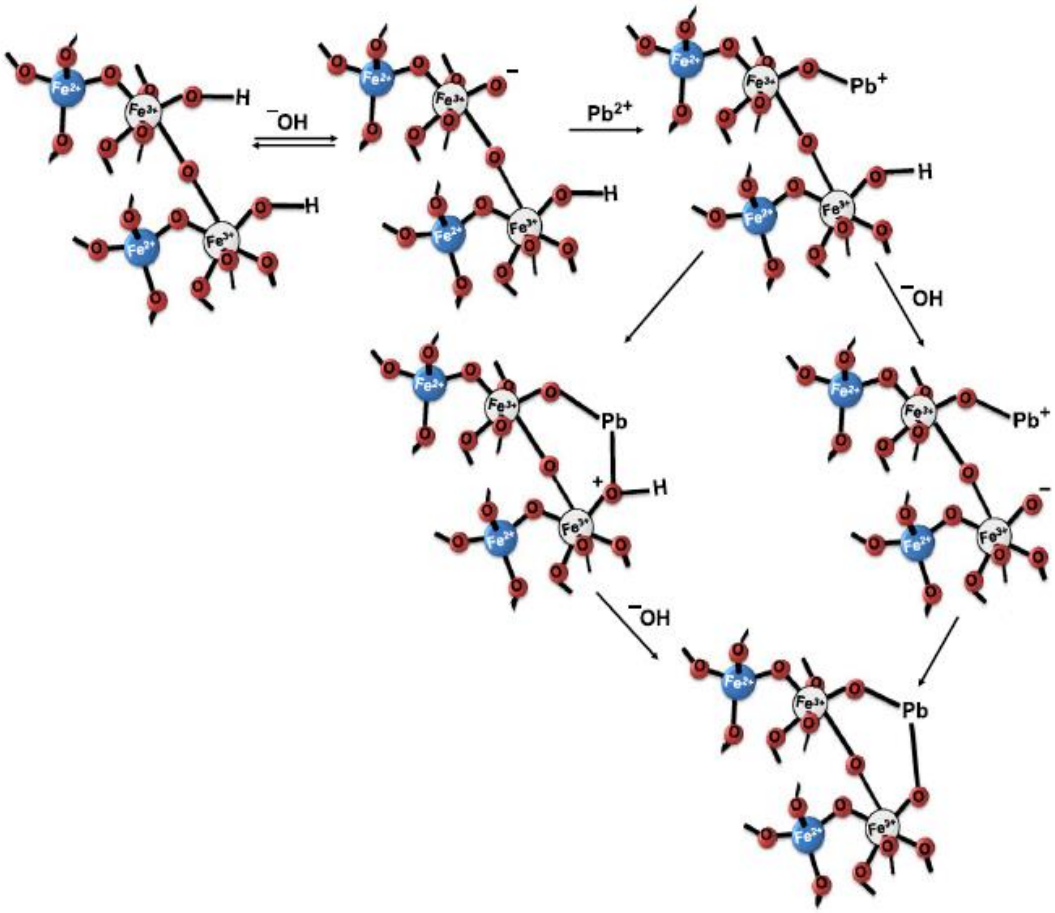
Nos últimos tempos a magnetita tem sido utilizada em diversas áreas da ciência com um grande leque de aplicações. Seu potencial de adsorção, por exemplo, tem sido avaliado frente a inúmeros compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos. Neste estudo em questão, o potencial de adsorção deste material foi avaliado frente a íons Pb^{2+} e a influência do pH nesse processo foi averiguada. A Figura 10 mostra o efeito do pH na adsorção de Pb^{2+} pelas nanopartículas magnéticas.

FIGURA 10: Avaliação do potencial de adsorção da magnetita de acordo com o pH (n = 3).



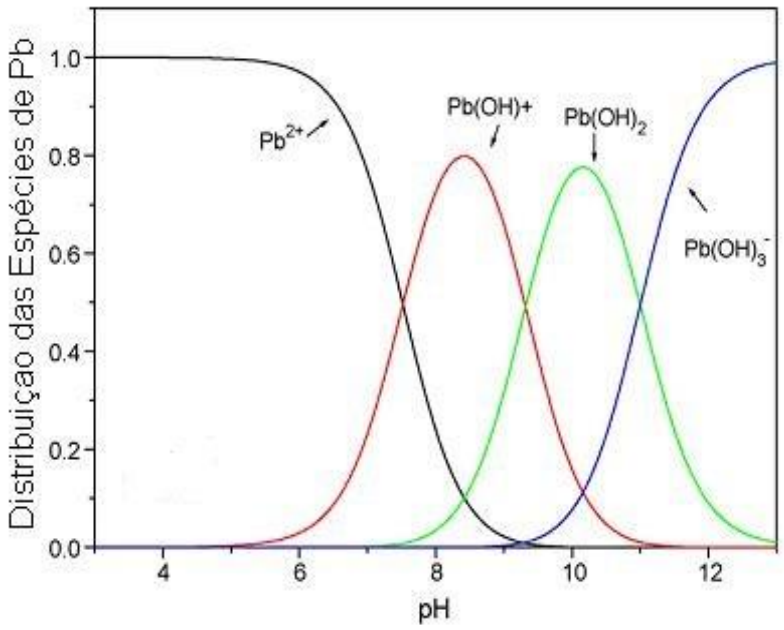
Em pH 1,0 a adsorção de chumbo não acontece, no entanto em pH 7,0 a porcentagem de adsorção é de 97%. A adsorção máxima dos íons chumbo (aproximadamente 100%) ocorreu em pH 9,0 e a medida que o pH aumentou de 9,0 para 12,0 observou-se um decréscimo nessa porcentagem. Portanto, observa-se que a adsorção elevada de chumbo ocorre no intervalo entre os valores de pH 7,0 e 9,0, isso se deve ao fato de que em meio aquoso a magnetita apresenta superfície coberta com grupos FeOH, esses grupos de superfície protonam ou desprotonam para gerar cargas superficiais ($FeOH_2^+$ ou FeO^-) que variam de acordo com os valores de pH abaixo ou acima do pH_{PCZ} respectivamente. Este mecanismo é demonstrado pela Figura 11. O pH_{PCZ} desse material é de 9,4, o que indica que abaixo desse valor ele apresentará grupos de superfície com cargas líquidas positivas ($FeOH_2^+$), entretanto a coexistência de uma pequena quantidade de grupos de superfície com cargas negativas (FeO^-) é possível (RAJPUT *et al.,* 2016). Em valores de pH entre 7,0 e 9,0 o chumbo apresenta diferentes espécies (Pb^{2+}; $Pb(OH)^+$ e $Pb(OH)_2$), essas espécies sofrem atrações eletrostáticas pelas cargas superficiais das espécies coexistentes de magnetita. Essa atração faz com que a adsorção das espécies de chumbo sofra um considerável aumento nessas condições de pH. A Figura 12 mostra a distribuição das espécies de chumbo ao longo da faixa de pH.

FIGURA 11: Mecanismo de adsorção de Pb^{2+} por nanopartículas magnéticas.



Fonte: Rajput, 2016.

FIGURA 12: Distribuição das espécies de chumbo.

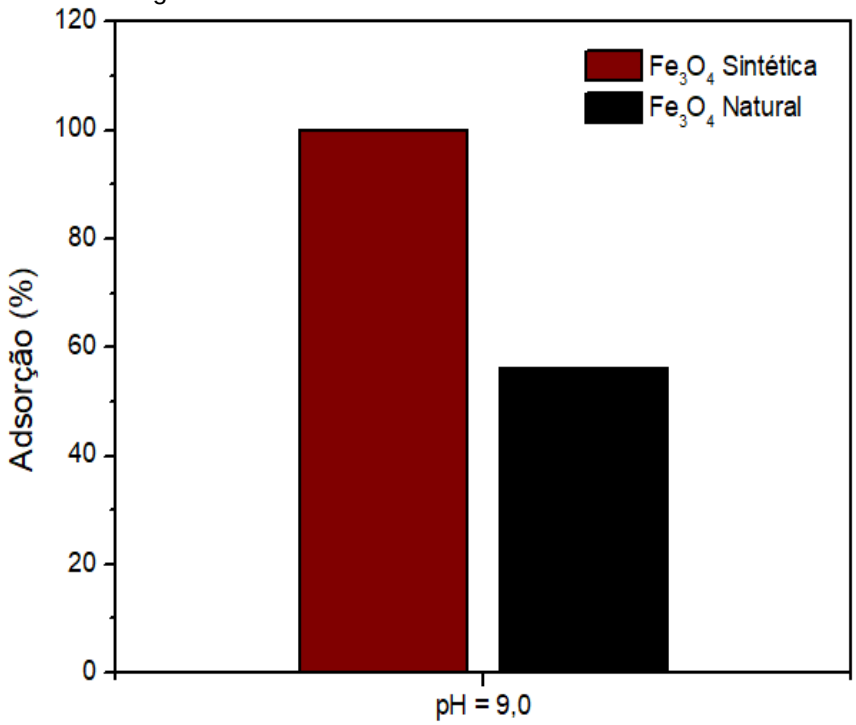


Fonte: Xu et al., 2008.

O aumento do pH para 12,0 leva a uma diminuição na adsorção de chumbo, nessa faixa de pH sua espécie predominante é $Pb(OH)_3^-$. Assim, à medida que os valores aumentam após o pH_{PCZ} as cargas de superfície $FeOH_2^+$ são cada vez mais convertidos em FeO^- e consequentemente as atrações eletrostáticas pelas espécies aniônicas de chumbo diminuem.

A fim de evidenciar a eficiência de adsorção da magnetita sintetizada, os ensaios de adsorção foram realizados também com amostras de magnetita natural obtida como rejeito em um processo industrial. A Figura 13 mostra essa comparação.

