



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



MARINA MESQUITA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO COM
PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb(II) E
Mn(II) UTILIZANDO TABOÁ (*Typha angustifolia* L.) COMO ADSORVENTE**

CATALÃO-GO

2020



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) 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 9.610/98](#), 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Marina Mesquita Ferreira

3. Título do trabalho

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO COM
PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb(II) E Mn(II)
UTILIZANDO TABOA (*Typha angustifolia* L.) COMO ADSORVENTE**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado 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.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professora do Magistério Superior**, em 11/02/2021, às 15:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARINA MESQUITA FERREIRA, Discente**, em 11/02/2021, às 15:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1873359** e o código CRC **045C4312**.

MARINA MESQUITA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO COM
PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb(II) E
Mn(II) UTILIZANDO TABOA (*Typha angustifolia* L.) COMO ADSORVENTE**

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

Área de Concentração: Química Analítica.

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

CATALÃO-GO

2020

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

MESQUITA FERREIRA, MARINA
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO
COM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS
Pb(II) E Mn(II) UTILIZANDO TABOA (*Typha angustifolia* L.) COMO
ADSORVENTE [manuscrito] / MARINA MESQUITA FERREIRA. -
2020.

XCVI, 96 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. VANESSA NUNES ALVES.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade
Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós
Graduação em Química, Catalão, 2020.

Bibliografia. Apêndice.
Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de
tabelas.

1. DPX. 2. *Typha angustifolia* L.. 3. chumbo. 4. manganês. 5.
adsorção. I. NUNES ALVES, VANESSA, orient. II. Título.

CDU 543



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
 UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 08 da sessão de Defesa de Dissertação de **Marina Mesquita Ferreira**, que confere o título de Mestre(a) em Química, no Programa de Pós-graduação em Química da UFG-Regional Catalão.

Ao/s **dezoito dias do mês de dezembro de dois mil e vinte**, a partir da(s) 8:00 horas, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO COM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS (DPX) PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb(II) E Mn(II) UTILIZANDO Typha angustifolia L. COMO ADSORVENTE”**. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) **Vanessa Nunes Alves (IQ/UFCat)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) **Valfredo Azevedo Lemos (UESB)**, membro titular externo; Professor(a) Doutor(a) **Sílvia de Sousa Freitas (IQ/UFCat)**, membro titular interno, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca **fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho, conforme explicitado abaixo. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido(a) o(a) candidato(a) **APROVADO** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) **Vanessa Nunes Alves**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) **dezoito de dezembro de 2020**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

“DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ADAPTADO DE EXTRAÇÃO COM PONTEIRAS DESCARTÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb(II) E Mn(II) UTILIZANDO TABOIA (Typha angustifolia L.) COMO ADSORVENTE”



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professora do Magistério Superior**, em 18/12/2020, às 17:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sílvia De Sousa Freitas, Professor do Magistério Superior**, em 18/12/2020, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valfredo Azevedo Lemos, Usuário Externo**, em 05/01/2021, às 18:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?



[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **1765062** e o código CRC **81A45BE9**.

Referência: Processo nº 23070.056209/2020-51

SEI nº 1765062

AGRADECIMENTO

Toda honra e glória a Deus que sempre esteve comigo, por todas as conquistas até aqui.

A minha família, Cláudio, Alessandra, Claudim e Lorena, por todo apoio em tudo que faço, por me auxiliar nas escolhas de vida, incentivo e educação.

A meu esposo Antônio José, que mesmo sem entender, me incentiva, me motiva, tem uma enorme paciência e me completa.

A meus cunhados e cunhadas pelo apoio.

Aos amigos que fiz nessa jornada, Jordana, Jussara, Deborah e Thiago obrigada pelo apoio e ajuda.

A orientadora Dra. Vanessa Nunes pelo ensinamento por todos esses anos, pela paciência, amizade e sabedoria.

Aos professores Dra. Sílvia e Dr. Valfredo pela contribuição com esse trabalho.

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

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

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

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de extração com ponteiros descartáveis (DPX – do inglês disposable pipette extraction) foi empregada utilizando a *Typha angustifolia* L. (taboa) como adsorvente. Um método adaptado DPX foi desenvolvido para a determinação de íons Pb(II) e Mn(II) em amostras aquosas, utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) para quantificação. A caracterização da taboa foi realizada através da Difração de Raios X, Espectroscopia de infravermelho, Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, Determinação do pH no Ponto de Carga Zero e Flutuabilidade, sendo apresentados resultados condizentes com aqueles observados na literatura. Foi determinado o ponto de carga zero do material em 6,39. O pH da solução foi otimizado de forma univariada sendo selecionadas as soluções dos íons Pb(II) e Mn(II) na concentração de 1,0 mg L⁻¹ em pH 8. Ensaio para otimizar os parâmetros que influenciam na adsorção e dessorção dos íons foram feitos de maneira multivariada. Através de planejamentos Doehlert, foi possível obter valores ótimos para massa de adsorvente e número de ciclos de adsorção, sendo definidos em 30 mg e 7 ciclos, respectivamente, para os íons Pb(II) e Mn(II) e a concentração do HNO₃ e número de ciclos de dessorção, em 0,8 mol L⁻¹ e 7 ciclos. O estudo cinético indicou que a adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II) obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem e Avrami, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi obtida através da construção de isothermas de adsorção, sendo encontrados valores de 29,17 e 5,64 mg g⁻¹ para os íons Pb(II) e Mn(II), respectivamente. Sob condições otimizadas o método de extração apresentou limites de detecção de 17,51 µg L⁻¹ (Pb(II)) e 35,02 µg L⁻¹ (Mn(II)), limites de quantificação de 58,37 µg L⁻¹ (Pb(II)) e 116,7 µg L⁻¹ (Mn(II)), e fator de pré-concentração de 10 (Pb(II)) e 2 (Mn(II)), sendo a faixa linear do método de 116,7 a 2000 µg L⁻¹ para o Mn(II) e de 58,37 a 2500 µg L⁻¹ para Pb(II). A precisão foi avaliada isoladamente em termos de repetibilidade e reprodutibilidade obtendo valores de D.P.R. de 0,31 e 0,25% para Pb(II), respectivamente e 7,00 e 9,88% para Mn(II), respectivamente. A exatidão foi avaliada por meio de testes de recuperação em amostras de água de rio coletadas próximas a uma mineradora, apresentando valores de recuperação na faixa de 80-120% e através do uso de materiais de referência certificados, indicando alta confiabilidade do método.

Palavras-chave: DPX, *Typha angustifolia* L., chumbo, manganês, adsorção.

ABSTRACT

In this work, the extraction technique with disposable tips (DPX - from English disposable pipette extraction) was used using *Typha angustifolia* L. (cattail) as an adsorbent. An adapted DPX method was developed for the determination of Pb(II) and Mn(II) ions in aqueous samples, using the Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) technique for quantification. The characterization of the cattail was performed through X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Determination of the pH at the Zero Charge Point and Buoyancy, with results consistent with those observed in the literature. The zero load point of the material was determined at 6.39. The pH of the solution was univariate optimized by selecting the solutions of Pb(II) and Mn(II) ions at a concentration of 1.0 mg L⁻¹ at pH 8. Tests to optimize the parameters that influence the adsorption and desorption of the ions were made in a multivariate manner. Through Doehlert planning, it was possible to obtain optimal values for mass of adsorbent and number of adsorption cycles, being defined in 30 mg and 7 cycles, respectively, for Pb(II) and Mn(II) ions and the concentration of HNO₃ and number of desorption cycles, in 0.8 mol L⁻¹ and 7 cycles. The kinetic study indicated that the adsorption of the Pb(II) and Mn(II) ions obey a pseudo-first order and Avrami kinetics, respectively. The maximum adsorption capacity was obtained through the construction of adsorption isotherms, with values of 29.17 and 5.64 mg g⁻¹ being found for the Pb(II) and Mn(II) ions, respectively. Under optimized conditions the extraction method presented detection limits of 17.51 µg L⁻¹ (Pb (II)) and 35.02 µg L⁻¹ (Mn (II)), quantification limits of 58.37 µg L⁻¹ (Pb (II)) and 116.7 µg L⁻¹ (Mn (II)), and a pre-concentration factor of 10 (Pb (II)) and 2 (Mn (II)), being a linear range of 116.7 to 2000 µg L⁻¹ method for Mn (II) and from 58.37 to 2500 µg L⁻¹ for Pb (II). Accuracy was evaluated separately in terms of repeatability and reproducibility, obtaining D.P.R. values of 0.31 and 0.25% for Pb (II), respectively, and 7.00 and 9.88% for Mn (II), respectively. The evaluation was evaluated by means of recovery tests in river water collected near a mining company, recovery values in the range of 80-120% and through the use of certified reference materials, indicating high reliability of the method.

Key-words: DPX, *Typha angustifolia* L., lead, manganese, adsorption.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Trabalhos utilizando adsorventes alternativos para DPX..... | 27 |
| Tabela 2: Trabalhos utilizando materiais adsorventes lignocelulósicos na adsorção de íons metálicos. | 29 |
| Tabela 3: Trabalhos em que se utiliza a taboa como bioadsorvente. | 32 |
| Tabela 4: Condições de análise no F AAS para os metais utilizados..... | 34 |
| Tabela 5: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis empregada para otimização da massa de taboa e quantidade de ciclos. | 39 |
| Tabela 6: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis empregada para otimização da concentração de eluente e quantidade de ciclos. | 40 |
| Tabela 7: Concentração de Pb(II) em relação à concentração dos interferentes. | 43 |
| Tabela 8: Concentração de Mn(II) em relação à concentração dos interferentes..... | 44 |
| Tabela 9: Teores dos elementos inorgânicos presentes em amostras de taboa antes e após o processo de adsorção de Pb(II) e Mn(II). | 49 |
| Tabela 10: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis utilizada para otimização do sistema de adsorção..... | 55 |
| Tabela 11: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis utilizada para otimização do sistema de eluição. | 58 |
| Tabela 12: Parâmetros cinéticos para adsorção de Pb(II) utilizando taboa como adsorvente..... | 66 |
| Tabela 13: Parâmetros cinéticos para adsorção de Mn(II) utilizando taboa como adsorvente..... | 66 |
| Tabela 14: Equações dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS. | 69 |
| Tabela 15: Parâmetros dos modelos de Isotermas de Adsorção para o íon Pb(II). | 71 |
| Tabela 16: Parâmetros dos modelos de Isotermas de Adsorção para o íon Mn(II). | 71 |
| Tabela 17: Capacidade máxima de adsorção para diferentes adsorventes naturais reportados na literatura. | 73 |
| Tabela 18: Sinais analíticos obtidos através do teste de homogeneidade de Pb(II) e Mn(II). | 76 |
| Tabela 19: Fator de Interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes na adsorção de Pb(II). | 77 |
| Tabela 20: Fator de Interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes na adsorção de Mn(II). | 78 |

| | |
|--|----|
| Tabela 21: Parâmetros analíticos obtidos para extração dos íons Pb(II) e Mn(II). | 81 |
| Tabela 22: Comparação dos valores obtidos para Limites de Detecção para adsorção de íons metálicos utilizando FAAS como detecção. | 82 |
| Tabela 23: Teste de recuperação para Pb(II) em amostras de água..... | 84 |
| Tabela 24: Teste de recuperação para Mn(II) em amostras de água. | 84 |
| Tabela 25: Avaliação da exatidão do método empregando material de referência certificado de água..... | 85 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação esquemática da extração DPX. | 26 |
| Figura 2: Folhas de <i>Typha angustifolia</i> L..... | 30 |
| Figura 3: Imagens de MEV obtidas para a taboa in natura, obtidas a partir das folhas. 31 | |
| Figura 4: Sistema DPX adaptado para extração manual. | 37 |
| Figura 5: Planejamento Doehlert para duas variáveis. | 38 |
| Figura 6: Localização dos pontos de coleta das amostras para o teste de recuperação. . 46 | |
| Figura 7: Espectro na região do infravermelho (FTIR) da taboa in natura. | 47 |
| Figura 8: Difrátograma de raios X da amostra de taboa in natura..... | 50 |
| Figura 9: Gráfico do pHPCZ para o material in natura, obtido a partir das folhas de taboa. | 51 |
| Figura 10: Avaliação da extração de Pb(II) e Mn(II) pela taboa em função do pH. | 53 |
| Figura 11: Distribuição das espécies de Pb(II) em função do pH. | 54 |
| Figura 12: : Distribuição das espécies de Mn(II) em função do pH..... | 54 |
| Figura 13: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função da % Adsorção de Pb(II). | 56 |
| Figura 14: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função da % Adsorção de Mn(II). | 56 |
| Figura 15: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Pb(II). | 59 |
| Figura 16: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Mn(II)..... | 59 |
| Figura 17: Gráfico de Curva de Nível gerado a partir da Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Mn(II). | 60 |
| Figura 18: Gráfico da Porcentagem de adsorção de Pb(II) e Mn(II) em função do número de ciclos de adsorção..... | 61 |
| Figura 19: Gráfico da Porcentagem de adsorção de Pb(II) e Mn(II) em função do número de ciclos de dessorção. | 61 |
| Figura 20: Influência do tempo de contato na adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II) utilizando a taboa como adsorvente..... | 64 |
| Figura 21:Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para a adsorção de íons Mn(II) pela taboa. .. | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 22: Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para a adsorção de íons Pb(II) pela taboa..... | 65 |
| Figura 23: Formas possíveis de isothermas de adsorção..... | 68 |
| Figura 24: Comparação dos dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS para o íon Pb(II)..... | 70 |
| Figura 25: Comparação dos dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS para o íon Mn(II). | 70 |
| Figura 26: Estabilidade da taboa frente a 10 ciclos de extração do íon Pb(II)..... | 74 |
| Figura 27: Estabilidade da taboa frente a 10 ciclos de extração do íon Mn(II)..... | 74 |
| Figura 28: Teste de Homogeneidade que avalia a precisão (repetibilidade) entre diferentes ponteiras para pré-concentração de Pb(II) e Mn(II). | 75 |
| Figura 29: Curvas de calibração de Pb(II) e Mn(II) sem etapa de pré concentração. | 80 |
| Figura 30: Curvas de calibração de Pb(II) e Mn(II) com a etapa de pré concentração. . | 80 |