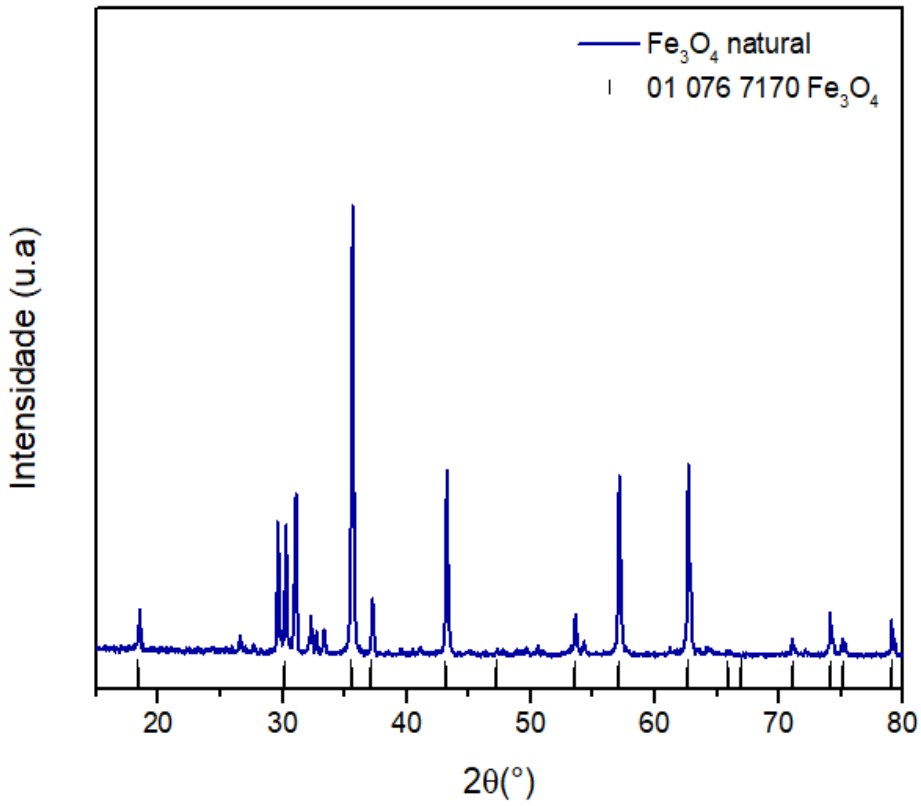
FIGURA 13: Comparação da eficiência de adsorção da magnetita sintética frente a natural.



É possível observar que a eficiência de adsorção apresentada para o material sintetizado é maior com relação ao material natural. Embora a magnetita natural seja proveniente de rejeitos de processos industriais, ou seja, pode ser adquirida sem custo, sua eficiência de atrair e reter em sua superfície as espécies de chumbo presentes no meio representa aproximadamente 50% da eficiência demonstrada pelo material sintético. A Figura 14 mostra o difratograma obtido para a magnetita natural, com os picos indexados com base

no banco de dados cristalográficos ICDD onde, é possível observar a presença de picos adicionais referentes a outras fases, indicando que o material não é monofásico, ou seja, o material tido como rejeito industrial, não é majoritariamente composto por magnetita pura, e possivelmente a presença de outras fases em sua composição pode influenciar na eficiência de adsorção do mesmo.

FIGURA 14: Difratograma magnetita natural.

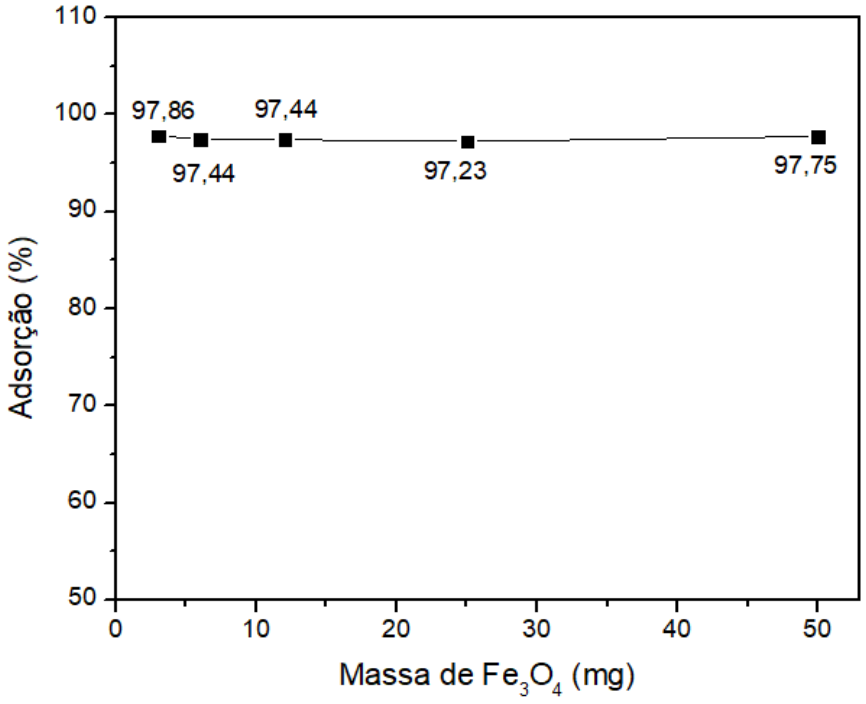


Ao longo do desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração a qualidade do material adsorvente, em termos de eficiência de adsorção, é um ponto crítico. Materiais que apresentam uma boa capacidade adsortiva são normalmente os mais indicados para essas metodologias. Considerando o baixo custo e a simplicidade do método de síntese desse material, torna-se viável a síntese dessas nanopartículas em laboratório para serem aplicadas em processos de adsorções.

5.2.2. Avaliação da massa de Fe_3O_4 na adsorção de íons Pb^{2+}

A fim de verificar as melhores condições para a adsorção de íons chumbo, a influência da massa de magnetita na adsorção deste íon foi avaliada na faixa de 3,0 – 50,0 mg. Os resultados são apresentados na Figura 15.

FIGURA 15: Avaliação da influência da massa de magnetita.

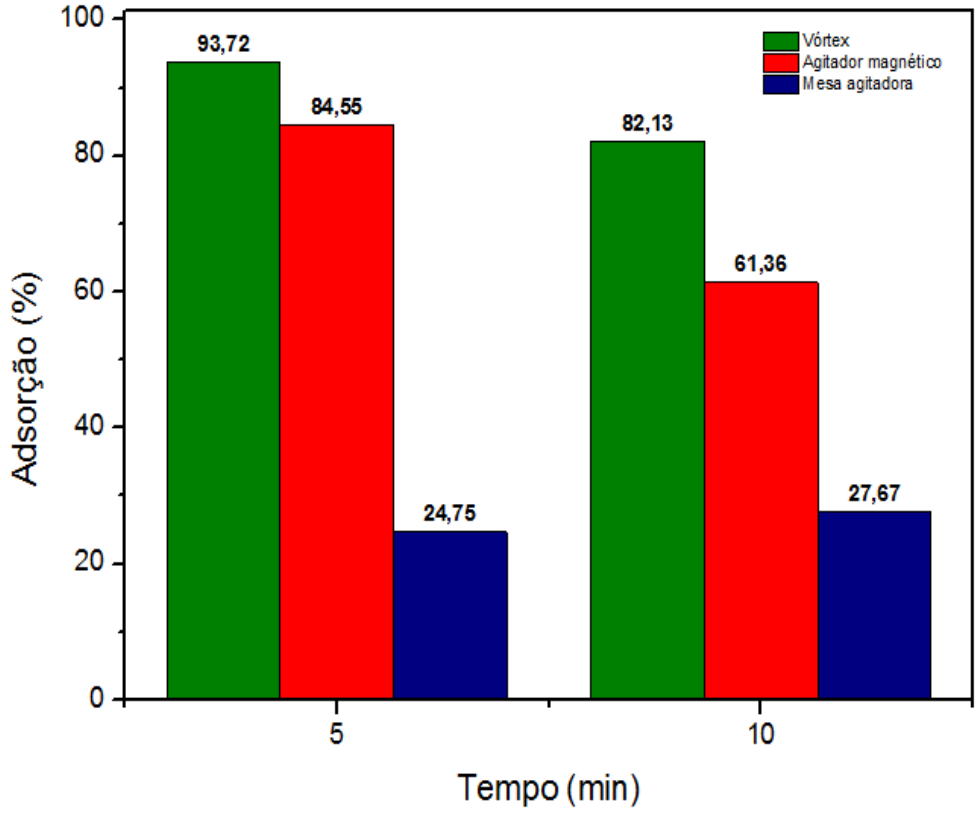


De acordo com o gráfico, a alteração na quantidade de massa do adsorvente não provoca mudanças significativas na eficiência de adsorção dos íons Pb^{2+} pela magnetita. Isso possibilita a realização do processo utilizando a quantidade mínima de massa aqui avaliada, ou seja, para os próximos ensaios a massa de adsorvente utilizada será fixada em 3,0 mg uma vez que essa quantidade não influenciará na eficiência de adsorção.

5.2.3. Avaliação do tempo de agitação na adsorção de íons Pb^{2+}

Com o intuito de garantir uma alta eficiência de adsorção e agilidade no processo de extração, algumas técnicas de agitação foram testadas. A Figura 16 mostra uma comparação para os tempos de 5 e 10 minutos em relação à eficiência de adsorção dos íons chumbo utilizando mesa agitadora, vórtex e agitador magnético como técnicas de agitação.

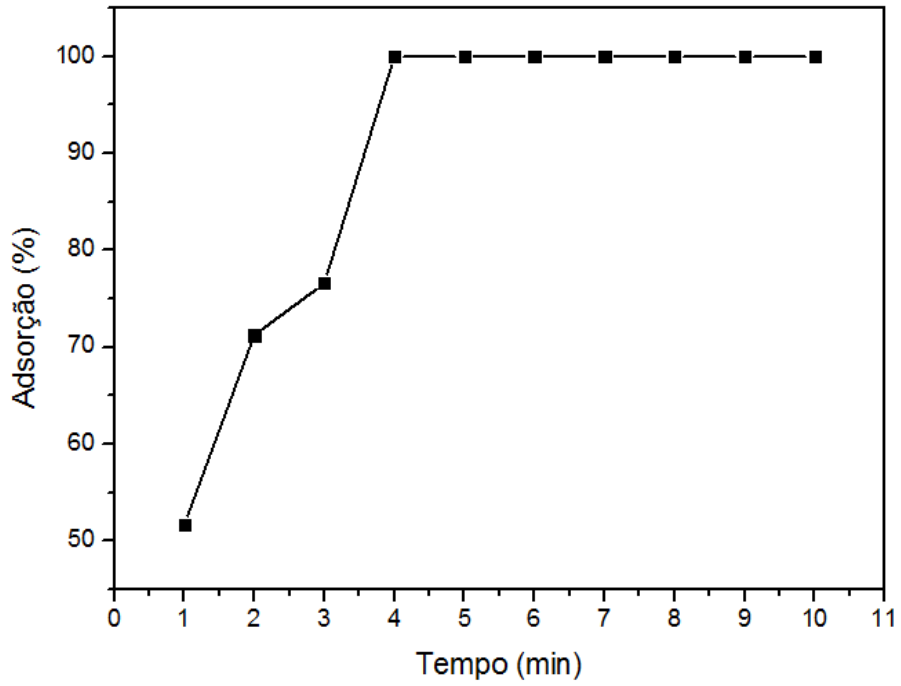
FIGURA 16: Comparação entre métodos de agitação (n = 3).



É possível observar que a eficiência de adsorção ao utilizar a mesa agitadora como mecanismo de agitação é inferior quando comparada aos materiais que foram agitados utilizando o vórtex e o agitador magnético. Observa-se que tanto a eficiência de adsorção quanto a agilidade do processo foram favorecidas por essas duas metodologias, no entanto, a necessidade de utilizar uma barra magnética no processo de agitação com o agitador torna-se um problema uma vez que, a magnetita se adere na superfície da barra magnética dificultando o processo de recuperação do adsorvente. Desta forma, o vórtex foi a técnica adotada para prosseguir os experimentos.

Definida a melhor técnica de agitação a avaliação do tempo de foi feita variando este parâmetro de 1 a 10 minutos como mostra a Figura 17.

FIGURA 17: Efeito da variação do tempo no processo de adsorção de íons Pb^{2+} (n = 3).



Na faixa de tempo entre 1 e 4 minutos a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvida pela magnetita aumenta consideravelmente e posteriormente se mantem constante até o tempo de 10 minutos. Tempos de equilíbrio relativamente baixos e eficiência de adsorção são pontos importantes para o desenvolvimento de um método, indicando uma boa frequência analítica. Desta forma, a fim de garantir essa eficiência e agilidade no processo, o tempo de 4 minutos foi adotado para os demais experimentos e, a partir desses resultados, uma avaliação do comportamento cinético do processo de adsorção foi realizada.

5.3. Cinética

A cinética é um parâmetro importante que descreve as características de um adsorvente. Este estudo permite a determinação da velocidade de remoção de um analito por um adsorvente ao longo do tempo e, está relacionado a alguns fatores como as características físicas e químicas tanto do analito quanto do adsorvente (YARI et al., 2015).

De forma geral, a cinética de adsorção pode ser conduzida por três diferentes processos (NASCIMENTO et al., 2014):

a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluída para superfície externa da partícula adsorvente.

b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície interna: que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície interna do poro.

A primeira etapa desse processo pode ser afetada pela concentração do analito e pela velocidade de agitação. Um aumento da concentração do analito pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do adsorvente. Na segunda etapa ocorre a difusão do analito para o interior dos poros do adsorvente e na terceira etapa ocorre o deslocamento das moléculas do analito nos poros do adsorvente, essa é geralmente considerada uma etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos, podendo influenciar na velocidade desse processo (NASCIMENTO et al., 2014; MENDES, 2016).

Devido aos vários fenômenos de transporte envolvidos nas etapas do processo de adsorção, existem diversos modelos cinéticos que permitem avaliar o comportamento do adsorvente. Dentre os modelos matemáticos mais utilizados para avaliar esse mecanismo estão os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, modelo fracionário de Avrami, difusão intrapartícula e modelo cinético de Elovich (RAMANA et al., 2013). Neste trabalho, para avaliar o mecanismo de adsorção dos íons Pb^{2+} pela magnetita, os dados experimentais foram analisados seguindo os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e modelo fracionário de Avrami.

I. Modelo cinético de pseudo primeira-ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material

adsorvente. Esse modelo é representado pela equação de Lagergren e sua forma não linear é dada abaixo:

$$q_t = q_e\,(1 - e^{-k1t}) \qquad \textit{(Equação 6)}$$

onde, q_t é a quantidade de soluto (mg.g^{-1}) adsorvida 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}).

II. Modelo cinético de pseudo segunda-ordem

Este modelo pode ser expresso em sua forma não linear através da equação 7:

$$q_t = \frac{K_2 \,.\, q_e . t}{1 + K_2 . q_e . t} \qquad \textit{(Equação 7)}$$

em que q_t é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min); q_e é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg^{-1}.min^{-1}).

A partir do valor da constante k_2 calcula-se a taxa de adsorção inicial, *ho*, dada pela equação 8:

$$h_o = K_2 \,.\, qe^2 \qquad \textit{(Equação 8)}$$

Esse modelo matemático considera que a química entre o sólido adsorvente e o analito presente na fase fluida, está relacionada com a troca e/ou compartilhamento de elétrons entre os átomos da superfície de ambos (HO et al., 1999).

III. Modelo cinético de Avrami

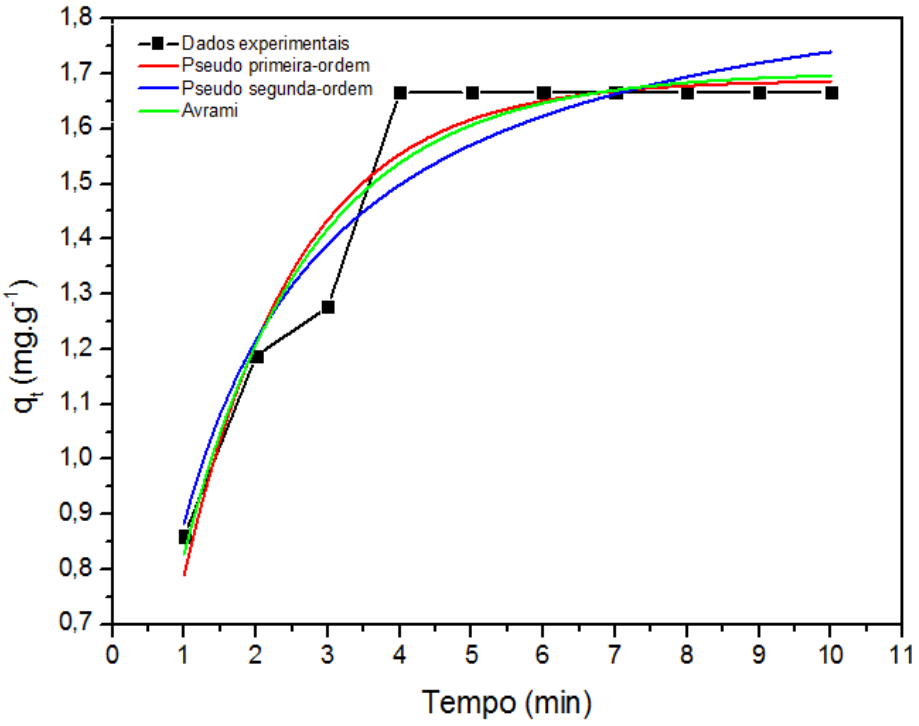
Diferente dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, o modelo cinético de Avrami considera que o mecanismo de adsorção pode seguir uma cinética de ordens múltiplas que são alteradas durante o contato do analito com o adsorvente de forma que a taxa de adsorção não seja constante assumindo ordens fracionárias que podem variar de acordo com o tempo de adsorção e a concentração inicial (GEORGE et al., 2014; SONGOLZADEH et al., 2015). A equação que representa este modelo pode ser representada em sua forma não linear de acordo com a equação abaixo:

$$q_t = q_e\,(1 - e^{-K_{AV}.t})n_{AV} \qquad \textit{(Equação 9)}$$

onde q_t é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min); q_e é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) 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.

Para determinar os parâmetros cinéticos do mecanismo de adsorção dos íons Pb^{2+} pela magnetita o método não-linear foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e modelo fracionário de Avrami. Os valores de q_t (mg.g^{-1}) foram obtidos através da equação 2 apresentada na sessão 4.3.4 e, os resultados são mostrados na Figura 18.

FIGURA 18: Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de Pb^{2+} utilizando a magnetita como adsorvente. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami (n = 3).



Para confirmar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos avaliados os valores dos coeficientes de determinação (R^2) foram comparados e o teste *Chi-square* (χ^2) (equação 10) foi utilizado.

$$X^2 = \sum_{i}^{n} \frac{(q_{i\,experimental} - q_{modelo})^2}{q_{modelo}} \qquad \textit{(Equação 10)}$$

Nesta equação q_{modelo} é cada valor de q predito pelo modelo ajustado; $q_{i\,experimental}$ é cada valor de q obtido experimentalmente e n é o número de experimentos realizados.

O valor de R^2 mais próximos de 1, foi obtido pelo modelo de pseudo primeira-ordem, sendo este valor igual a 0,9299. Para curvas não-lineares, valores de $R^2 \geq 0{,}85$ podem ser considerados como um bom ajuste (NANTA et. al., 2018). Em relação aos valores de X^2, quanto menor esse valor menor será a diferença entre q_e calculado pelos modelos e q_e obtido experimentalmente. Para o modelo cinético de pseudo primeira-ordem o valor de X^2 obtido foi de 0,0058.

A Tabela 3 mostra uma comparação entre os parâmetros obtidos para os três modelos testados.

TABELA 3: Parâmetros cinéticos para adsorção de Pb^{2+} utilizando Fe_3O_4 como adsorvente.