LISTA DE ABREVEATURAS

- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CPE Extração por Ponto Nuvem, do inglês, *Cloud Point Extraction*
- DPX Extração com Ponteiras descartáveis, do inglês, *Disposable Pipette Extraction*
- DPX-CX Extração com Ponteira Descartável com troca catiônica, do inglês, *Disposable Pipette Extraction – Cation Exchange*.
- DPX-RP Extração com Ponteira Descartável com fase reversa, do inglês, *Disposable Pipette Extraction – Reversed Phase*.
- DPX-WAX Extração com Ponteira Descartável de troca aniônica fraca, do inglês, *Disposable Pipette Extraction – Weak anion Exchange*.
- FAAS Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*.
- GFAAS Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*.
- HNO₃ Ácido Nítrico.
- ICP-MS Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ICP-OES Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
- NaOH Hidróxido de Sódio.
- pH_{PCZ} pH no Ponto de Carga Zero.
- SNC Sistema Nervoso Central.
- SPE Extração em Fase Sólida, do inglês, *Solid Phase Extraction*.
- SPME Micro Extração em Fase Sólida, do inglês, *Solid Phase Micro Extraction*.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| AGRADECIMENTO | 5 |
| RESUMO | 9 |
| ABSTRACT | 10 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS..... | 21 |
| 2.2 CHUMBO..... | 22 |
| 2.3 MANGANÊS | 23 |
| 2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS..... | 23 |
| 2.5 EXTRAÇÃO COM PIPETA DESCARTÁVEL (DPX) | 25 |
| 2.6 MATERIAIS ADSORVENTES PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS. | 28 |
| 2.7 TABOÁ (<i>Typha angustifolia</i> L.) | 30 |
| 3. OBJETIVOS..... | 33 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL..... | 33 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 33 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL..... | 33 |
| 4.1 PADRÕES, REAGENTES E SOLUÇÕES | 33 |
| 4.2 MATERIAIS E AMOSTRAS | 34 |
| 4.3 PREPARO ADSORVENTE | 34 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE..... | 35 |
| 4.4.1 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)..... | 35 |
| 4.4.2 Energia de Fluorescência de Raios X (EDX) | 35 |
| 4.4.3 Difração de Raios X (DRX) | 35 |
| 4.4.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)..... | 35 |
| 4.4.5 Flutuabilidade | 36 |

| | |
|---|----|
| 4.5 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO | 36 |
| 4.5.1 Preparo das Ponteiros DPX..... | 36 |
| 4.5.2 Avaliação do efeito do pH na extração de íons Pb(II) e Mn(II) | 37 |
| 4.5.3 Otimização das condições de adsorção | 38 |
| 4.5.4 Otimização das condições para dessorção..... | 40 |
| 4.5.5 Variação dos Ciclos de adsorção e dessorção | 41 |
| 4.5.6 Cinética de Adsorção..... | 41 |
| 4.5.7 Isotermas de Adsorção | 42 |
| 4.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO | 42 |
| 4.6.1 Estabilidade e Homogeneidade do Sistema DPX..... | 42 |
| 4.6.2 Seletividade | 43 |
| 4.6.3 Faixa Linear de Trabalho, Sensibilidade, Precisão, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Fator de pré-concentração (F _{PC})..... | 44 |
| 4.6.4 Testes de Precisão..... | 45 |
| 4.6.5 Testes de Exatidão | 45 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE..... | 47 |
| 5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do IV. | 47 |
| 5.1.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)..... | 48 |
| 5.1.3 Energia de Fluorescência de Raios X (DRX)..... | 50 |
| 5.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)..... | 51 |
| 5.1.5 Flutuabilidade | 51 |
| 5.2 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO | 52 |
| 5.2.1 Avaliação do pH na adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II)..... | 52 |
| 5.2.2 Otimização das condições de adsorção | 55 |
| 5.2.3 Otimização das condições para dessorção..... | 58 |
| 5.2.4 Variação dos ciclos de adsorção e dessorção | 61 |

| | |
|---|----|
| 5.2.5 Cinética de Adsorção..... | 62 |
| 5.2.6 Isoterma de adsorção | 67 |
| 5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO. | 74 |
| 5.3.1 Estabilidade e Homogeneidade | 74 |
| 5.3.2 Seletividade | 76 |
| 5.3.3 Faixa Linear de Trabalho, Sensibilidade, Precisão, L.D, L.Q. e FPC..... | 79 |
| 5.3.4 Testes de Precisão..... | 83 |
| 5.3.5 Testes de Exatidão | 83 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 86 |
| 7 REFERÊNCIAS | 87 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, como consequência de atividades industriais, mineração e ainda devido a fontes naturais e antropogênicas, tem sido observado um grande aumento na quantidade de íons metálicos sendo lançados no meio ambiente, causando grande preocupação devido aos efeitos tóxicos que estes íons podem causar (GONÇALVES JÚNIOR et al., 2013).

Uma vez que grande parte desses íons são tóxicos mesmo em baixas concentrações, faz-se necessário o controle da concentração dos mesmos em diversos tipos de amostras (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013). Nesse contexto, o uso de técnicas que sejam capazes de determinar esses íons mesmo em baixas concentrações é essencial.

A Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS- do inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry) tem sido amplamente utilizada para esse fim, devido à sua alta especificidade, além de ser uma técnica mais barata se comparada a outras técnicas utilizadas para o mesmo propósito. Todavia, devido à sua limitação quanto aos limites de detecção, faz-se necessário o uso de técnicas de preparo de amostras antes da análise instrumental (ARAÚJO et al, 2010).

Idealmente, um procedimento de preparo de amostras deve ser fácil de operar, rápido e barato. Com isso, diferentes métodos para a pré-concentração e separação de metais traços vêm sendo desenvolvidos para amostras aquosas, dentre eles a extração líquido-líquido, co-precipitação, extração com fluido supercrítico, extração em ponto nuvem (CPE – do inglês: Cloud Point Extraction), extração em fase sólida (SPE- do inglês: Solid Phase Extraction), entre outros (COSTA, 2013).

Dentre os métodos citados acima, a SPE é uma das técnicas de preparo de amostra mais utilizadas, devido a diversas vantagens como: menor consumo de solventes orgânicos, não formação de emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de resíduos tóxicos, além da capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito e sua alta disponibilidade comercial (JARDIM, 2010).

Ainda que a SPE apresente todas essas vantagens citadas, se tem cada vez mais estudos que visam diminuir o consumo de reagentes, se enquadrando nos parâmetros de química verde. Nesse contexto vem sendo desenvolvidos procedimentos miniaturizados de preparo de amostras, visando uma maior simplificação dos métodos e

a possibilidade de automação, conseguindo manter a eficiência na extração (CARASEK; MERIB, 2015).

Baseada na SPE, a extração com pipeta descartável (DPX – do inglês: Disposable Pipette Extraction) é um método relativamente novo, o qual consiste em uma ponteira padrão de micropipeta “carregada” com o sorvente, contido no interior de dois filtros, permitindo a mistura dinâmica com o solvente, equilíbrio rápido e retenção seletiva do analito (BORDIN et al, 2013).

A técnica DPX, por ser miniaturizada, se comparada a SPE convencional, resulta em menor uso no volume de solventes e menor uso na quantidade de massa de adsorvente (CHAVES et al, 2015). Já se tem estudos da técnica sendo aplicada na análise de pesticidas em matrizes alimentares, como frutos e vegetais e na análise de drogas de abuso e fármacos, principalmente em sangue e urina, ambos associados à análise cromatográfica (PINTO; QUEIROZ, 2015).

Com o método DPX é possível utilizar qualquer adsorvente, podendo se tornar um método mais barato, e mais ecologicamente correto. Um dos principais adsorventes utilizados para a adsorção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativado, porém é um material de alto custo, o que torna preferível a procura por materiais alternativos de baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009).

Diante disso, vem sendo relatado na literatura o uso da *Typha angustifolia* (popularmente conhecida como taboa) como adsorvente natural para adsorção de pesticidas em amostras aquosas (SILVA, T. 2019; MENDES, 2016), adsorção de contaminantes emergentes (SOUSA, 2015), adsorção de íons metálicos em meio aquoso (RABELO, 2018), dentre outros.

Contudo, não há na literatura relatos do uso da taboa como adsorvente de íons metálicos utilizando a técnica de extração DPX e detecção por FAAS. Assim, o intuito desse trabalho é a determinação dos íons Pb(II) e Mn(II) em amostras aquosas, visando a utilização da técnica DPX e detecção por FAAS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS

Os metais podem ser classificados em metais essenciais, sendo estes os que desempenham funções vitais no organismo humano, tais como o cálcio, que está presente em estruturas ósseas e esmalte dos dentes; sódio e potássio, que contribuem para o balanço osmótico em membranas celulares; ferro, que está presente na hemoglobina, responsável pelo transporte e absorção de oxigênio no sangue; zinco, responsável pela função normal do sistema imunológico; entre outros. Havendo um desequilíbrio na concentração desses metais no organismo, a pessoa está mais suscetível a ter diversos problemas de saúde (SEMEDO, 2014).

Existem também os metais que são considerados tóxicos, sendo estes os que não desempenham funções no organismo. Exemplos desses metais são arsênio, chumbo, cádmio e mercúrio. Os mesmos, podem causar graves doenças ao organismo quando absorvidos, tais como: doenças cardiovasculares, renais, intestinais, distúrbios neurológicos, entre outras doenças graves, podendo levar à morte. (SEMEDO, 2014).

A exposição humana a metais tóxicos tem se tornado cada vez maior nos últimos anos, uma vez que estão presentes em vários itens de consumo, como cosméticos, alimentos processados, medicamentos, entre outros. Devido a isso, seus níveis no ar, águas superficiais, solos e nos organismos tendem a aumentar, gerando a acumulação (COSTA, 2013).

No que diz respeito à qualidade da água, é cada vez mais preocupante sua poluição por metais tóxicos, principalmente devido ao fato de esses íons apresentarem elevada resistência à degradação levando à bioacumulação em sistema aquáticos, contaminando os sedimentos e organismos que dependem desses sistemas (MAGALHÃES et al, 2016).

Dessa forma, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 357 de 2005, alterada pela resolução 430 de 2011, estabelece valores máximos permitidos da concentração de metais em águas doces de classe III (que podem ser destinadas ao consumo humano após tratamento, irrigação, pesca amadora, recreação e dessedentação de animais), sendo os limites máximos permitidos para o Pb e Mn de $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,500 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (CONAMA).

Várias atividades podem representar a fonte de metais tóxicos, podendo-se citar a agricultura, que constitui uma das mais importantes fontes de poluição por metais tóxicos em corpos d'água; o escoamento superficial das águas da chuva, que é o principal meio de transporte dos metais tóxicos do solo para os rios; produtos utilizados na agropecuária, como fertilizantes, pesticidas, preservativos de madeira e dejetos de produção intensiva de bovinos, suínos e aves (MAGALHÃES et al, 2016).

Esses íons estão presentes em fluxos de água em concentrações bem pequenas, sendo chamados de metais traço. Podem estar presentes nesse meio de diferentes formas ou espécies, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais e/ou associados a matéria orgânica ou mineral insolúvel, o que depende das condições físicas e químicas do meio (COSTA, 2013).

2.2 CHUMBO

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado, encontrado mais facilmente combinado a outros elementos, como no caso do sulfeto de chumbo (PbS), que é sua principal fonte comercial. Pode ser utilizado na forma de metal puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos (SEMEDO, 2014).

A contaminação do homem por esse elemento pode acontecer através de alimentos, água, ar urbano de cidades industrializadas, gasolina aditivada com Pb, tintas, solos contaminados, fabricação de pigmentos a base de Pb, fundições primárias na mineração, dentre outros (CAPITANI, 2009).

A absorção de Pb(II) no organismo humano ocorre originalmente no duodeno, por mecanismos indefinidos, envolvendo o transporte ativo ou a difusão, tanto do chumbo, quanto dos seus complexos orgânicos e inorgânicos. Cerca de 90% do Pb(II) presente na corrente sanguínea circula acoplado a glóbulos vermelhos, se depositando nos eritrócitos e tecidos moles, o que é responsável pelos seus efeitos tóxicos (SEMEDO, 2014).

Nos seres humanos, os órgãos mais afetados pelo chumbo são o sistema nervoso central (SNC), periférico, neuromuscular, gastrointestinal, renal, endócrino, reprodutivo e cardiovascular, podendo causar através da exposição crônica a ocorrência de dano neurológico, encefalopatia aguda, insuficiência renal crônica, atraso no

desenvolvimento de dentes e ossos e ainda pode estar relacionado à índices de infertilidade masculina (CAPITANI, 2009).

2.3 MANGANÊS

O manganês (Mn) é o quarto metal mais utilizado no mundo, ficando atrás do alumínio, ferro e cobre, sendo importante para aplicações industriais, crescimento de plantas e funções vitais de animais (RAMOS, 2013).

A aplicação do Mn está principalmente na indústria do aço como um elemento de liga, melhorando as suas propriedades e na fabricação de pilhas secas, na forma de dióxido de carbono (RAMOS, 2013).

A exposição ao Mn(II) acontece principalmente pela via inalatória, podendo ser absorvido no epitélio alveolar, onde parte desse material depositado é posteriormente removido, e por ação mucociliar atinge a nasofaringe, onde pode ser deglutido e alcançar a mucosa gastrointestinal. O metal também pode ser absorvido na mucosa nasal e suas partículas maiores ou nanométricas são transportadas diretamente para o cérebro através de nervos olfativos (RAMOS, 2013).