Pseudo primeira-ordem					
K_1 (min^{-1})	$q_{e\ cal}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\ exp}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	X^2	-
0,631	1,6888	1,6666	0,9299	0,0058	
Pseudo segunda-ordem					
K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	h_o($mg.g^{-1}min^{-1}$)	$q_{e\ cal}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\ exp}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	X^2
0,4252	1,61	1,9496	1,6666	0,9059	0,0078
Avrami (ordem fracionária)					
K_{AV} (min^{-1})	n_{AV}	$q_{e\ cal}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\ exp}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	X^2
0,5362	0,8195	1,7029	1,6666	0,9247	0,0062

Observa-se que, de modo geral, não houve diferenças significativas entre os valores de q_e calculados pelos modelos e os valores de q_e obtidos experimentalmente. No entanto, os melhores valores tanto de R^2 quanto de X^2 foram obtidos a partir do modelo de pseudo primeira-ordem indicando que a taxa de adsorção neste processo é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente.

5.4. Teste da liberação de ferro

A magnetita possui aproximadamente 72% de massa de ferro em sua composição e seu caráter magnético é conferido pelos momentos magnéticos de spins desses íons (OLIVEIRA, 2013). À medida que a massa de ferro diminui na composição da estrutura desse óxido sua propriedade magnética, consequentemente, será afetada. Para avaliar a liberação deste componente principal ao longo do processo de adsorção de íons chumbo, foram feitas leituras do sobrenadante após os ensaios de adsorção e os resultados são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4: Avaliação da liberação de ferro relacionada ao pH do meio.

pH	Absorbância	Absorbância do Padrão de Fe (1mg.L^{-1})	% de Fe na solução
7,0	0,0366	0, 0762	48,06 ± 0,0057
9,0	0,0108	0, 0889	12,22 ± 0,0015

De acordo com os resultados mostrados na tabela acima, a magnetita não libera quantidades significativas de ferro em solução. Em pH 7,0 a quantidade de íons ferro liberada é de 48,06% e em pH 9,0 essa quantidade é de 12,22%. Considerando que em pH 9,0 a adsorção máxima de chumbo é favorecida, a mínima liberação de íons ferro nesse pH se torna uma vantagem quanto a reutilização deste material como adsorvente uma vez que, sua estrutura e sua propriedade magnética serão mantidas.

5.5. Otimização dos parâmetros de dessorção

Depois de identificar que em pH 9,0 a magnetita mantém suas características, os parâmetros de dessorção foram avaliados a fim de se encontrar as condições ótimas para remoção dos íons Pb^{2+} adsorvidos na superfície desse adsorvente. As Figuras 19 e 20 mostram os valores de absorbância em relação ao tempo de dessorção para diferentes concentrações de ácido nítrico, em três ciclos de dessorção diferentes.

FIGURA 19: Otimização da dessorção (n = 3).

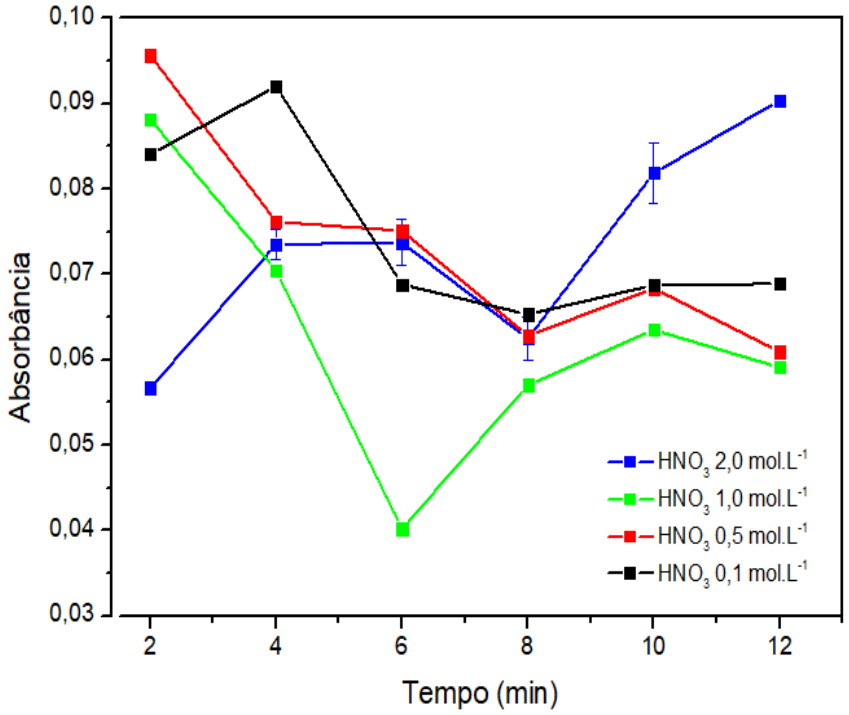
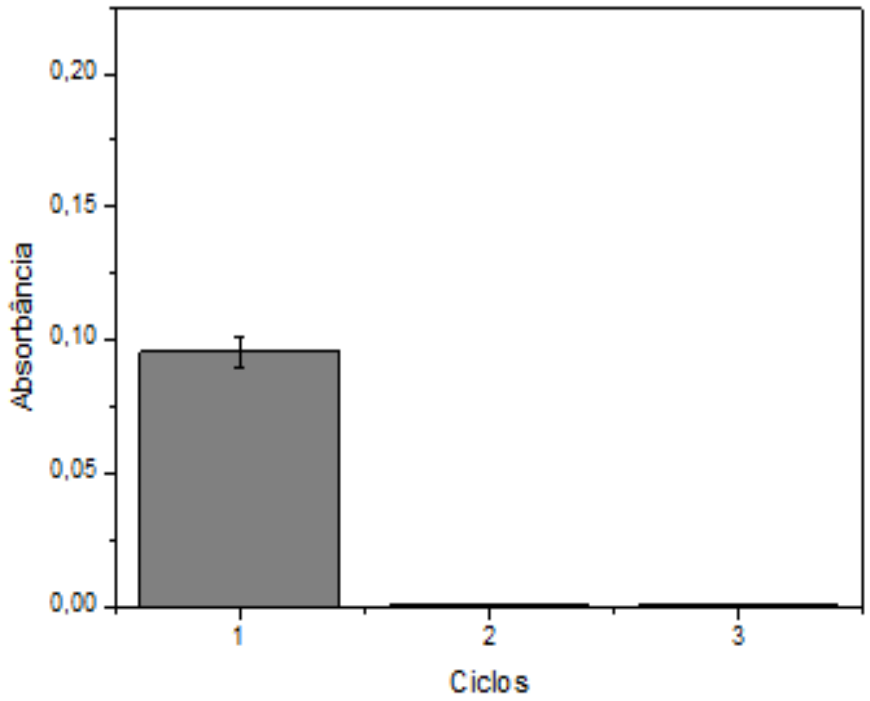


FIGURA 20: Otimização da dessorção – Comparação, entre os três ciclos, do ponto referente às condições definidas como ótimas (n = 3).



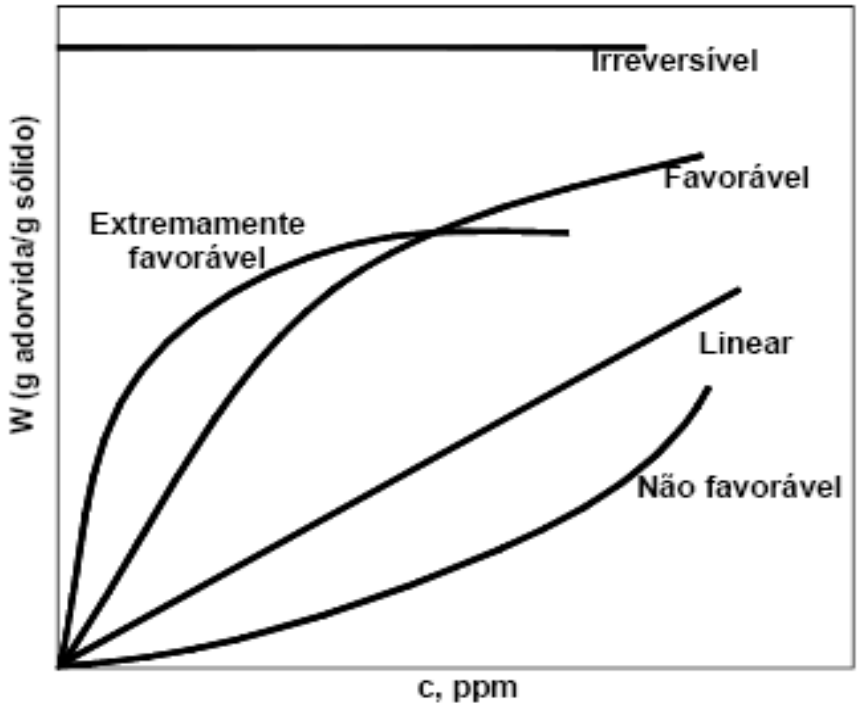
Na figura 19 observa-se que, entre o intervalo de tempo e as concentrações avaliadas, um melhor comportamento no processo de dessorção é indicado para a concentração de 0,5 mol.L^{-1} de ácido nítrico no tempo de 2 minutos. Como já discutido anteriormente (sessão 5.2.1), a adsorção de íons Pb^{2+} pela magnetita é altamente dependente do pH. Isso possibilita que a dessorção seja alcançada diminuindo o pH da solução, nessas condições existirá uma competição entre íons H^+ e os íons metálicos presentes como demonstrado pelo mecanismo de adsorção na figura 11 onde a superfície FeO^- pode reagir com íons H^+ ou Pb^{2+} (RAJPUT *et al*., 2016).

A Figura 20 mostra uma comparação do desempenho da dessorção utilizando o tempo de agitação de 2 minutos e a concentração do eluente de 0,5 mol.L^{-1} nos três ciclos de dessorção realizados, sugerindo que a adsorção de Pb^{2+} nas nanopartículas adsorventes de magnetita é reversível e que a ligação entre os sítios ativos do adsorvente e o íon chumbo não é forte (NASSAR, 2010). Através desse estudo, fica evidente que as nanopartículas carregadas de chumbo podem ser facilmente recuperadas utilizando concentrações relativamente baixas de ácido com apenas um ciclo de dessorção, aumentando assim a frequência analítica do método, além de possibilitar a sua reutilização em outros processos de adsorção sem que o adsorvente perca sua capacidade adsortiva.

5.6. Isotermas de adsorção

No processo de adsorção a qualidade do adsorvente é avaliada em torno de quanto de adsorvato o mesmo pode atrair e reter na forma imobilizada. Para avaliar essa capacidade é habitual a construção de isotermas, que indicarão um equilíbrio de captação do metal pelo adsorvente (GUNAY et al., 2006). As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a capacidade de captação (q) em função da concentração de equilíbrio final de adsorvato que permanece em solução aquosa (C_{eq}). A Figura 21 ilustra algumas formas de isotermas de adsorção de acordo com sua curvatura.

FIGURA 21: Classificação das isotermas de acordo com a curvatura.



Fonte: Dornellas, 2000.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas convexas se mostram favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, no entanto, as côncavas são desfavoráveis por apresentarem baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (MCCABE *et al*., 1993).

Matematicamente, as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Existem vários modelos que descrevem esse comportamento do adsorvente ao longo do processo de adsorção, dentre os mais utilizados se destacam os modelos de Langmuir, Freundlich, Teller (BET), Tóth, Redlich-Peterson, Sips, entre outros (SCHIMMEL, 2008).

Neste estudo, os dados experimentais foram avaliados em relação aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

I. Modelo de Langmuir

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energicamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos (NAMANE, 2005). A formação da monocamada depende da suposição de que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume que as energias de sorção são uniformes na superfície e que não há migração do adsorvato no plano da superfície. A adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (SHARIPOVA et al., 2017). A expressão não linear desse modelo é:

$$q_e = \frac{Q_{máx} \,.\, b \,.\, C_e}{1 + b \,.\, Ce} \qquad \textit{(Equação 11)}$$

onde, q_e é a quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_{max} à capacidade máxima de adsorção, *b* é uma constante relativa à interação adsorvente/adsorvato (L.mg^{-1}) e C_e é a concentração do íon na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}).

A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) está relacionada com a constante *b* que expressa a interação adsorvente/adsorvato. K_L (L.g^{-1}) é dado pela equação 12:

$$K_L = Q_{máx} \,.\, b \qquad \textit{(Equação 12)}$$

Os parâmetros do modelo de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, *RL*, representado pela equação 8 onde a variável C_o corresponde à concentração inicial da solução.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \,.\, C_o} \qquad \textit{(Equação 13)}$$

Esse parâmetro possibilita avaliar a forma da isoterma. Se *RL* > 1, a adsorção é desfavorável; *RL* = 1, indica isoterma linear; se 0 < *RL* < 1 o processo é favorável; para *RL* = 0, o processo é irreversível. (FOO; HAMEED, 2010).

II. Modelo de Freundlich

A expressão da Isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas (NAMANE, 2005). Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. Este modelo descreve um processo reversível e não fica restrita a formação de uma monocamada (ÖZCAN, 2004.; SHARIPOVA et al., 2017).

A forma não linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$q_e = K_F \,.\, Ce^{1/nF} \qquad \textit{(Equação 14)}$$

sendo K_F a constante de equilíbrio do modelo (mg.g^{-1}); q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}) e *nF* é um expoente adimensional relacionado com a eficiência e a intensidade do processo de adsorção. Segundo Namasivaian (2001), o valor de n entre 1 e 10 indica processo de adsorção favorável. O valor de K_F indica a capacidade de adsorção do adsorvente, quanto maior for esse valor maior será a capacidade de adsortiva.

III. Modelo de Sips

Este modelo de isoterma é uma forma combinada dos modelos de Langmuir e Freundlich e expressa um mecanismo de adsorção para sistemas heterogêneos. Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo assume a forma da isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (GÜNAY et al., 2007; FOO et al., 2010).

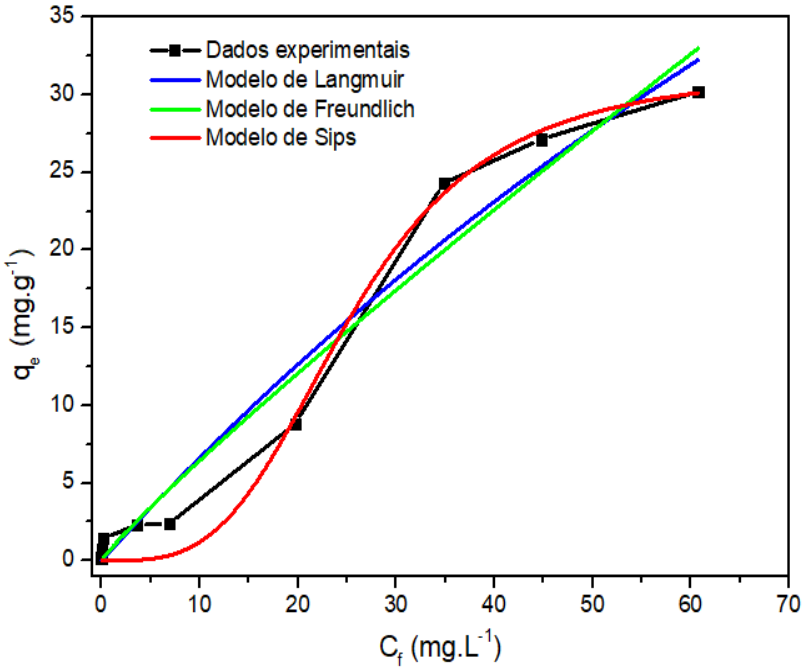
A isoterma de Sips é representada pela equação 15 em que q_e é a quantidade de adsorvato no equilíbrio ($mg.g^{-1}$); $Q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$); K_S é a constate de equilíbrio de adsorção de Sips ($mg.L^{-1}$); $1/n_S$ é o expoente adimensional de Sips e C_e é a concentração de equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

$$q_e = Q_{máx} \cdot \frac{K_S \,.\, (Ce)^{1/ns}}{1 + K_S . (Ce)^{1/ns}} \qquad \textit{(Equação 15)}$$

O valor de n_S representa o índice de heterogeneidade, que varia de 0 até 1. Para valores de $n_S = 1$, o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir. Para $n_S < 1$, 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., 2014).

As isotermas de equilíbrio de adsorção de íon Pb^{2+} pela magnetita estão representadas na Figura 22.

FIGURA 22: Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (n = 3).



O teste *Chi-square* (X^2) *(Sessão 5.3; equação 10)*, foi usado para determinar o melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais e as constantes e parâmetros obtidos para cada modelo são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção.

Langmuir				
$Q_{máx}$ (mg.g^{-1})	**K_L** (L.mg^{-1})	**R_L**	**R^2**	**X^2**
0,6981	0,0052	0,9654	0,9658	5,2386
Freundlich				
K_F (mg.g^{-1})	**n_F**	**R^2**	**X^2**	-
0,8035	1,1053	0,9513	7,9751	-
Sips				
$Q_{máx}$ (mg.g^{-1})	**K_S** (mg.L^{-1})	**n_S**	**R^2**	**X^2**
31,6048	1,3912	0,4072	0,9842	2,5847

Observa-se que o modelo de Sips foi o que melhor representou o equilíbrio de adsorção uma vez que os melhores resultados, em termos de X^2 (2,5847) e R^2 (0,9855), foram observados para este modelo. Para X^2, quanto menor esse valor menor será a diferença entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos. O índice de heterogeneidade (n_S = 0,4072) menor que 1 indica que o sistema é heterogêneo apresentando um mecanismo de adsorção que em um dado momento assume a forma da isoterma de Freundlich e, posteriormente assume a forma da isoterma de Langmuir (NAGY et al., 2014). Além disso o valor de $Q_{máx}$ encontrado indica um bom desempenho do adsorvente frente à baixas concentrações do analito e isso é um ponto favorável para o desenvolvimento de métodos de extração em baixas concentrações.

Estes resultados mostram que possivelmente a magnetita não apresenta um único tipo de sítio de adsorção, podendo envolver além de processos de interações eletrostáticas outros processos como quimiossorção, difusão e complexacão (DEBRASSI et al., 2011).

A Tabela 6 mostra uma comparação do potencial de adsorção de chumbo utilizando outros adsorventes sintéticos disponíveis na literatura, os valores de $Q_{máx}$ indicam que a magnetita sintetizada neste trabalho se mostra eficiente na adsorção do íon estudado.

TABELA 6: Comparação da capacidade máxima de adsorção de chumbo para outros adsorventes.

Adsorventes	**Capacidade de Adsorção (mg.g^{-1})**	**Referência**	**Modelo de Isoterma**
Nanopartículas magnéticas	31,60	Este estudo	Sips
Nanopartículas de óxido de ferro	36,00	NASSAR, 2010	Freundlich
Nanocompositos de Fe_3O_4/SiO_2	17,65	MAHDAVI *et al*., 2013	Langmuir
Nanoesferas de magnetita	13,40	KUMARI *et al*., 2015	Langmuir

5.7. Avaliação do desempenho analítico

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. Vários artigos e revisões já foram publicados a respeito de validação de métodos analíticos, os quais descrevem definições, procedimentos, parâmetros e estratégias de validação (THOMPSON et al., 2002; SHABIR, 2003). Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez. Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito.

5.7.1. Seletividade

A seletividade de um método de separação é a capacidade do mesmo em identificar, de forma inequívoca, o analito de interesse na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. Ela avalia o grau de interferência de outras espécies com propriedades similares que possam estar, porventura, presentes na amostra (RIBANI et al., 2004).