É um metal essencial ao organismo humano, que atua na formação de ossos e tecidos, função reprodutiva e no metabolismo e regulamento energético de proteínas, carboidratos e lipídios. Porém, em excesso pode se acumular no organismo, afetando principalmente o SNC e pulmões, podendo causar principalmente desordem crônica semelhante ao Mal de Parkinson e aumento da susceptibilidade para bronquites e pneumonia (RAMOS, 2013).

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS

Várias são as técnicas que vem sendo utilizadas para quantificação de íons metálicos, podendo-se citar principalmente a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) (MAGALHÃES et al, 2016); Espectrometria de Massa por Plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,) (SEEGER et al, 2017); Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS, do inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption

Spectrometry (SOUZA et al, 2015) e FAAS (OLIVEIRA; MOREIRA, 2019; ALVES; COELHO, 2013; ARAÚJO et al, 2010).

A atomização, que é o processo no qual a amostra é volatilizada e convertida em átomos ou íons na forma gasosa, é a primeira etapa de todos esses procedimentos. Sendo a atomização por chama, por plasmas indutivamente acoplados e atomizadores eletrotérmicos os mais utilizados (SKOOG et al, 2006).

No atomizador por chama, a solução da amostra é nebulizada por um fluxo de gás oxidante, em que o líquido será convertido em um jato gasoso na forma de *spray*, sendo constantemente introduzido na forma de um aerossol. Porém, somente cerca de 5 a 10% da amostra é introduzida na chama, sendo o restante descartado. Além disso, o baixo tempo de permanência dos átomos na chama, limita sua total atomização, reduzindo a sensibilidade da técnica (SKOOG et al, 2006; ALMEIDA, 2019).

A análise por FAAS tem sido muito utilizada, devido principalmente à simplicidade operacional e ao baixo custo para aquisição e manutenção do equipamento quando comparado à outras técnicas. Porém, devido às limitações da técnica quanto à sensibilidade em relação a analitos em baixas concentrações, pode ser necessário o uso de técnicas de extração e/ou pré-concentração antes da análise (ALMEIDA, 2019).

Dentre os diferentes métodos para extração e/ou pré-concentração de amostras, a SPE vem sendo aplicada em diversas matrizes que envolvem amostras biológicas, ambientais, industriais e de alimentos (HASHEMI; ZOHRABI; SHAMSIPUR, 2018).

A SPE é baseada na partição de analitos entre a fase líquida (solvente) e a fase sólida (adsorvente), a qual permite a remoção de interferentes da matriz e a concentração e isolamento de analitos, podendo ser feito em um pequeno volume, utilizando um eluente apropriado que, em consequência, fornece um aumento no fator de pré-concentração. Além disso, com um adsorvente apropriado, a seletividade, capacidade de adsorção e eficiência do método podem ser melhorados (HASHEMI; ZOHRABI; SHAMSIPUR, 2018).

Ultimamente, as técnicas miniaturizadas vêm sendo cada vez mais utilizadas, como exemplo a microextração em fase sólida (SPME – do inglês: Solid Phase Micro-Extraction), a qual preserva as vantagens da SPE como simplicidade, baixo custo, facilidade de automação e contribui para o desenvolvimento da química analítica verde, devido principalmente à redução na quantidade de solventes utilizados e resíduos formados (HASHEMI; ZOHRABI; SHAMSIPUR, 2018).

Dentro desse contexto se encaixa a DPX, que é um exemplo de técnica de microextração baseada na SPE. É uma técnica recente, a qual permite a sorção e dessorção de analitos, facilmente automatizada, simples e de análise rápida (PINTO; QUEIROZ, 2015).

2.5 EXTRAÇÃO COM PIPETA DESCARTÁVEL (DPX)

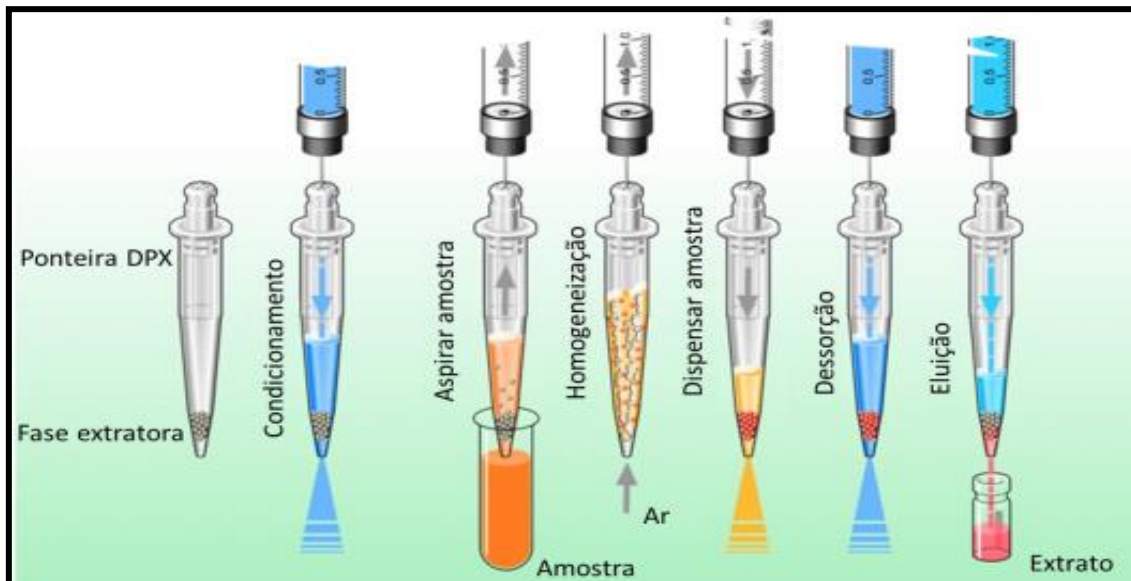
A DPX é uma técnica de extração que foi desenvolvida pelo Dr. William Brewer (Universidade da Carolina do Sul, EUA), em 2003, como uma alternativa para a SPE convencional. Trata-se de uma ponteira padrão de micropipeta (1 ou 5 mL), modificada, na qual uma pequena quantidade de adsorvente está contida em seu interior entre dois filtros (PINTO; QUEIROZ, 2015).

O filtro contido na extremidade inferior pode ser uma tampa de vidro sinterizado, lã de vidro, de material poroso ou metal, tendo como finalidade proporcionar uma barreira permeável para que ocorra a passagem dos fluidos em qualquer direção. O filtro contido na extremidade superior também pode ser constituído do mesmo material do filtro inferior, servindo de barreira entre a ponteira e a seringa que se encaixa diretamente nela, impedindo a passagem de qualquer material para o interior da ponteira, assegurando a retenção do adsorvente (PINTO; QUEIROZ, 2015).

Essa técnica possui diversas vantagens, dentre as quais pode-se citar a redução de etapas de condicionamento, minimização do volume de solvente necessário para a eluição, além de descartar a utilização de vácuo para eluição, demandar menor tempo de análise, envolvendo menor manipulação da amostra, diminuindo a contaminação e fornecendo alta recuperação e eficiência (BORDIN et al, 2013).

A figura 1 representa um experimento típico de DPX, em que a primeira etapa, que pode ou não ser realizada, consiste no condicionamento da fase extratora com um solvente apropriado para ativação dos sítios de ligação. Posteriormente, a amostra líquida ou extrato é aspirada para o interior da ponteira e misturada à fase extratora por meio de aspiração de ar. Essa etapa depende de otimização, visto que a eficiência da extração está baseada no tempo de contato do analito com a fase extratora (PINTO; QUEIROZ, 2015).

Figura 1: Representação esquemática da extração DPX.



Fonte: adaptado, esquema da publicação online GERSTEL, disponível em <http://www.gerstel.com/en/dpx-scheme.htm>

Na sequência, a amostra é dispensada e posteriormente é feita a completa dessorção do analito com um solvente adequado, através da aspiração de ar, e assim o eluato (mistura do analito com o eluente) pode ser diretamente injetado ao sistema de detecção. Todas as etapas são válidas tanto para o sistema manual como o automatizado (PINTO; QUEIROZ, 2015).

A primeira ponteira disponível comercialmente foi baseada na cromatografia clássica, contendo partículas C18. Assim, atualmente já se têm disponíveis as ponteiras com diversos tipos de fase extratora, alguns exemplos são: DPX-RP contendo a fase estireno divinil benzeno para adsorção de compostos apolares ou pouco polares; DPX-CX contendo grupos ácido sulfônicos para adsorção de compostos básicos (principalmente drogas de caráter básico); DPX-WAX contendo grupos poliaminos, para compostos de caráter ácido (drogas e metabólitos); DPX-Blank, contendo somente os filtros na extremidade inferior e superior, sem a fase extratora, para o desenvolvimento de métodos (PINTO; QUEIROZ, 2015).

Como é uma técnica relativamente nova, se tem disponíveis comercialmente pequenas quantidades de fases extratoras (algumas delas citadas anteriormente), além de ser de alto custo comparado a SPE, o que pode limitar a sua aplicabilidade (BORDIN et al, 2016).

Assim, considerando as características da técnica, os sistemas DPX permitem o uso de adsorventes alternativos para o desenvolvimento de métodos. Sendo

que a pesquisa por novos materiais capazes de extrair compostos de interesse se torna algo promissor, principalmente quando o material é de baixo custo e ainda se ajusta aos parâmetros de química verde.

Na literatura se encontram alguns trabalhos em que é utilizada a técnica de extração DPX com o uso de adsorventes alternativos (Tabela 1). Em alguns trabalhos, se utiliza a ponteira comercial DPX-Blank e em outros se utiliza apenas uma ponteira padrão de micropipeta (método adaptado em que se utiliza um pequeno pedaço de lã de vidro para servir como filtro inferior).

Tabela 1: Trabalhos utilizando adsorventes alternativos para DPX.

| Material adsorvente | Analito | Tipo de Ponteira | Referência |
|---|--|------------------------------------|----------------------|
| Cortiça | Fármacos (Carbamezepina, losartan, cetoprofeno, entre outros) | Ponteira DPX-Blank 1 mL (DPX Labs) | MAFRA et al, 2018. |
| Cloreto de 3-n-propil (3-metilpiridínio) silsexquioxano (Si3py ⁺ Cl ⁻) | Desreguladores endócrinos fenólicos (Bisfenol A, 17a-etinilestradiol, entre outros). | Ponteira DPX-Blank 1 mL (DPX Labs) | CORAZZA et al, 2017. |
| RAM-BSA (Material de Acesso Restrito contendo albumina sérica bovina) | Cocaína em fluído oral. | Ponteira comum 1 mL | TAVARES, 2017. |
| Cortiça | Contaminantes emergentes (Metil parabeno, etil parabeno, benzofenona, entre outros) | Ponteira DPX-Blank 1 mL (DPX Labs) | MORÉS et al, 2019. |
| Cortiça | Cd(II) | Ponteira DPX-Blank 1 mL (DPX Labs) | HINZ, 2017. |

FONTE: Autora.

Um método de extração DPX utilizando a ponteira comercial DPX-Blank (adquirida da DPX-Labs, em Washington - EUA) é composto de uma ponteira contendo

os filtros superior e inferior, uma seringa a qual se encaixa diretamente na ponteira para ser feita a aspiração de ar/amostra (podendo ser comprada em farmácias locais) e a fase extratora, a qual depende do método a ser otimizado.

Esse método tem um custo total aproximado de R\$ 7,50 (uma seringa de 20 mL de R\$ 1,50 e uma ponteira DPX-Blank de 5 mL de R\$ 6,00). O custo de padrões, reagentes e o adsorvente a ser utilizado depende de cada método.

Já em um método adaptado, são utilizadas uma ponteira padrão de micropipeta (adquirida em lojas de venda de equipamentos/acessórios para laboratório) que não contem os filtros superior e inferior; uma seringa que se encaixa diretamente na ponteira para a aspiração de ar/amostra (que pode ser comprada em farmácias locais); um pequeno pedaço de lã de vidro que serve como o filtro inferior; e a fase extratora que dependerá do método a ser utilizado.

Esse método tem um custo total aproximado de R\$ 1,82 (uma seringa de 20 mL de R\$ 1,50, uma ponteira de micropipeta de 5 mL de R\$ 0,30 e um pedaço de lã de vidro ~15mg de R\$ 0,02). O custo de padrões, reagentes e o adsorvente dependerá do método a ser utilizado.

Vale ressaltar que a utilização de várias ponteiras é mais viável em ambos os métodos, visto que são feitos vários experimentos em replicatas. Assim, o custo se torna maior para ambos.

Dentro deste contexto, para o presente trabalho optou-se pela escolha de um método mais simples, de baixo custo e que se ajusta aos parâmetros de química verde. Sendo assim, utilizou-se o método DPX adaptado, aplicando um adsorvente natural.

2.6 MATERIAIS ADSORVENTES PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.

Diversos materiais adsorventes são empregados em métodos de extração em fase sólida, e em geral devem apresentar algumas características como uma matriz porosa estável e insolúvel, grupos ativos em sua superfície capazes de interagir com o analito, alta capacidade de adsorção e boa regenerabilidade (ALMEIDA, 2019).

Os materiais adsorventes de origem natural são constituídos majoritariamente de lignina, celulose e hemicelulose, podendo assim ser denominados de materiais lignocelulósicos ou bioadsorventes. Estes podem ser derivados de biomassa

microbiana, algas marinhas ou qualquer material de origem vegetal como folhas, talos, sementes, cascas de frutos, raízes, etc. (MELO, 2015).

Os mecanismos envolvidos na adsorção dos íons metálicos através de bioadsorventes ainda não são totalmente compreendidos. É provável que possam ocorrer diversos mecanismos complexos, incluindo a troca ou complexação de íons, atuando simultaneamente e em graus variados, dependendo do bioadsorvente e íon utilizado (SILVA JUNIOR et al, 2018).

Já se tem relatados na literatura vários bioadsorventes utilizados na adsorção de íons metálicos, os quais são expostos na Tabela 2.