Neste trabalho o efeito de íons interferentes foi avaliado a fim de determinar se esses íons comprometem a adsorção de íons Pb^{2+} sob as condições ótimas determinadas para o método proposto. Essa avaliação foi efetuada, através do preparo de soluções binárias, em diferentes proporções analito/interferente. Os dados experimentais foram analisados por meio do cálculo do fator de interferência, o qual é definido pela equação representada abaixo:

$$FI = \frac{A'}{A} \qquad \textit{(Equação 16)}$$

onde, *A'* é o sinal analítico referente à solução de Pb^{2+} na presença do possível

interferente e *A* é o sinal analítico referente à solução de Pb^{2+} na ausência do possível interferente.

Valores de FI = 1,00 indicam que não há interferência no processo de adsorção, enquanto FI > 1,10 ou FI < 0,90 indicam um aumento ou um decréscimo do sinal analítico, respectivamente, devido a presença do interferente (ARAUJO et al., 2010).

A Tabela 7 mostra as proporções utilizadas em cada experimento com a resposta analítica em absorbância e o fator de interferência.

TABELA 7: Proporção entre analito/interferente e seus respectivos fatores de interferência (n=3).

Experimento	**Proporção Pb(II)/Interferente**	**Absorbância**	**FI**
01	Apenas Pb^{2+}	0,0352 ± 0,0106	-----
02	(Pb^{2+}/Cr^{3+})/1:1	0,0410 ± 0,0072	1,16
03	(Pb^{2+}/Cd^{2+})/1:1	0,0305 ± 0,0068	0,86
04	(Pb^{2+}/Co^{2+})/1:1	0,0561 ± 0,0013	1,59
05	(Pb^{2+}/Mg^{2+})/1:10	0,0630 ± 0,0089	1,78
06	(Pb^{2+}/Na^{+})/1:50	0,0560 ± 0,0005	1,59
07	(Pb^{2+}/Ca^{2+})/1:100	0,1269 ± 0,0313	3,60
08	(Pb^{2+}/Zn^{2+})/1:100	0,0469 ± 0,0147	1,33
09	(Pb^{2+}/K^{+})/1:100	0,0725 ± 0,0316	2,05
10	(Pb^{2+}/Cu^{2+})/1:100	0,0487 ± 0,0052	1,38
11	(Pb^{2+}/ Fe^{3+})/1:100	0,0236 ± 0,0115	0,67

Observa-se que o processo de determinação de Pb^{2+} após extração/pré-concentração usando a magnetita como adsorvente é influenciada

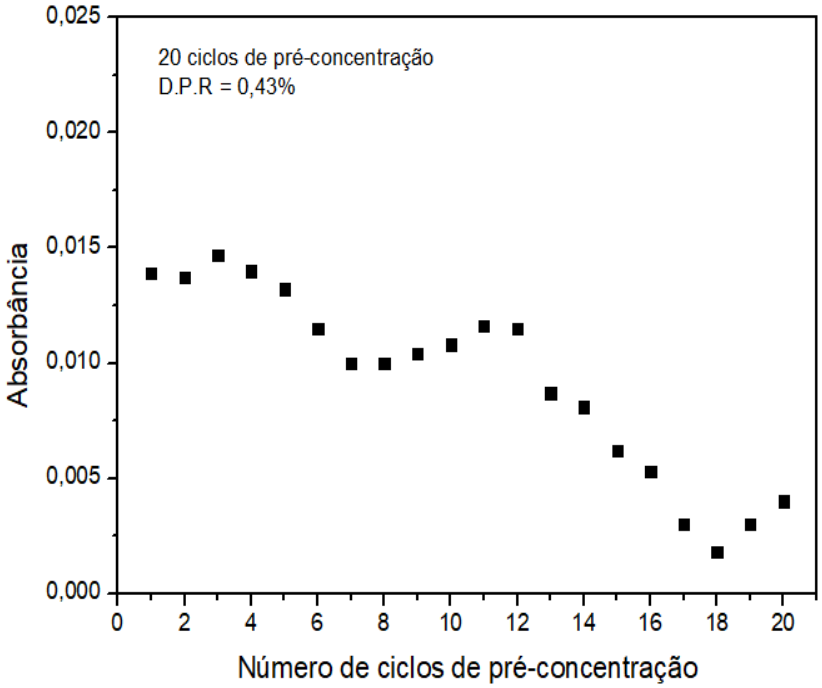
por todos os íons avaliados dentro das concentrações estudadas. Os íons Cd^{2+} e Fe^{3+} promovem um decréscimo no sinal analítico, indicando interferência negativa (FI = 0,86 e 0,67 respectivamente) no processo. Os demais íons, interferiram positivamente provocando um aumento no sinal analítico. Em geral, essa interferência está relacionada a vários fatores, como massa molecular, eletronegatividade e tamanho do raio iônico (NASAAR, 2010). Outra possibilidade é que essa interferência além de ocorrer na fase sólida do adsorvente possa também ocorrer na etapa de atomização da chama. A explicação é que os equilíbrios termodinâmicos que ocorrem na chama até a liberação do átomo livre no estado gasoso, podem ser modificados pela presença dos íons coexistentes (TARLEY, 2004).

Embora os íons testados apresentem uma certa interferência no sinal isso não se torna um problema para o método proposto uma vez que, a concentração estudada para a maioria dos interferentes está muito acima da concentração do analito nos ensaios realizados e nos tipos de amostras a que se propõe onde, esses íons normalmente se apresentam em níveis muito baixos de concentrações.

5.7.2. Estabilidade

O teste de estabilidade, que consistiu em sucessivos ciclos de separação/eluição, utilizando HNO_3 0,5 $mol.L^{-1}$ como eluente, teve como resultado um conjunto de dados os quais estão representados na Figura 23.

FIGURA 23: Estabilidade da magnetita (Fe_3O_4) frente a 20 ciclos de separação/eluição (n = 3).



Os resultados indicam que os sítios de adsorção sofrem alterações causadas pelas condições especificadas de acidez e pelo número de separações/eluições avaliadas. Ao contrário do que acontece com os adsorventes naturais, que resistem a vários ciclos de separação/eluição, os adsorventes sintéticos apresentam um ciclo de vida útil menor pois suas estruturas são relativamente mais frágeis frente à exposição excessiva em meio ácido. No entanto, isso não se torna uma desvantagem para essa classe de adsorventes pois, os mesmos apresentam na maioria dos casos, uma capacidade adsortiva elevada e simples métodos de sínteses.

5.7.3. Faixa linear, precisão, limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q.)

O limite de detecção (L.D.) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, este parâmetro pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (THOMPSON et al., 2002).

O limite de quantificação (L.Q.) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis e, assim como o L.D., o L.Q. pode também ser calculado através do método visual, método relação sinal-ruído e pela inclinação da curva analítica. Neste trabalho o método adotado foi o baseado nos parâmetros da curva analítica e os dados foram determinados de acordo com os critérios estabelecidos pela IUPAC (Analytical Methods Committee, 1987) como sendo 3 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração para o L.D. e como 10 vezes o desvio padrão obtido em 10 determinações do branco dividido pela inclinação da curva de calibração para o L.Q.

Para determinar a precisão do método proposto o desvio padrão relativo (D.P.R) foi calculado a partir de 10 sucessivas determinações para a solução de Pb^{2+} 50 $\mu g.L^{-1}$. Para uma precisão adequada para a metodologia desenvolvida recomenda-se valores de D.P.R. menor que 7% (SILVA, 2004).

O fator de pré-concentração foi calculado com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré-concentração e os valores obtidos para todos os parâmetros são mostrados na tabela 8:

TABELA 8: Figuras de mérito do método proposto para pré-concentração de Pb^{2+}.

Figuras de mérito	Valores
Faixa linear ($\mu g.L^{-1}$)	16,48 – 500
D.R.P (%)	0,25
Limite de detecção ($\mu g.L^{-1}$)	5,44
Limite de quantificação ($\mu g.L^{-1}$)	16,48
Fator de pré-concentração	135
Coeficiente de correlação	0,999
Equação da reta	$Abs = 0,0027[Pb^{2+}] – 0,0225$
Sensibilidade	0,0027

A fim de comprovar o limite de quantificação calculado, preparou-se uma solução de concentração 17 $\mu g.L^{-1}$. A mesma foi submetida à pré-concentração e, o sinal analítico obtido correspondeu à concentração de 16,95

± 0,0016 µg.L^{-1} indicando que o limite de quantificação do método desenvolvido está dentro da faixa de 16,00 µg.L^{-1}. Comparado a outras metodologias desenvolvidas para extração e pré-concentração de metais como Baghban (2017); Soares (2017); Neto (2016) e Carasek (2002) que apresentaram valores de L.Q de 100 µg.L^{-1}; 26,20 µg.L^{-1}; 63,90 µg.L^{-1} e 10 µg.L^{-1} respectivamente, o limite de quantificação da metodologia proposta por este trabalho se mostra favorável.

Alguns fatores de pré-concentração de chumbo por diferentes tipos adsorventes sintéticos são reportados na literatura. Maratta e colaboradores (2016) chegaram a um fator de pré-concentração de 50 para determinação de chumbo utilizando xerogel de carbono oxidado. Feist, 2016 utilizou nanotubos de carbono modificados com 1,10-fenantrolina para pré-concentração de íons de chumbo e seu fator de enriquecimento foi igual a 60. Falahnejad e colaboradores (2015), utilizaram sílica funcionalizada para pré-concentração de íons chumbo e o valor obtido foi de 102. Kardar e seus colaboradores determinaram chumbo em amostras de alimentos utilizando nanocompositos de ferrita de manganês ($MnFe_2O_3$) revestidas com aluminosilicato e obtiveram um fator de pré-concentração igual a 70.

De acordo com os valores relatados acima, o fator de pré-concentração obtido na metodologia proposta por este trabalho mostra-se satisfatória.

5.7.4. Exatidão

A exatidão, assim como a precisão, é um dos parâmetros principais na validação de métodos, pois determina a sua aceitação. A exatidão de um método define-se como sendo a capacidade de um método analítico em dar resultados o mais próximo possível do valor real ou verdadeiro. É comum realizar esta avaliação recorrendo à adição de padrão que é uma metodologia particularmente útil quando a composição da amostra é desconhecida e/ou complexa afetando o sinal analítico (RIBANI et al., 2003). Neste caso, procede-se à adição de quantidades conhecidas da substância de interesse na amostra que será avaliada, essa adição provocará um aumento do sinal analítico caso o

elemento já se faça presente na matriz da amostra. A partir do aumento do sinal, pode-se deduzir a quantidade desse elemento, sendo o sinal diretamente proporcional à sua concentração (HARRIS, 2001).

Os testes de exatidão do método proposto foram realizados em amostras de água mineral, água micelar e demaquilante facial adquiridas no comércio local. Uma vez que a concentração de íons chumbo nessas amostras encontraram-se abaixo do limite de detecção do método, essas amostras foram fortificadas com soluções padrão de Pb^{2+} e submetidas às condições já otimizadas para o método de extração/pré-concentração. Os resultados de recuperação são mostrados na Tabela 9:

TABELA 9: Testes de recuperação de Pb^{2+}.

Amostra	**Pb^{2+} ($\mu g.L^{-1}$)**		**Recuperação (%)**
	Adicionado	**Encontrado**	
Água micelar 1	25,00	25,00 ± 0,003	100,01 ± 0,003
Água micelar 2	25,00	25,01 ± 0,003	100,05 ± 0,003
Água micelar 3	25,00	25,16 ± 0,001	100,65 ± 0,001
Demaquilante facial	25,00	24,07 ± 0,002	96,29 ± 0,002
Água mineral 1	25,00	29,50 ± 0,001	118,00 ± 0,001
Água mineral 2	25,00	27,27 ± 0,004	109,09 ± 0,004
Água mineral 3	25,00	23,98 ± 0,003	95,54 ± 0,003

Os intervalos aceitáveis de recuperação estão entre 80 – 120% (ANALYTICAL METHODS COMMITEE, 1987). Nota-se que os resultados apresentados se encaixam dentro da faixa aceitável indicando que, a metodologia proposta não apresenta problemas relacionados ao efeito de matriz.

A exatidão do método proposto também foi avaliada a partir da análise de um padrão certificado, neste caso, o valor obtido experimentalmente da amostra padrão deve ser comparado com o valor certificado do material de referência, para verificar a exatidão do método. A Tabela 10 mostra a comparação desses resultados.

TABELA 10: Análise de material certificado.

Amostra	**Método proposto Pb^{2+} ($\mu g.L^{-1}$)**	**Valor certificado Pb^{2+} ($\mu g.L^{-1}$)**
Água de rio – (APS 1071)	100,49 ± 0,12	100,00 ± 0,5

O valor apresentado (100,49 $\mu g.L^{-1}$) aponta uma confiabilidade para o método desenvolvido pois, é coerente quando comparado com o valor do material de referência analisado.

6. CONCLUSÂO

O método de coprecipitação mostrou-se eficaz na síntese de nanopartículas de magnetita, sendo possível obter um sistema monofásico com estrutura do tipo espinélio inverso. Os resultados de difração de raio X confirmam a obtenção de amostras monofásicas. Através da Equação de Scherrer o tamanho médio dos cristalitos foi determinado apresentando valores de 7,95 e 6,58 nm para a magnetita antes e após a adsorção. Essa diminuição do TC está relacionada à tensionamentos na rede.

As análises de IV e EDX confirmaram a composição da Fe_3O_4 e identificaram outros elementos presentes em pequenas quantidades, comprovando a presença de chumbo no material após a adsorção.

Os resultados de pH_{PCZ} indicam que a adsorção de cátions, utilizando a magnetita como adsorvente, acontecerá em valores de pH acima de 9,4, onde a superfície do adsorvente estará carregada negativamente.

A dependência do pH no processo de adsorção de íons Pb^{2+} é explicada pela desprotonação ou protonação do grupo hidroxil (Fe-OH) da magnetita. A adsorção máxima deste íon foi observada a pH 9,0. Os parâmetros de adsorção ajustaram-se melhor para o modelo de isoterma de Sips, possibilitando a determinação da capacidade máxima de adsorção em torno de 31,60 $mg.g^{-1}$.

A eficiência de adsorção da magnetita sintética foi comprovada frente a magnetita natural obtida como rejeito de processos industriais indicando que, em termos de garantia de eficiência no processo de adsorção de íons chumbo, torna-se viável a síntese dessas nanopartículas uma vez que sua metodologia de síntese é rápida, simples e de baixo custo.

A influência das variáveis tempo e massa no processo de adsorção foi avaliada e somente o tempo mostrou influência significativa na remoção de ions Pb^{2+}. Utilizando a mesa agitadora como técnica de agitação o tempo de máxima adsorção ocorre em 120 minutos, no entanto para melhorar a agilidade do processo outras técnicas de agitação foram testadas e o vórtex mostrou-se eficiente para adsorção e agilidade do processo sendo, portanto fixado como método de agitação para os próximos estudos.

Além disso, a estabilidade e reutilização das nanopartículas de magnetita foram demonstradas através dos testes de separação/eluição e liberação de ferro.

Quanto aos parâmetros avaliados, o método apresentou limites de detecção e quantificação favoráveis. Os testes de recuperação aplicados nas amostras água mineral, água micelar e demaquilante facial indicam uma boa exatidão do método proposto, uma vez que as porcentagens recuperadas se enquadram na faixa aceitável de 80 a 120%. A análise da amostra de material certificado comprova essa exatidão.

De modo geral, os resultados obtidos apontam um bom potencial para a utilização das nanopartículas magnéticas no desenvolvimento de métodos analíticos visando a pré-concentração de íons chumbo e sua consequente determinação em matrizes aquosas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V. N.; SIMONE, S. O.; COELHO, N. M. M. Direct Zinc Determination in Brazilian Sugar Cane Spirit by Solid-Phase Extraction Using Moringa oleifera Husks in a Flow System with Detection by FAAS. International Journal of Analytical Chemistry. Vol. 2011, p. 1-8, 2011.

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

AN-HUI-LU.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F.; Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angewandte Chemie. Vol. 46, p. 1222-1244, 2007.

ANTONIO, S. G., Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1-\delta}Co_{\delta}Fe_2O_4$ preparado por Reação de Combustão. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista, 2006.

ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I. ; ALVES, V. N. ; N.M.M. Coelho . Moringa oleifera Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of AgI in aqueous solutions. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 21, p. 1727-1732, 2010.

ARTEAGA, A. K.; RODRIGUEZ, A. J.; BARRADO, E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review. Analytical Chimstry. Acta. Vol. 674, p. 157-165, 2010.

ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 965 p.

BAGHBAN, N.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Nanodiamond/MoS_2 nanorod composite as a novel sorbent for fast and effective vortex-assisted micro solid phase extraction of lead(II) and copper(II) for their flame atomic absorption spectrometric detection. Journal of Molecular Liquids. Vol. 234, p. 260–267, 2017.

BRASIL, Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011. - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.

CARASEK, E., Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectroscopia de absorção atômica por chama. Química Nova, Vol. 25, No.5, p. 748-752, 2002.

CARVALHO, R. N. C. S., Desenvolvimento de método de pré-concentração empregando 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 para determinação de metais em águas naturais por ICP OES. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, 2013.

CHAVES, R. C. P., Avaliação do teor de metais pesados na água tratada do município de Lavras-MG. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. Quimica Nova. Vol. 34, No. 5, p. 764-770, 2011.

DEOLIN,M. H. S; FAGNANI,H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S.D.; Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá-PR, 2013.

DING, J.; GAO, Q.; LI, S. X.; HUANG, W.; SHI, Z. G.; FENG, Y. Q.; Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon nanotube for the determination of estrogens in milk, J. Sep. Sci. Vol. 34, p. 2498-2504, 2011.

FALAHNEJAD, M.; MOUSAVI, H. Z.; SHIRKHANLOO, H.; RASHIDI, A. M. Preconcentration and separation of ultra-trace amounts of lead using ultrasound-assisted cloud point-micro solid phase extraction based on amine functionalized silica aerogel nanoadsorbent. Microchemical Journal. Vol.125, p. 236–241, 2016.

FEIST, B. Selective dispersive micro solid-phase extraction using oxidized multiwalled carbon nanotubes modified with 1,10-phenanthroline for preconcentration of lead ions. Food Chemistry. Vol. 209, p. 37–42, 2016.

FENG, L.; CAO, M.; MA, X.; ZHU, Y.; HU, C. Superparamagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. Journal of Hazardous Materials. Vol. 217– 218, p. 439– 446, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal. Vol. 156, p. 2–10, 2010.

GEORGE, R. SUGUNAN, S. Kinetics of adsorption of lipase onto different mesoporous materials:Evaluation of Avrami model and leaching studies. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. Vol.105, p. 26–32, 2014.

GUNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials. Vol. 146, p. 362–371, 2007.

HARRIS, D. C. Análises Química Quantitativa. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005. 862 p.

HELBY, W.A. Adsorption isotherm studies. Chem. Eng., Vol. 59, p. 153-158, 1952.

HIDAYAH, N. N.; ABIDIN, S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. Minerals Engineering. Vol. 121, p. 146–157, 2018.

HO,Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry. Vol. 34, p. 451–465, 1999.

JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. Talanta, Vol. 62, p. 1005-1028, 2004.

JORNALISMO. Fantástico, Rio de Janeiro: Rede Globo, 4 de março de 2018. Programa de TV.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Methodsof extractionand/orconcentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination. Química Nova, Vol. 24.1, p. 68-76, 2001.

KARDAR, Z. S.; BEYKI, M. H.; SHEMIRANI, F. Takovite aluminosilicate@$MnFe_2O_4$ nanocomposite, a novel magnetic adsorbent for efficient preconcentration of lead ions in food samples. Food Chemistry. Vol. 209, p. 241–247, 2016.

KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando zeólita natural clinoptilolita. Ciência & Engenharia, Vol. 2, p. 83-89, 2006.

KUMAR, C. S. S. R.; MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews. Vol. 63, p. 789-808, 2011.