Tabela 2: Trabalhos utilizando materiais adsorventes lignocelulósicos na adsorção de íons metálicos.

| Adsorvente | Analito | Referência |
|--|------------------------|----------------------------------|
| Cascas de Moringa <i>oleífera</i> | Chumbo | OLIVEIRA et al, 2017. |
| Fibras de <i>Luffa cylindrica</i> (bucha vegetal) | Cromo | SOUSA NETO et al, 2019. |
| Sementes de Moringa <i>oleífera</i> | Manganês | CARMO et al, 2019. |
| Biomassa seca de Aguapé | Cobre, zinco e chumbo. | OLIVEIRA e MOREIRA, 2019. |
| Bagaço de cana-de-açúcar ativado | Chumbo. | PAZ; GARNICA e CURBELO, 2018. |

FONTE: Autora.

Como observado, já foram desenvolvidos vários métodos em que se utilizam vários adsorventes naturais na adsorção de diferentes íons metálicos. Assim, como o intuito deste trabalho é desenvolver um método de baixo custo para adsorção de íons metálicos, optou-se pela escolha de um bioadsorvente (*Typha angustifolia* L.) na adsorção de íons Pb e Mn, usando um sistema DPX adaptado como método de extração.

2.7 TABOA (*Typha angustifolia* L.)

Typha é um gênero de planta aquática, sendo o único da família *Typhaceae*, composto por 40 espécies e híbridos espalhados pelo mundo (BANSAL et al, 2019). As mais comuns são a *Typha angustifolia* L, *Typha latifolia* L e *Typha domingensis* P, as quais são plantas perenes e emergentes encontradas em áreas úmidas, águas rasas, margens de rios, entre outros ambientes aquáticos (BONANNO; CIRELLE, 2017).

Essas plantas possuem taxa de crescimento rápido, grande estatura e podem se espalhar em grandes distâncias, através da dispersão das sementes pelo vento. Tem um papel importante para povos indígenas que a usam como alimento, consumidas cruas ou preparadas de diversas formas, devido a seu alto teor de proteínas; como ração e cama para animais; como planta medicinal, no tratamento de queimaduras ou usadas como adstringente e diurético e na produção de bens, como cestos, tapetes, tochas, cabos de lança, brinquedos, etc. (BANSAL et al, 2019).

É relatado o uso da *Typha* para fitorremediação (processo que utiliza plantas como agentes de purificação de ambientes aquáticos ou terrestres), principalmente para metais e nutrientes, devido a seu crescimento rápido, capacidade de absorção elementar e tolerância à ambientes contaminados (BANSAL et al, 2019).

No Brasil, a *Typha angustifolia* L. (Figura 2) é popularmente conhecida como taboa, possui estrutura de 1 a 2 metros de altura, com folhas finas, alta resistência, podendo sobreviver em diversos tipos de ambientes aquáticos (SILVA, T. F. 2019).

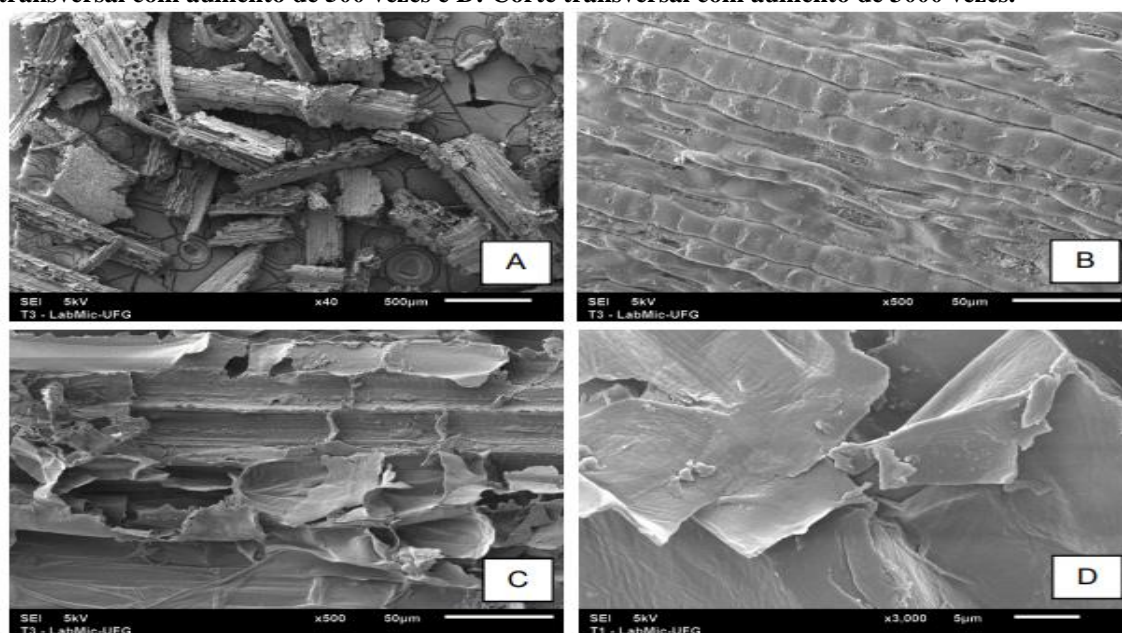
Figura 2: Folhas de *Typha angustifolia* L.



Fonte: disponível em <https://www.plantasdaninhasonline.com.br/aquaticas/typha/galeria.html>

A taboa exibe um possível potencial para ser utilizada como um adsorvente natural, visto que ao ser submetida à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 3) com aumento de 40 a 500 vezes quando feitos cortes longitudinais (A e B) e com aumento de 500 a 3000 vezes quando feitos cortes transversais (C e D), podem ser visualizados no material uma série de canais de diferentes tamanhos e formatos, além de nervuras e rugosidades, contribuindo para o aumento da área superficial (SILVA, T. F. 2019).

Figura 3: Imagens de MEV obtidas para a taboa in natura, obtidas a partir das folhas; A: Corte longitudinal com aumento de 40 vezes; B: corte longitudinal com aumento de 500 vezes; C: Corte transversal com aumento de 500 vezes e D: Corte transversal com aumento de 3000 vezes.



FONTE: SILVA, T. F. 2019.

Na literatura se encontram alguns trabalhos em que se utiliza a taboa como adsorvente natural para remoção de contaminantes em meio aquoso, tais como metais e agrotóxicos, os quais são listados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Trabalhos em que se utiliza a taboa como bioadsorvente.

| Analito | Referência |
|--|--------------------|
| Trifluralina, clorpirifós e α -endolsufam | MENDES, 2016. |
| Tebuconazol | SILVA, T. F. 2019. |
| Cd(II), Cu(II), Cr(III) e Zn(II) | RABELO, 2018. |
| Cd(II) e Pb(II) | BARTMEYER, 2019. |
| Pb(II) e Ni(II) | SANTOS, 2015. |
| 1,2-Dicloroetano | AL-BALDAWI, 2018. |

FONTE: Autora.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico para determinação dos íons Pb(II) e Mn(II) em amostras aquosas utilizando a técnica DPX adaptada e a taboa como adsorvente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente através de técnicas como Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Difração de Raios X (DRX), Energia de Fluorescência de Raios X (EDX), Flutuabilidade e Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).
- Otimizar os parâmetros que possam influenciar no processo de extração do analito, como o pH, massa de adsorvente, quantidade de ciclos e concentração do eluente.
- Estudar o mecanismo de adsorção da taboa frente aos íons, Pb(II) e Mn(II) através da construção de isotermas, bem como avaliar o comportamento cinético do sistema.
- Validar o método desenvolvido através da determinação das Figuras de Mérito.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PADRÕES, REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas no decorrer do trabalho foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico e água ultrapura proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore, Merck, Alemanha), sendo as soluções de trabalho preparadas diariamente através da diluição de solução padrão 1000 mg L⁻¹ (Dinâmica, Brasil).

Para o ajuste de pH, quando necessário, foram utilizadas soluções de ácido nítrico (HNO₃) 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, Diadema, São Paulo), HCl 1,0 mol L⁻¹ e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ (Synth®, Diadema, São Paulo), ajustando-se

através de um medidor de pH de bancada digital, da marca Edge®, modelo Hanna HI2002 (Brasil).

4.2 MATERIAIS E AMOSTRAS

As vidrarias, frascos e todas as ponteiros utilizadas para o preparo e/ou armazenamento das soluções foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por um período de 24 horas, sendo posteriormente lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

Os testes de extração foram feitos utilizando soluções contendo o analito de interesse, preparadas a partir da diluição de soluções padrão, na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Dinâmica, São Paulo, Brasil), utilizando água deionizada.

As análises foram feitas em um Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama Varian®, Victória, Austrália, modelo SpectrAA-220. As condições de análise estão descritas na Tabela 4, sendo analisados os íons Pb e Mn.

Tabela 4: Condições de análise no F AAS para os metais utilizados.

| Metal | Corrente da Lâmpada (mA) | Comprimento de onda (nm) |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Pb | 1,0 | 217,0 |
| Mn | 5,0 | 279,5 |

FONTE: Autora.

4.3 PREPARO ADSORVENTE

O material adsorvente (*Typha angustifolia* L.) foi obtido na cidade de Catalão-GO. Após ser triturado em liquidificador de uso doméstico, o adsorvente foi peneirado em peneira doméstica, sem separação por granulometria, lavado abundantemente em água deionizada, seco em estufa a 60 °C durante 48 h e armazenado em frasco de polietileno seco e limpo até o momento dos ensaios de adsorção.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.4.1 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).

A taboa foi submetida à análise por IV para a identificação dos grupos funcionais, utilizando o espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestigie 21, associado à Transformada de Fourier.

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr (brometo de potássio), na proporção de 100:1 (KBr:Amostra, respectivamente), irradiadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.4.2 Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)

A análise elementar da taboa antes e após a adsorção dos íons foi feita através de um equipamento EDX modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 40 keV e canal de leitura de alumínio-urânio.

4.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A taboa foi submetida à verificação de sua ordem estrutural através da análise por DRX, utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, variando o ângulo de 2θ de 10° a 80° .

4.4.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A metodologia empregada para a determinação do pH_{PCZ} foi realizada de acordo com Wang e colaboradores (2008), em que foram colocados em frascos de polietileno secos e limpos 100 mg do material adsorvente e 20 mL de água deionizada, cujo os valores de pH foram ajustados de 1 a 12, através do gotejamento de HCl 0,1 mol L^{-1} ou NaOH 0,1 mol L^{-1} . O pH inicial de cada solução foi medido cuidadosamente e a mistura foi deixada em repouso por um período de 24h. Logo após, as soluções foram filtradas e o pH foi novamente medido, sendo definido o pH final. A diferença entre os

valores de pH inicial e pH final (ΔpH) foram plotados em função do pH inicial, sendo o valor de pH_{PCZ} o ponto de intersecção da curva resultante com o eixo do pH inicial.

4.4.5 Flutuabilidade

Para se avaliar a flutuabilidade da taboa, foram separados 3 béqueres de 400 mL de capacidade, onde foram adicionados primeiramente 250 mL de água destilada e posteriormente 1 g de taboa em cada béquer, sem agitação. A mistura foi mantida em repouso e após 15 minutos, o material adsorvente flutuante foi retirado da mistura, com uma espátula, seco em estufa a 60° C e posteriormente pesado em balança analítica. A flutuabilidade foi calculada através da massa inicial e final obtidas no experimento.

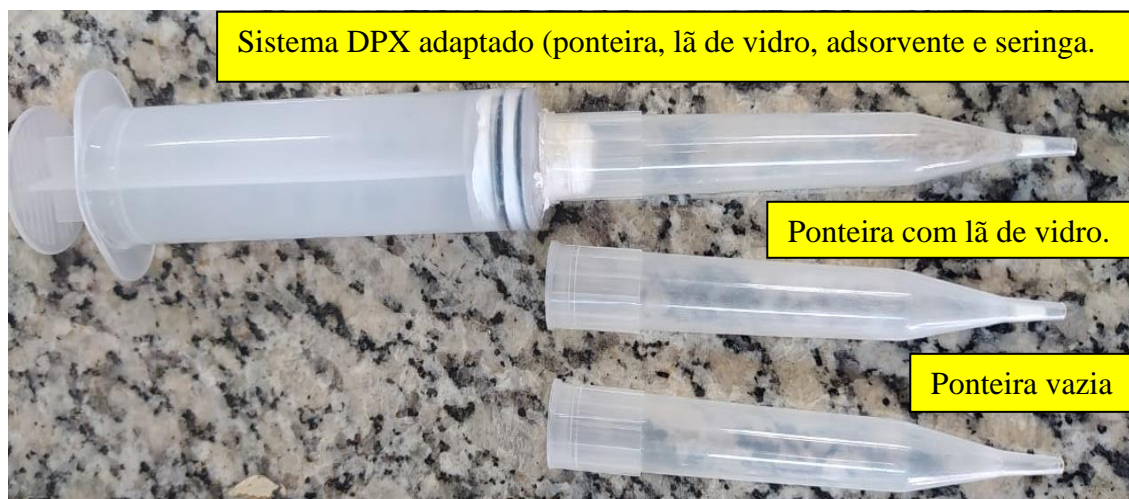
4.5 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO

4.5.1 Preparo das Ponteiros DPX

Foram utilizadas ponteiros padrão de micropipeta descartáveis com capacidade de 5 mL para todos os experimentos. As ponteiros foram preparadas antes de cada ensaio e para isso, colocou-se aproximadamente 15 mg de fibra de lã de vidro (Dinâmica, São Paulo, Brasil) na extremidade inferior da ponteira e posteriormente, adicionou-se o material adsorvente, o qual teve sua massa pesada de acordo com cada experimento.

Para a aspiração da amostra para dentro da ponteira utilizou-se uma seringa de 20 mL, a qual foi acoplada diretamente na extremidade superior da ponteira. A quantidade de ciclos que consistem em aspirar-misturar-dispensar uma mesma solução foi definida de acordo com cada experimento. A figura 4 mostra o passo a passo do preparo da ponteira DPX.

Figura 4: Sistema DPX adaptado para extração manual.



FONTE: Autora.

4.5.2 Avaliação do efeito do pH na extração de íons Pb(II) e Mn(II)

O processo de adsorção da taboa frente aos íons Pb(II) e Mn(II), foi avaliado utilizando o sistema DPX adaptado, onde primeiramente a adsorção foi avaliada em função do pH, sendo preparadas soluções de Pb(II) e Mn(II) na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e ajustando-se o pH para 1, 7 e 9, com o gotejamento de soluções de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando necessário.

Os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando 3 mL de solução de cada íon. O sinal analítico foi obtido através das análises no FAAS e os resultados de porcentagem de adsorção, calculados a partir da relação a seguir, sendo posteriormente plotados graficamente.

$$\begin{aligned} \text{Sinal analítico (padrão)} & \text{----- } 100\% \\ \text{Sinal analítico (amostra)} & \text{----- } x \text{ (\% não adsorvida)} \\ 100 - x & = \text{\% adsorção.} \end{aligned}$$

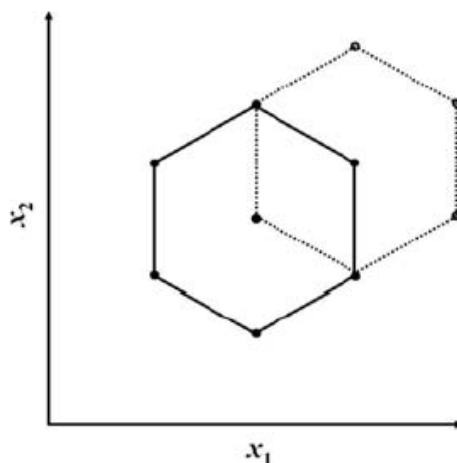
Através dos resultados obtidos neste experimento foi possível realizar a escolha do pH para os ensaios subsequentes.

4.5.3 Otimização das condições de adsorção

Outras variáveis que possivelmente afetam o sistema de adsorção são a quantidade de massa de adsorvente e o número de ciclos. As mesmas, foram avaliadas de forma multivariada, utilizando uma matriz Doehlert.

Em uma matriz Doehlert utilizando duas variáveis, os pontos correspondem aos vértices de um hexágono, possuindo um ponto central e seis pontos adicionais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006), podendo ser observado na Figura 5:

Figura 5: Planejamento Doehlert para duas variáveis.



FONTE: TEÓFILO; FERREIRA, 2006.

Nesse tipo de matriz, os valores codificados x_i e o número de variáveis precisam ser decodificados para os valores experimentais dos níveis de cada variável a ser estudada, para isso, se utiliza a equação 1:

$$x_i = (z_i - z_i^o / \Delta z_i) \beta_d \quad (1)$$

onde x_i é o valor codificado do planejamento, z_i é o valor experimental, z_i^o é o valor experimental no ponto central, Δz_i a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior e β_d o maior valor limite codificado na matriz para cada fator (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Uma importante propriedade desse tipo de planejamento Doehlert é a capacidade de avaliar cada variável em diferentes números de níveis, por exemplo, para duas variáveis, o número de níveis são 5 e 3, para quatro variáveis, serão 5, 7, 7 e 3,

podendo assim avaliar as variáveis consideradas como mais importantes (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Diante disso, as variáveis massa de adsorvente e número de ciclos foram avaliadas e as condições utilizadas nos experimentos realizados estão descritas na Tabela 5. Nesse caso, a variável massa foi definida previamente como sendo a mais importante, avaliada em 5 níveis e a variável número de ciclos avaliada em 3 níveis. Vale ressaltar que os valores entre parênteses são os codificados e os demais são os decodificados, ou seja, o valor experimental.

Ambas as variáveis foram otimizadas para os íons Pb(II) e Mn(II), sendo feito duas matrizes e dois experimentos diferentes, um para cada íon. Portanto, para isso, a taboa foi utilizada como adsorvente e as soluções empregadas continham os analitos na concentração de 1,0 mg L⁻¹ em pH 8. Os dados experimentais foram tratados utilizando o software Statistica® 12.0.

Tabela 5: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis empregada para otimização da massa de taboa e quantidade de ciclos.

| Experimento | x₁= Massa de Adsorvente (mg) | x₂= Número de Ciclos (n) |
|--------------------|--|--|
| 1 | 25 (0) | 6 (0) |
| 2 | 40 (1) | 6 (0) |
| 3 | 32,5 (0,5) | 10 (0,866) |
| 4 | 10 (-1) | 6 (0) |
| 5 | 17,5 (-0,5) | 2 (-0,866) |
| 6 | 32,5 (0,5) | 2 (-0,866) |
| 7 | 17,5 (-0,5) | 10 (0,866) |

FONTE: Autora.

Todos os experimentos foram realizados em triplicada. O sinal analítico foi medido utilizando o FAAS e a porcentagem de adsorção calculada.

4.5.4 Otimização das condições para dessorção

Após a avaliação das principais variáveis que afetam o sistema de adsorção dos íons metálicos pela taboa, foi feito um experimento para avaliação das possíveis variáveis que afetam o processo de dessorção, sendo elas a concentração do eluente (HNO_3), e o número de ciclos de dessorção. Ambas as variáveis foram avaliadas para os íons Pb(II) e Mn(II) em experimentos separados utilizando matriz Doehlert, para a construção de superfícies de resposta.

Foram utilizados 30 mg de taboa e as soluções dos íons Pb(II) e Mn(II) foram preparadas na concentração de 1 mg L^{-1} , sendo usado 3 mL de solução em cada experimento. Para o processo de adsorção foram realizados 7 ciclos.

A variável concentração do eluente foi definida como mais importante, sendo avaliada em 5 níveis e o número de ciclos avaliado em 3 níveis. A tabela 6 descreve os dados utilizados nos experimentos, em que os valores entre parênteses são os codificados e os demais são os decodificados, ou seja, o valor experimental.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando a análise por FAAS e o tratamento dos dados foi feito pelo software Statistica® 12.0.

Tabela 6: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis empregada para otimização da concentração de eluente e quantidade de ciclos.

| Experimento | $x_1 = [\text{HNO}_3]$ (mol L⁻¹) | $x_2 = \text{Número de Ciclos (n)}$ |
|--------------------|---|---|
| 1 | 0,55 (0) | 6 (0) |
| 2 | 1,0 (1) | 6 (0) |
| 3 | 0,775 (0,5) | 10 (0,866) |
| 4 | 0,1 (-1) | 6 (0) |
| 5 | 0,325 (-0,5) | 2 (-0,866) |
| 6 | 0,775 (0,5) | 2 (-0,866) |
| 7 | 0,325 (-0,5) | 10 (0,866) |

FONTE: Autora.

4.5.5 Variação dos Ciclos de adsorção e dessorção

O número de ciclos é uma variável muito importante quando se trata do método DPX. Através do experimento de variação dos ciclos, tanto de adsorção quanto de dessorção pode-se confirmar os resultados já obtidos nos experimentos anteriores e ainda verificar se há diferenças significativas quando se alteram os ciclos em um experimento.

Para o experimento de variação de ciclos de adsorção preparou-se 10 ponteiras para cada íon contendo 30 mg de taboa e variou-se os ciclos de 1 a 10, utilizando soluções de Pb(II) e Mn(II) na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo utilizados 3 mL de solução em cada experimento separado. Todo o experimento foi realizado em triplicata, sendo as amostras analisadas pelo FAAS e os dados plotados graficamente em termos de porcentagem de adsorção.

Para a variação dos ciclos de dessorção também foram preparadas 10 ponteiras para cada íon, onde primeiramente realizou-se 7 ciclos de adsorção utilizando 3 mL de solução dos íons, e após foram variados os ciclos de dessorção, utilizando 3 mL de HNO_3 na concentração de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. Todo o experimento foi realizado em triplicata, sendo as amostras analisadas pelo FAAS e os dados plotados graficamente em termos de sinal analítico.

4.5.6 Cinética de Adsorção

O comportamento cinético do sistema de adsorção é capaz de definir a velocidade de retenção do analito pelo adsorvente. Com isso, foram feitos experimentos onde foi colocado 30 mg de taboa com 15 mL de solução dos analitos Pb(II) e Mn(II) na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ separadamente, em pH 8.

O tempo foi variado de 5 a 60 min, sendo o experimento realizado em triplicata, utilizando para a agitação uma mesa agitadora orbital (TG-141, Tecnal, Nova Ética) à 150 rpm. A cada tempo, as misturas foram filtradas e o sobrenadante levado para análise por FAAS e os dados obtidos tratados pelo software Statistica® 12.0.

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

4.5.7 Isotermas de Adsorção

A fim de se avaliar a capacidade máxima adsorptiva da taboa pelos íons Pb(II) e Mn(II), fez-se o estudo das isotermas de adsorção, sendo posteriormente aplicados aos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS.

Para a construção das isotermas, o experimento foi realizado em batelada colocando-se 30 mg de taboa em contato com 50 mL de solução aquosa de Pb(II) e Mn(II), em experimentos separados, em pH 8 e suas concentrações variando de 0,05 à 10,0 mg L⁻¹. Essa mistura foi colocada sob agitação por 30 min em mesa agitadora a 150 rpm.

Após o processo de adsorção, feito em triplicata, o sobrenadante foi levado para análise por FAAS e os dados obtidos tratados pelo software Statistica® 12.0.

4.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO

4.6.1 Estabilidade e Homogeneidade do Sistema DPX

Considerando-se que uma extração completa equivale a 7 ciclos de adsorção e 7 ciclos de dessorção, com o objetivo de avaliar a possibilidade de reutilização de uma ponteira para diversas extrações, a estabilidade do sistema foi estudada. Nesse experimento foi utilizada uma ponteira para cada analito e essa ponteira submetida a várias análises completas (7 ciclos de adsorção + 7 ciclos de dessorção). Foram utilizadas soluções contendo separadamente os íons Pb(II) e Mn(II) em 1 mg L⁻¹ com pH ajustado para 8 e as ponteiras preenchidas com 30 mg de taboa. Como eluente foi utilizado HNO₃ 0,8 mol L⁻¹. Foram realizadas 15 consecutivas extrações para cada analito em cada ponteira, e o eluato de cada extração recolhido para análise por FAAS.

A fim de verificar diferenças na eficiência de extração com diferentes ponteiras, foi realizado o teste de homogeneidade. Foram avaliados os resultados obtidos para 9 ponteiras, para cada um dos analitos separadamente. As ponteiras foram preenchidas com 30 mg de taboa e cada uma submetida a um procedimento de extração completa nas condições previamente otimizadas. Após realizadas as extrações, o eluato foi analisado pelo FAAS e os dados obtidos plotados graficamente.

4.6.2 Seletividade

A presença ou não de outros íons metálicos na matriz da amostra juntamente com o Pb(II) e Mn(II) pode afetar o desempenho da taboa como adsorvente, uma vez que pode ocorrer a competição desses íons com o analito pelos sítios ativos disponíveis no material ou até mesmo interferir no processo de detecção dos íons.

Assim, essa interferência foi avaliada a partir de um experimento onde foram preparadas soluções separadas dos íons Pb(II) e Mn(II) na presença e ausência dos possíveis íons interferentes. Os íons foram escolhidos, bem como suas proporções, com base na constituição das possíveis matrizes em que o método poderá ser aplicado, sendo estes: Pb(II), Mn(II), Fe(II), Al(III), Ba(II), Zn(II), Cr(II), Co(II) e Cu(II).

Adicionou-se quantidades conhecidas dos interferentes nas soluções contendo o analito, sendo as proporções avaliadas de 1:1 e 1:5 (analito: interferente). A mistura foi aplicada ao método proposto nas condições otimizadas e as soluções resultantes analisadas no FAAS. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentadas as concentrações utilizadas para cada íon.

Tabela 7: Concentração de Pb(II) em relação à concentração dos interferentes.

| Solução | Concentração de Pb(II) (mg L⁻¹) | Concentração do Interferente (mg L⁻¹) | Proporção Pb(II)/Interferente |
|----------------|---|---|--------------------------------------|
| 1 | 1,0 | - | - |
| 2 | 1,0 | Mn(II) 1,0 | 1:1 |
| 3 | 1,0 | Mn(II) 5,0 | 1:5 |
| 4 | 5,0 | Mn(II) 1,0 | 5:1 |
| 5 | 1,0 | Fe(III) 1,0 | 1:1 |
| 6 | 1,0 | Al(III) 1,0 | 1:1 |
| 7 | 1,0 | Ba(II) 1,0 | 1:1 |
| 8 | 1,0 | Zn(II) 1,0 | 1:1 |
| 9 | 1,0 | Cr(III) 1,0 | 1:1 |
| 10 | 1,0 | Co(II) 1,0 | 1:1 |
| 11 | 1,0 | Cu(II) 1,0 | 1:1 |

FONTE: Autora.

Tabela 8: Concentração de Mn(II) em relação à concentração dos interferentes.

| Solução | Concentração de Mn(II) (mg L⁻¹) | Concentração do Interferente (mg L⁻¹) | Proporção Pb(II)/Interferente |
|----------------|---|---|--------------------------------------|
| 1 | 1,0 | - | - |
| 2 | 1,0 | Pb(II) 1,0 | 1:1 |
| 3 | 1,0 | Pb(II) 5,0 | 1:5 |
| 4 | 5,0 | Pb(II) 1,0 | 5:1 |
| 5 | 1,0 | Fe(III) 1,0 | 1:1 |
| 6 | 1,0 | Al(III) 1,0 | 1:1 |
| 7 | 1,0 | Ba(II) 1,0 | 1:1 |
| 8 | 1,0 | Zn(II) 1,0 | 1:1 |
| 9 | 1,0 | Cr(III) 1,0 | 1:1 |
| 10 | 1,0 | Co(II) 1,0 | 1:1 |
| 11 | 1,0 | Cu(II) 1,0 | 1:1 |

FONTE: Autora.

4.6.3 Faixa Linear de Trabalho, Sensibilidade, Precisão, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Fator de pré-concentração (F_{PC}).

Os principais parâmetros para se avaliar o desempenho analítico de um método são a faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção e limite de quantificação, além do fator de pré-concentração, nos métodos com este fim.