KUMARI, M.; PITTMAN, JR.; MOHAN, D.; Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 442, p. 120–132, 2015.

LEAL, R.; Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons uranilo. Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisa energética e nucleares, 2006.

LEMOS, V. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, A. M.;COSTA, A. C. S.; CASTRO, J. T.; CARDOSO, L. A. M.; JESUS, D. S.; SANTOS, E. S.; BALIZA, P. X.; SANTOS, L. N. New materials for solid-phase extraction of trace elements. Appl. Spectrosc. Rev. Vol. 43, p. 303-334, 2008.

LIU, Y.; LI, H.; LIN, J. M.; Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatographyemass spectrometry, Talanta. Vol. 77, p. 1037-1042, 2009.

LUO, H.; ZHANG, S.; LI, X.; LIU, X.; XU, Q.; LIU, J.; WANG, Z. Tannic acid modified Fe_3O_4 core–shell nanoparticles for adsorption of Pb^{2+} and Hg^{2+}, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers ,2017.

MAHDAVI, M.; AHMAD, M. B.; HARON, M. J.; GHARAVEBI, Y.; SHAMELI, K.; NADI, B. Fabrication and Characterization of SiO_2/(3-Aminopropyl)

triethoxysilane-Coated Magnetite Nanoparticles for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. J Inorg Organomet Polym. Vol.23, p. 599–607, 2013.

MAHMOODI, N., BAGHER, M., HAYATI, M. A., LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination. Vol. 268, No. 1, p. 117-125, 2011.

MARATTA, A.; VÀZQUEZ, S.; LÓPEZ, A.; AUGUSTO, M. PACHECO, P. H. Lead preconcentration by solid phase extraction using oxidized carbono xerogel and spectrophotometric determination with dithizone. Microchemical Journal. Vol. 128, p. 166–171, 2016.

MARINOVICH, M.; BORASO, M, S.; TESTAI, E.; GALLI, C,L. Metals in cosmetics: Na a posteriori safety evaluation. Regulatory Toxicology and Pharmacology. Vol. 69, p. 416-424, 2014.

MAYA, F.; CABELLO, P. C.; FRIZZARIN, M. R.; ESTELA, M. J.; PALOMINO, T. P.; CERDÀ, V.; Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. Trends in Analytical Chemistry Vol. 90, p. 142-152, 2017.

MENDES, M. F.; Estudo da *Typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α-endossulfam de meio aquoso. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Goiás, 2016.

MORTAZAVI, K.; GHAEDI, M.; ROOSTA, M.; MONTAZEROZOHORI, M. Chemical functionalization of silica gel with 2-((3-silylpropylimino) methyl) phenol (SPIMP) and its application for solid phase extraction and preconcentration of Fe (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Zn (II) Ions. Indian Journal of Science and Technology. Vol. 5, p. 1983-1990, 2012.

NAGY, B.; MÂNZATU, C.; MAICANRANU, A.; INDOLEAN, C.; LUCIAN, B.; MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using Agaricus bisporus macrofungus. Arabian Journal of Chemistry. Vol. 10, p. 569 – 579, 2017.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHE, B. N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4. Journal of Hazardous Materials. Vol. B119, p. 189–194, 2005.

NANTA, P.; KASEMWONG, K.; SKOLPAP, W. Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 6, 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.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. Journal of Hazardous Materials. Vol. 184, p. 538–546, 2010.

NETO, J. A. S. Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a *Luffa cylindrica* como bioadsorvente. Dissertação de Mestrado, Unidade Acadêmica especial de Física e Química. Universidade Federal de Goiás, 2016.

OJEDA, B. C.; ROJAS, S. F.; PAVÓN, C. M.J.; Preconcentration of Cadmium in Environmental Samples by Cloud Point Extraction and Determination by FAAS. American Journal of Analytical Chemistry, p. 127-134, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. Química Nova. Vol. 36, No. 1, p. 123-130, 2013.

GODOI, E. L. ; GARCIA, P. M. P. ; ORTIZ, N. Magnetita para fixação de compostos tóxicos solubilizados de resíduos de fundição de chumbo. Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 12, p. 222-229, 2007.

ÖZCAN,A.S.;ÖZCAN,A. Adsorption of acid dyes fromaqueous solutions onto acid- activated bentonite. J. Colloid Interface. Sci., Vol. 276, p. 39–46, 2004.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. Universidade Estadual de Londrina - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNATEC). Vol. 10, N°1, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução a Espectrocospia. 4.ed. Cengage, 2010. 716 p.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Methods of extraction and/or concentration of compounds found in biological fluids for subsequent chromatographic determination. Química Nova. Vol. 24. No.1. p. 68-76. 2001.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U. JR.; MOHAN, D.; Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 468, p. 334-346, 2016.

RAMANA D.K. V.; Yu, S. J.; SESHAIAH, 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. Vol. 223, p. 806–815, 2013.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. Theengineering of Pt/Carbon Catalyst preparation. University of Illionis, Chicago, 2004.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova. Vol. 27, Nº. 5, p. 771-780, 2004.

ROBINSON, P. J.; DUNNILL, P.; LILLY, M. D. The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors. Biotechnology and Bioengineering. Vol. 15, p. 603 – 606, 1973.

RODRIGUES, A. P. H.; Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn_3O_4/Fe_3O_4. Dissertação de mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2014.

SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I.; Magnetic solid-phase extraction, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 194, p. 108-112, 1999.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D.; Uma estratégia adaptada para a síntese de magnetita. Química Nova. Vol. 31, No. 2, p. 430-432, 2008.

SANTOS, R. S.; Estudo da composição de material particulado e compostos orgânicos voláteis no ar de Catalão GO. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Goias, 2015.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação de Mestrado. Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Pará. 83 p. 2008.

SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. Journal of Chromatography A. Vol. 987, p. 57–66, 2003.

SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; BEKTURGONAVA, N. Y.; TLEUOVA, A.; KERIMKULOVA, M.; YESSIMOVA, O.; KAIRALIYEVA, T.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. Colloids and Surfaces. Vol. A 532, p. 97–101, 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; “Química Inorgânica”. 4ª ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2008.

SILVA, E. L. “Desenvolvimento de tecnologias analíticas para a determinação de metais traço em água e em álcool combustível por FI-FAAS, com SEP usando sílica modificada com óxido de nióbio ou 3(1- imidazolil) propil”. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

SILVA, R. L. S.; Síntese do $Fe_3O_4@SiO_2$:phen:Eu^{3+}: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas. Dissertação de Mestrado, Unidade Acadêmica especial de Física e Química. Universidade Federal de Goiás, 2017.

SILVA, M. R. C.; SILVA, L. V.; BARRETO, L. N.; RODRIGUES, E. H. C.; MIRANDA, R. C. M.; BEZERRA, D. S.; PEREIRA, D. C. A. Qualidade da Água da Bacia do Rio Pindaré, nos trechos correspondentes aos Municípios de Pindaré- Mirim, Tufilândia e Alto Alegre no Estado do Maranhão. Águas Subterrâneas. Vol. 31, p. 347-354, 2017.

SOARES, A. R. S.; Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Chumbo e Níquel em Produtos Cosméticos e Cabelo por GF AAS. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

SOARES, A. R.; Extração em fase sólida de Níquel em amostras aquosas e determinação por espectroscopia de reflectância difusa. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa, 2008.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. ; ALLEONI, L. R. F. Modelos descritivos da adsorção de íons em solos. Boletim Informativo (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo). Vol. 31, p. 46-50, 2006.

SOARES, M. D. A. Desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração em fluxo para determinação de cádmio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente. Dissertação de Mestrado, Unidade Acadêmica especial de Física e Química. Universidade Federal de Goiás, 2017.

SONGOLZADEH, M.; SOLEIMANI, M.; RAVANCHI, M. T. Using modified Avrami kinetic and two component isotherm equation for modeling of CO_2/N_2 adsorption over a 13X zeolite bed. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Vol.27, p. 831-841, 2015.

SULEIMAN, J, S.; HU, B.; PENG, H.; HUANG, C. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. Talanta. Vol. 77, p. 1579–1583, 2009.

SUN, J.; LIANG, Q.; HAN, Q.; ZHANG, X.; DING, M.; One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples, Talanta. Vol. 132, p. 557-563, 2015.

TARLEY, C. R. T., FERREIRA, S. L. C., ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. Microchemical Journal, Vol. 77, p.163-175, 2004.

TEIXEIRA, L.S. G. ; LEÃO, E. S. ; DANTAS, A. F. ; PINHEIRO, H. L. C. ; COSTA, A. C. S. ; ANDRADE, J. B.. Determination of formaldehyde in Brazilian alchohol fuels by flow-injection solid phase spectrphotometry. Talanta. Vol. 41, p. 1631-1636, 2004.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. Pure Appl. Chem., Vol. 74, Nº. 5, p. 835–855, 2002.

TUZEN, M.; SAHINER, S.; HAZER, B. Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA)

polymer and their determination in water and food samples. Food Chemistry. Vol. 210, p. 115–120, 2016.

TOWLER, P. H.; SMITH, J. D.; DIXON, D. R. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. Analytica Chimica Acts. Vol. 328, p. 53-59, 1996.

XIAO, D.; DRAMOU, P.; XIONG, N.; LI, H.; YUAN, D.; DAI, H.; Development of novel molecularly imprinted magnetic solid-phase extraction materials based on magnetic carbon nanotubes and their application for the determination of gatifloxacin in serum samples coupled with high performance liquid chromatography, J. Chromatogr. Vol. 1274, p. 44-53, 2013.

XU, D.; TAN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon anotubes. Journal of Hazardous Materials. Vol. 154, p. 407 – 416, 2008.

YARI, M.; RAJABI, M.; MORADI, O.; YARI, A.; ASIF, M.; AGARWAL, S.; GUPTA, K. V.; Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide, J. of Molecular Liquids. Vol. 209, p. 50–57, 2015.

YUWEI, C.; JIANLONG, W.; Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. Chemical Engineering Journal. Vol. 168, p. 286-292, 2011.