A faixa linear de trabalho foi avaliada em triplicata no intervalo de 0,05 a 2500 µg L⁻¹. Do ponto de vista prático, a sensibilidade é determinada através da curva de calibração, sendo essa o valor do coeficiente angular.

A precisão foi avaliada através da repetição de 10 consecutivas análises das soluções binárias Pb(II)/Mn(II) na concentração de 500 µg L⁻¹, onde foi possível calcular o Desvio Padrão Relativo (D.P.R.) da curva de calibração com pré-concentração (Equação 2) (ANVISA, 2018).

$$DPR = \left(\frac{\text{Desvio do ponto central da curva com pré-concentração}}{\text{concentração média determinada}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Os limites de detecção e quantificação foram calculados respectivamente como 3 e 10 vezes o desvio padrão obtidos em 10 determinações sucessivas do branco, dividido pelo coeficiente angular (sensibilidade) das curvas de calibração com pré-concentração (ANVISA, 2018). O branco foi preparado sem a adição do analito e submetido ao sistema DPX adaptado, utilizando as condições otimizadas.

O F_{PC} foi avaliado pela razão entre os coeficientes angulares (sensibilidade) das curvas de calibração construídas com e sem a etapa de pré-concentração, como é mostrado na Equação 3 (FERREIRA et al., 2003).

$$F_{PC} = \frac{\text{sensibilidade da curva com pré-concentração}}{\text{sensibilidade da curva sem pré-concentração}} \quad (3)$$

4.6.4 Testes de Precisão

Em métodos analíticos, a precisão pode ser considerada em níveis de repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. Para o método em questão, esse parâmetro foi avaliado em termos de repetibilidade, sendo realizadas 9 extrações em mesmo dia, em horários distintos, sendo manhã, tarde e noite, utilizando ponteiras preenchidas com 30 mg de taboa, utilizando 7 ciclos de adsorção e dessorção com soluções de Pb(II) e Mn(II) em concentrações de 1,0 mg L⁻¹ e através da precisão intermediária, realizando as extrações em 3 dias diferentes e consecutivos para os dois íons nas mesmas condições já descritas.

4.6.5 Testes de Exatidão

A exatidão do método foi avaliada através de testes de recuperação utilizando o método de adição de padrão, o qual foi aplicado em duas amostras diferentes de água de rio próximo a uma mina em Catalão, Goiás, Brasil, sendo o ponto definido como 1 a localização da mina Boa Vista, o ponto 2 a localização da coleta da amostra 1 (à 3 km da mina) e o ponto 3 a localização da coleta da amostra 2 (a 0,18 km da amostra 1), apresentados na Figura 6.

Foram preparadas curvas de calibração para cada amostra, sendo submetidas ao sistema DPX nas condições já otimizadas. Todas as análises foram feitas em triplicata, sendo posteriormente analisadas pelo FAAS.

A partir de um aumento no sinal analítico, pode-se obter a quantidade de analito que está presente na amostra real, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento (HARRIS, 2008).

Figura 6: Localização dos pontos de coleta das amostras para o teste de recuperação.



FONTE: Autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

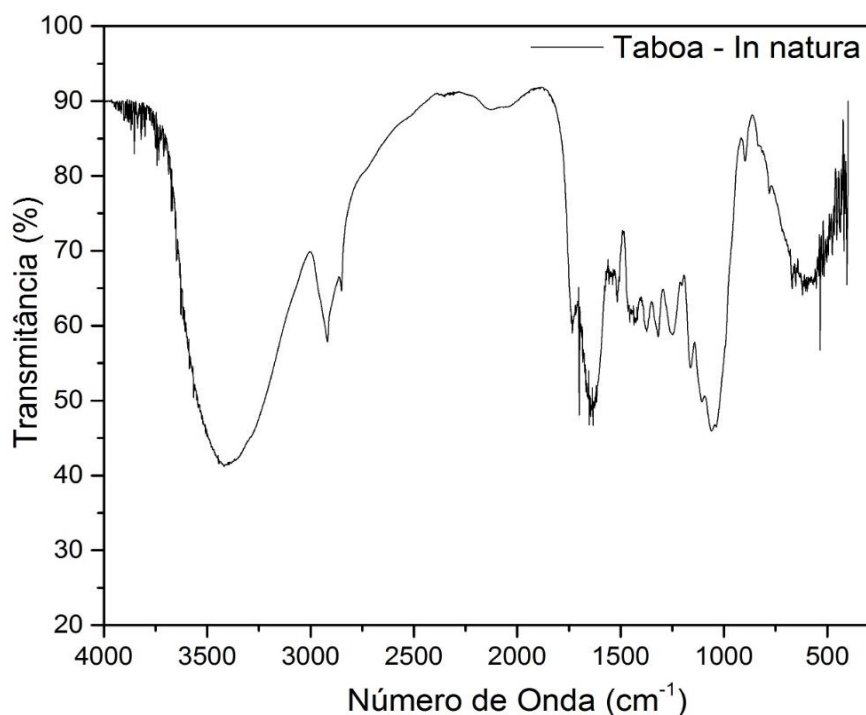
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do IV.

A análise por espectroscopia na região do IV foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na taboa. Esta é uma técnica que se baseia na excitação das moléculas para atingir um estado de maior energia quando estas absorvem radiação no infravermelho. Neste processo de absorção da radiação, a molécula irá absorver apenas a frequência (energia) que equivale às suas frequências vibracionais naturais, sendo que esta energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações da molécula (PAVIA et al, 2015).

Desse modo, um espectro é gerado e assim é possível verificar e identificar os grupos funcionais presentes na amostra que se deseja avaliar.

A análise da amostra de taboa através da espectroscopia a região do IV foi feita através do espectro representado pela Figura 7:

Figura 7: Espectro na região do infravermelho (FTIR) da taboa in natura.



FONTE: Autora.

Pode ser observado através da figura a presença de uma banda larga na região de 3380 cm^{-1} , característica do estiramento de grupos O-H (hidroxila), sendo esta uma banda já esperada, por ser característica de moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, presentes em adsorventes de origem natural (SILVA, 2019).

Na região de 2900 e 2800 cm^{-1} são observadas duas bandas que são características do estiramento assimétrico e simétrico CH_2 , respectivamente. As bandas presentes em 1730 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas respectivamente as ligações C-H e C-O do grupo acetil da hemicelulose (PASTA, 2019).

Os sinais de 1500 a 1250 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de anel aromático presentes na lignina. Já a banda em 1050 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-O de álcoois em celulose e lignina e ao alongamento C-O-C em hemicelulose e celulose (PASTA, 2019).

A composição química do adsorvente influencia na capacidade de adsorção dos metais. Com isso, através da análise por IV é observado a presença de vários grupos funcionais, que podem estar relacionados com a propriedades de adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II), (SALES; FERNANDES; ARAÚJO, 2020).

5.1.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição inorgânica da taboa foi verificada através da análise por EDX, sendo possível comparar essa composição antes e após o processo de adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II).

A técnica se baseia na emissão de radiação de raios X na amostra, onde os átomos vão absorver a energia, promovendo os elétrons a níveis mais energéticos (estado excitado). Após esse processo os elétrons tendem a voltar a seu estado fundamental, emitindo a energia absorvida, a qual é específica de cada elemento químico, o que permite sua identificação e quantificação (OLIVEIRA, 2019)

O resultado da análise semiquantitativa por EDX da taboa antes e após o processo de adsorção pode ser verificado abaixo através da Tabela 9.

Tabela 9: Teores dos elementos inorgânicos presentes em amostras de taboa antes e após o processo de adsorção de Pb(II) e Mn(II).

| Elementos | Concentração em Massa (%) | | |
|-----------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Taboa <i>in natura</i> | Taboa após adsorção de Pb(II) | Taboa após adsorção de Mn(II) |
| Ca | 84,569 | 57,669 | 71,437 |
| Mn | 7,382 | 3,500 | 8,473 |
| S | 2,971 | 2,806 | 3,021 |
| Fe | 1,452 | 2,336 | 1,860 |
| Cu | 0,798 | 0,992 | 1,586 |
| Zn | 0,294 | 0,145 | 0,236 |
| Cr | 0,252 | 0,202 | 0,216 |
| K | 0,204 | 1,322 | 0,707 |
| Si | - | 29,717 | - |
| Ba | - | 0,986 | 1,878 |
| Ti | - | 0,237 | - |
| Sr | - | 0,088 | - |

Fonte: Autora.

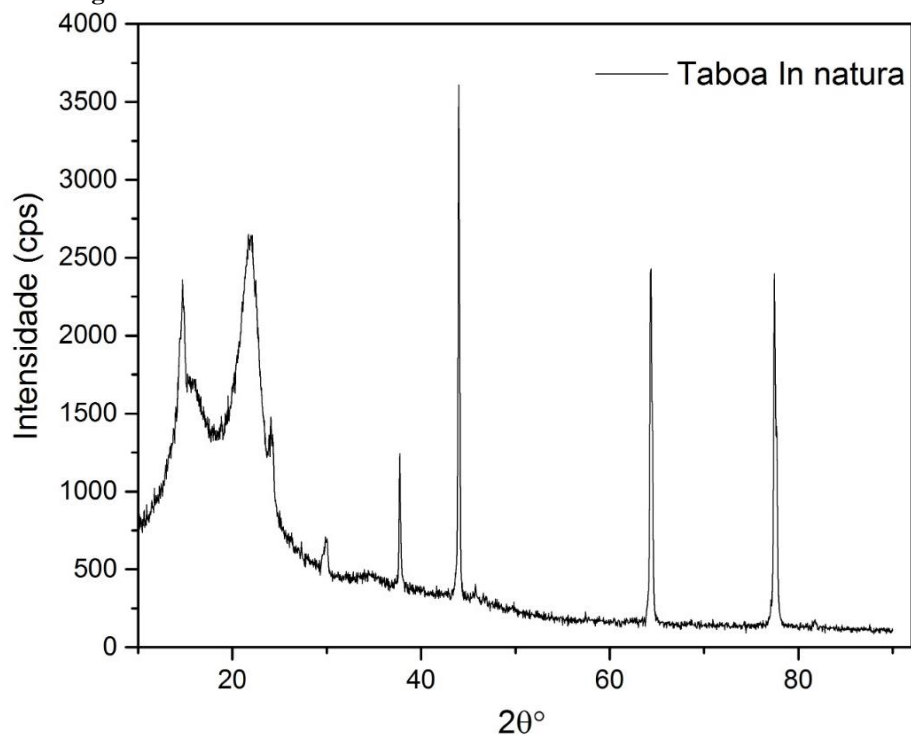
Através da tabela pode ser verificada uma maior concentração do elemento Ca, o qual é típico de substâncias providas do solo onde a taboa foi cultivada (MOREIRA, 2018). Também é possível observar uma maior concentração do elemento Mn na taboa após a adsorção deste íon, se comparado a taboa antes do processo de adsorção, comprovando sua extração.

O mesmo não pode ser observado para a taboa após a adsorção de Pb(II), pois não se visualiza a presença do composto, podendo ser explicado pela baixa concentração do mesmo em relação aos outros constituintes da amostra, não se obtendo uma porcentagem mássica significativa para ser visualizada.

5.1.3 Energia de Fluorescência de Raios X (DRX)

Aliada a outras técnicas para a caracterização de materiais, a técnica DRX também é amplamente utilizada, sendo capaz de identificar as fases presentes no material. A figura 8 apresenta o difratograma obtido para a taboa *in natura*.

Figura 8: Difratograma de raios X da amostra de taboa *in natura*.



FONTE: Autora.

Podem ser verificados na figura regiões de padrão amorfo (formas desordenadas) e de padrão cristalino (presença de picos mais agudos), assim, o material pode ser chamado de semicristalino (ALONSO e BAUTISTA, 2010).

Os picos observados nas regiões de $2\theta = 10^\circ$ a $2\theta = 25^\circ$ são característicos de fibras lignocelulósicas, de suas porções de celulose, hemicelulose e lignina (SINGH; MAHANTA e BORA, 2017).

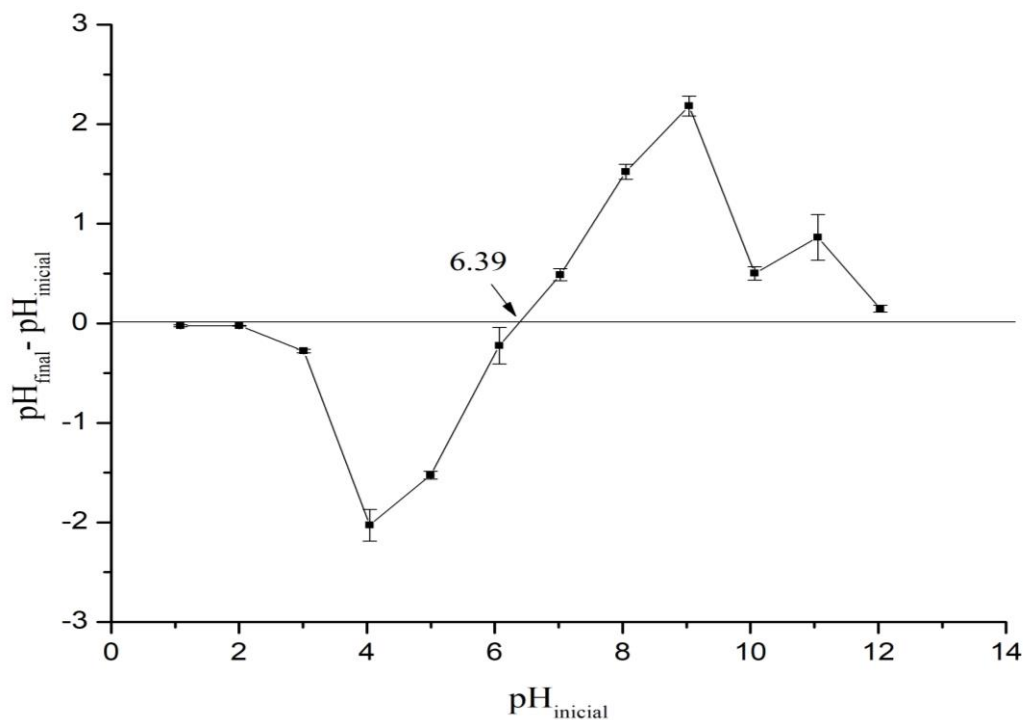
Já a cristalinidade do material adsorvente, observada na figura, através da presença de picos agudos entre $2\theta = 38^\circ$ a $2\theta = 78^\circ$ pode ser característica da presença de conteúdo de cera, de hidrocarbonetos de alta massa molecular e de alguns componentes de ácidos graxos (MISHRA e MOHANTY, 2018).

5.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O processo de adsorção ocorre devido a diversos fatores e um dos mais importantes é o pH. Este parâmetro tem influência nas cargas elétricas do material adsorvente e nas espécies em que o analito pode ser encontrado. O comportamento das cargas elétricas do material adsorvente é avaliado pelo estudo do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), onde o material é colocado em contato com água deionizada em pH de 1 a 12.

Na Figura 9 é apresentado o gráfico obtido para este estudo, onde é observado que o valor de pH_{PCZ} foi de 6,39. Tem-se que abaixo do pH_{PCZ} a superfície do adsorvente está predominantemente com cargas positivas, favorecendo a adsorção de espécies negativas, e que acima desse pH tem-se cargas predominantemente negativas do adsorvente, favorecendo a adsorção de espécies positivas (NASCIMENTO et al, 2014).

Figura 9: Gráfico do pH_{PCZ} para o material in natura, obtido a partir das folhas de taboa.



FONTE: Autora

5.1.5 Flutuabilidade

A flutuabilidade é calculada através da relação a seguir:

$$\text{Flutuabilidade} = m_2/m_1 \times 100\%$$

Sendo m_2 a massa final obtida após o procedimento e m_1 a massa inicial.

O resultado obtido para a flutuabilidade foi de $92,5723\% \pm 2,1112$, indicando uma menor higroscopicidade (capacidade de absorver água) do material. Esse fenômeno pode ocorrer devido a presença de ceras hidrorrepelentes na superfície das fibras, o que é confirmado pela análise anterior de caracterização da taboa por raios X, onde foram observados picos referentes à possível presença de ceras, hidrocarbonetos e ácidos graxos em sua superfície. (MOREIRA, 2018).

Essa repelência a água confere ao material adsorvente uma maior capacidade de adsorção de óleos, os quais tem menor tensão superficial que a água, permitindo sua penetração na superfície seca do bioadsorvente (MOREIRA, 2018).

No caso da adsorção de íons metálicos, essa alta flutuabilidade da taboa poderia ser um problema, porém, para um sistema DPX tem-se um procedimento bastante dinâmico quando é feita a aspiração de ar, permitindo um grande contato da solução contendo o analito com a taboa.

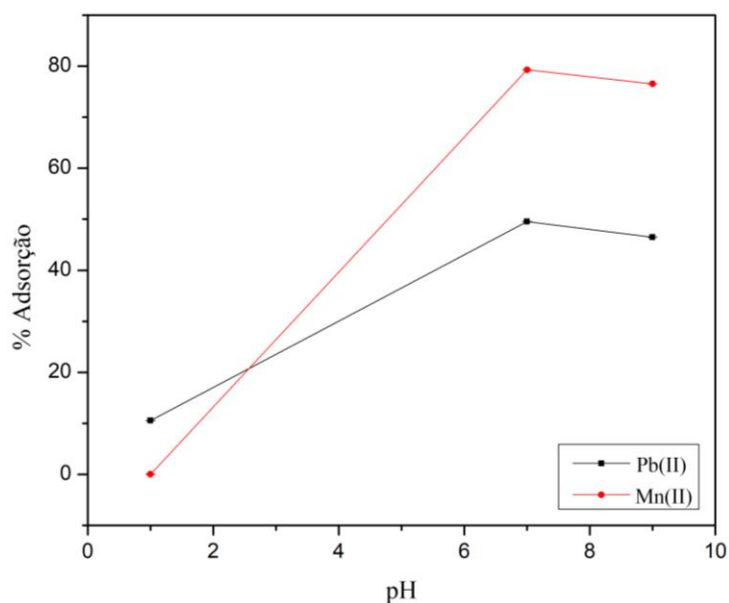
5.2 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO

5.2.1 Avaliação do pH na adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II)

O pH é uma variável bastante importante para os processos de adsorção. Este parâmetro foi avaliado colocando a taboa em contato com soluções de Pb(II) e Mn(II), em experimentos separados, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 1, 7 e 9, podendo assim ser verificada a taxa de adsorção nas faixas ácida, neutra e básica.

Através da Figura 10 podem ser observadas as porcentagens de adsorção em função do pH.

Figura 10: Avaliação da extração de Pb(II) e Mn(II) pela taboa em função do pH.

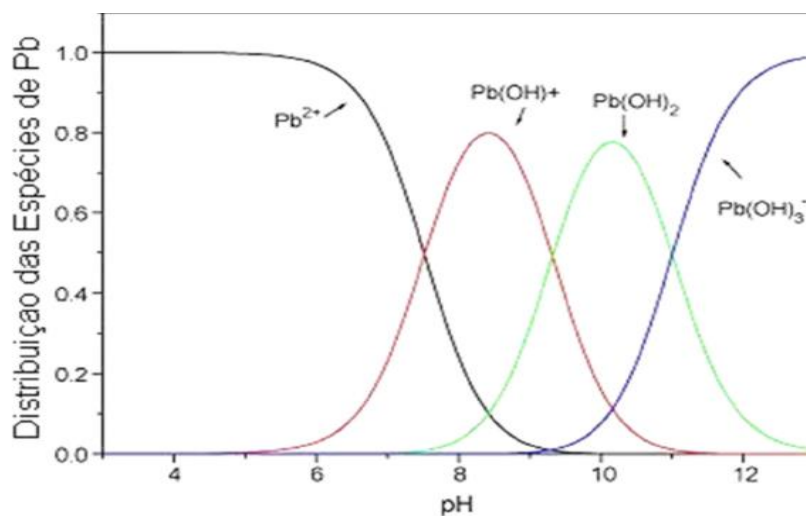


FONTE: Autora.

A taboa apresenta boa porcentagem de adsorção para os íons Pb(II) e Mn(II) em pH neutro e básico, sendo um pouco maior em pH neutro. Como visto anteriormente na análise de PCZ, as cargas superficiais da taboa estão predominantemente negativas acima do pH 6,39, favorecendo assim a adsorção de espécies positivas acima desse pH, em um processo predominantemente associado à troca iônica.

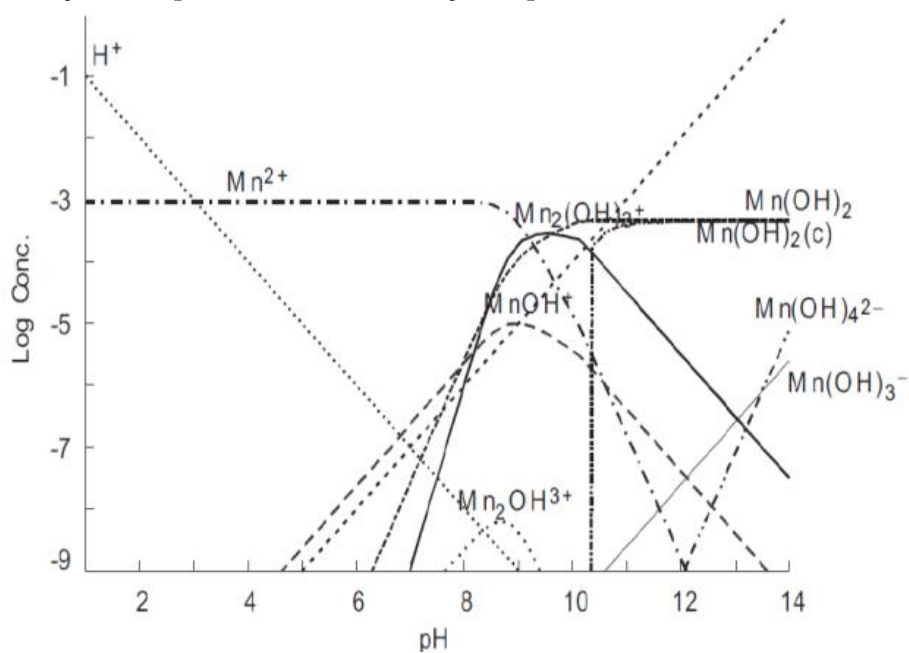
Em relação à distribuição das espécies de Pb e Mn, pode ser observado nas figuras 11 e 12 que estas estão predominantemente na forma catiônica na faixa de pH de 7 a 9, onde se tem a superfície do material negativa, logo, nesta faixa de pH a afinidade entre analito-adsorvente pode aumentar, o que é explicado pela maior taxa de adsorção.

Figura 11: Distribuição das espécies de Pb(II) em função do pH.



FONTE: XU et al, 2008

Figura 12: Distribuição das espécies de Mn(II) em função do pH.



FONTE: CARMO, 2014.

Como se começa a ter um pequeno decréscimo na porcentagem de adsorção do pH 7 para o 9, e ainda se tem o pH 7 muito próximo do pH_{PCZ} , optou-se por escolher o pH 8 para ensaios subsequentes.

5.2.2 Otimização das condições de adsorção

Após a escolha do pH para a extração dos íons Pb(II) e Mn(II), se torna necessário a avaliação de outras variáveis que possam influenciar no processo de adsorção, sendo elas: massa de adsorvente e números de ciclos. Com esse intuito partiu-se para a otimização através de um planejamento Doehlert, onde se fixou o pH em 8, e variou-se a massa e número de ciclos de acordo com os dados da Tabela 10. Os resultados foram analisados em termos de porcentagem de adsorção para os dois íons.

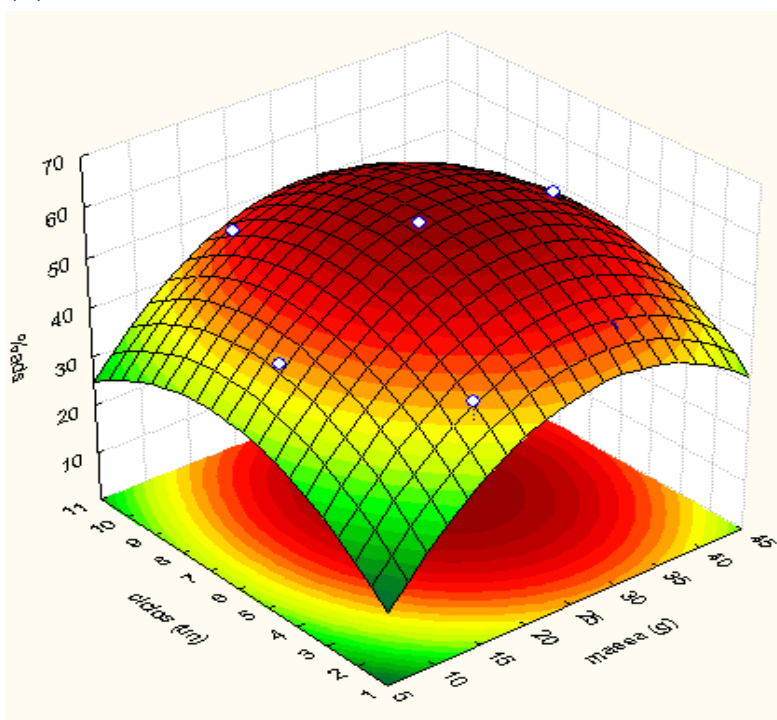
Tabela 10: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis utilizada para otimização do sistema de adsorção.

| Experimento | x1= Massa de Adsorvente (mg) | x2= Número de Ciclos (n) | % Adsorção Pb(II) (%) | % Adsorção Mn(II) (%) |
|--------------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 25 (0) | 6 (0) | 37,29 ± 0,0071 | 59,73 ± 0,0120 |
| 2 | 40 (1) | 6 (0) | 38,14 ± 0,0014 | 55,93 ± 0,0057 |
| 3 | 32,5 (0,5) | 10 (0,866) | 38,56 ± 0,0007 | 52,45 ± 0,0339 |
| 4 | 10 (-1) | 6 (0) | 5,93 ± 0,0028 | 42,40 ± 0,0240 |
| 5 | 17,5 (-0,5) | 2 (-0,866) | 4,66 ± 0,0007 | 43,43 ± 0,0127 |
| 6 | 32,5 (0,5) | 2 (-0,866) | 22,03 ± 0,0028 | 46,97 ± 0,0021 |
| 7 | 17,5 (-0,5) | 10 (0,866) | 30,51 ± 0,0000 | 50,19 ± 0,361 |

FONTE: Autora.

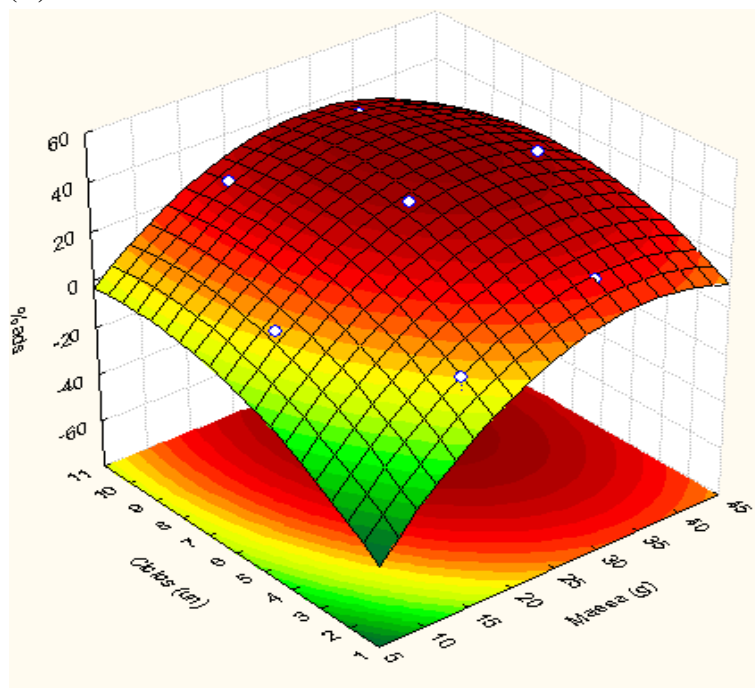
Os dados obtidos a partir dessa matriz, na realização dos 7 experimentos geraram superfícies de resposta para cada íon, sendo na Figura 13 apresentada a superfície para o íon Pb(II) e na Figura 14 a superfície obtida para o íon Mn(II).

Figura 13: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função da % Adsorção de Pb(II).



FONTE: Autora.

Figura 14: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função da % Adsorção de Mn(II).



FONTE: Autora.

As superfícies obtidas são representadas pelas equações quadráticas (4), referente ao íon Pb(II) e equação (5), referente ao íon Mn(II). Nessas equações estão relacionadas as porcentagens de adsorção obtidas para cada íon e as variáveis massa do adsorvente e número de ciclos de adsorção.

$$\% \text{ Ads} = - 79,031308851224 + 4,8540489642185 (\text{massa}) - 0,067796610169492 (\text{massa})^2 + 11,74081920904 (\text{n}^\circ \text{ ciclos}) - 0,5958686440678 (\text{n}^\circ \text{ ciclos})^2 - 0,077683615819209 (\text{massa})(\text{n}^\circ \text{ ciclos}) + 0 \quad (4)$$

$$\% \text{ Ads} = - 4,8145761741126 + 2,7777777777778 (\text{massa}) - 0,04696449026346 (\text{massa})^2 + 7,654102233677(\text{n}^\circ \text{ ciclos}) - 0,55170747422681 (\text{n}^\circ \text{ ciclos})^2 - 0,01073883161512(\text{massa})(\text{n}^\circ \text{ ciclos}) + 0 \quad (5)$$

Os pontos estacionários foram calculados através da aplicação do critério de Lagrange (Equação 6) nas equações quadráticas (4) e (5), a fim de localizar os valores críticos para as variáveis estudadas.

$$H(A,B) = (\partial^2 Y / \partial^2 A) \times ((\partial^2 Y / \partial^2 B) - (\partial^2 Y / \partial A \partial B)^2) \quad (6)$$

Tem-se que se $H(A,B) > 0$, a solução é um ponto de máximo, se $H(A,B) < 0$, a solução é um ponto de mínimo e se $H(A,B) = 0$, tem-se um ponto de sela (OLIVEIRA, 2019).

Assim, a aplicação do critério de Lagrange às equações das superfícies obtidas, mostrou que a resposta (% de adsorção) passou por pontos de máximo em ambos os experimentos.

A análise de Variância apresentou valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9942 para Pb(II) e 0,9595 para Mn(II), indicando que para o Pb(II) o modelo proposto explica 99% da variabilidade encontrada e que para Mn(II) esse valor é de 95%, sendo a diferença entre os valores observados e estimados foram mínimas.

Foram então obtidos os valores críticos para cada variável estudada, sendo para o Pb(II) valores de 31,31 mg de massa de adsorvente e 7,8 para número de

ciclos e para o íon Mn(II) valores de 28,81 mg e 6,7 ciclos. Com isso, tem-se o sistema de adsorção otimizado.

Objetivando uma possível análise conjuntados dois íons, fez-se ajustes para se ter quantidades iguais de massa de adsorvente e número de ciclos para os dois íons, sendo elas 30 mg para massa de taboa e 7 ciclos de adsorção.

5.2.3 Otimização das condições para dessorção

Partindo-se do mesmo princípio descrito anteriormente, fez-se a avaliação das condições para a dessorção, sendo que as variáveis que possivelmente mais afetam esse passo são a concentração do eluente, o qual foi escolhido o HNO₃, e a quantidade de ciclos de eluição, sendo feito um Planejamento Doehlert, onde os experimentos são mostrados na Tabela 11. Os resultados foram analisados em termos do sinal analítico obtido (absorbância).

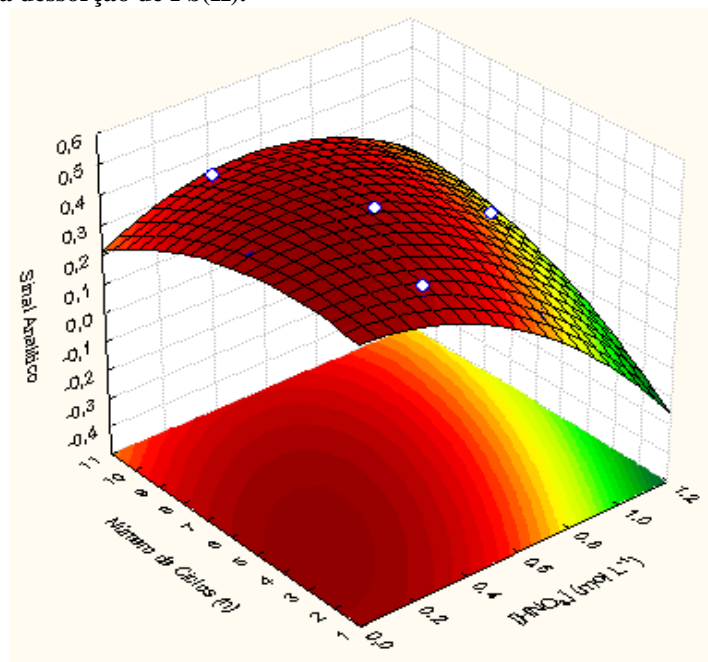
Tabela 11: Dados experimentais para Matriz Doehlert com 2 variáveis utilizada para otimização do sistema de eluição.

| Experimento | x1= Concentração do HNO ₃ (mol L ⁻¹) | x2= Número de Ciclos (n) | Sinal Analítico Pb(II) | Sinal Analítico Mn(II) |
|-------------|---|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0,55 (0) | 6 (0) | 0,0212 ± 0,0030 | 0,4189 ± 0,0623 |
| 2 | 1,0 (1) | 6 (0) | 0,0220 ± 0,0006 | 0,2404 ± 0,0305 |
| 3 | 0,775 (0,5) | 10 (0,866) | 0,0214 ± 0,0023 | 0,3033 ± 0,0906 |
| 4 | 0,1 (-1) | 6 (0) | 0,0143 ± 0,0010 | 0,4085 ± 0,1720 |
| 5 | 0,325 (-0,5) | 2 (-0,866) | 0,0151 ± 0,0005 | 0,4522 ± 0,0545 |
| 6 | 0,775 (0,5) | 2 (-0,866) | 0,0196 ± 0,0001 | 0,1593 ± 0,0301 |
| 7 | 0,325] (-0,5) | 10 (0,866) | 0,0185 ± 0,0020 | 0,4058 ± 0,1426 |

FONTE: Autora.

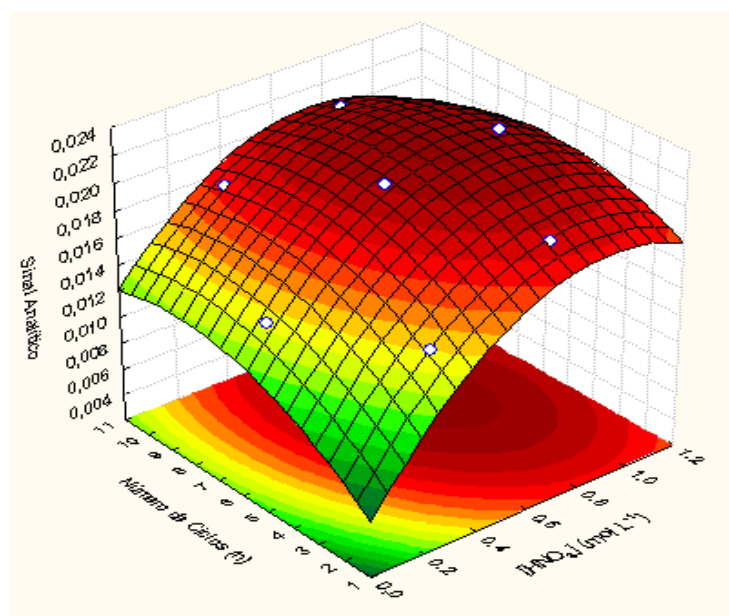
Os dados obtidos a partir desta matriz, após a realização dos 7 experimentos geraram superfícies de resposta para cada íon, sendo na Figura 15 para o íon Pb(II) e Figura 16 para o íon Mn(II). As superfícies podem ser descritas pelas equações quadráticas (7), referente ao íon Pb(II) e equação (8), referente ao íon Mn(II):

Figura 15: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Pb(II).



FONTE: Autora.

Figura 16: Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Mn(II).



FONTE: Autora

$$\begin{aligned} \text{Sinal analítico} = & 0,004383989197531 + 0,027864197530864 * ([\text{HNO}_3]) - \\ & 0,015061728395062 * ([\text{HNO}_3])^2 + 0,001947222222222 * (n^\circ \text{ ciclos}) - 0,00011328125 * (n^\circ \text{ ciclos})^2 - \\ & 0,0004722222222221 * ([\text{HNO}_3]) * (n^\circ \text{ ciclos}) + 0 \end{aligned} \quad (7)$$

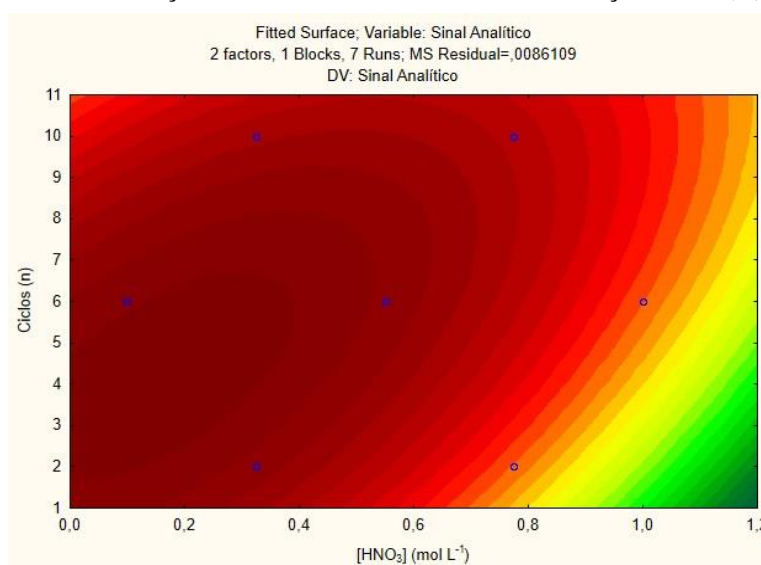
$$\begin{aligned} \text{Sinal Analítico} = & 0,41823029513889 - 0,075324074074078 * ([\text{HNO}_3]) - 0,46648148148148 * ([\text{HNO}_3])^2 \\ & + 0,025873003472222 * (n^\circ \text{ ciclos}) - 0,0040724609375 * (n^\circ \text{ ciclos})^2 + 0,052902777777778 * ([\text{HNO}_3]) * \\ & (n^\circ \text{ ciclos}) + 0 \end{aligned} \quad (8)$$

O critério de Lagrange foi aplicado às equações obtidas, mostrando que em ambos os casos que o sinal analítico passou por um ponto de máximo. A partir das equações quadráticas, foram obtidos os valores críticos para cada variável em questão.

Para o Pb(II), foram obtidos valores de 0,81 mol L⁻¹ para a concentração de HNO₃ e 6,8 para número de ciclos, e para o Mn(II) valores de 0,15 mol L⁻¹ e 4,2 para concentração de HNO₃ e número de ciclos, respectivamente.

Através do gráfico de curva de nível obtido para o Mn(II), o qual é representado na Figura 17, pode-se observar que não se tem um decréscimo significativo do sinal analítico quando se utiliza os valores críticos obtidos para a dessorção do íon Pb(II). Sendo assim, vislumbrando a possibilidade da extração simultânea dos dois íons, as condições para dessorção foram definidas pelo de uso de HNO₃ 0,8 mol L⁻¹ em 7 ciclos.

Figura 17: Gráfico de Curva de Nível gerado a partir da Superfície de Resposta obtida através do Planejamento Doehlert em função do Sinal Analítico obtido da dessorção de Mn(II).



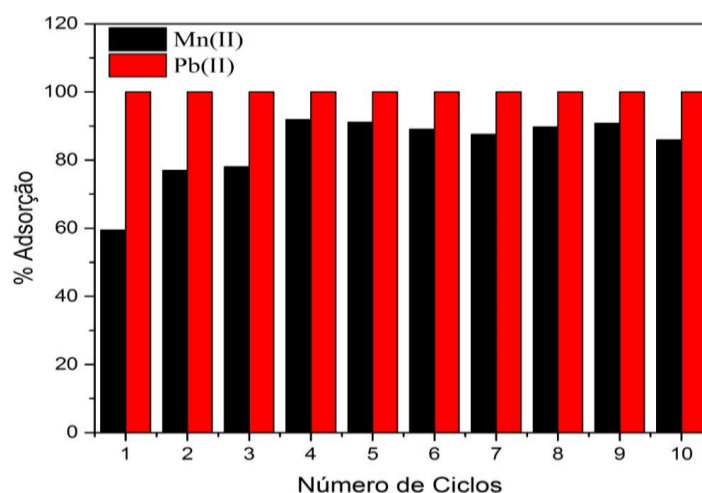
FONTE: Autora.

A análise de variância apresentou valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9980 para Pb(II) e 0,8800 para Mn(II). Isso indica que para o Pb(II) o modelo explica 99% da variabilidade encontrada e que para Mn(II) esse valor é de 88%, sendo a diferença entre os valores observados e estimados foram mínimas.

5.2.4 Variação dos ciclos de adsorção e dessorção

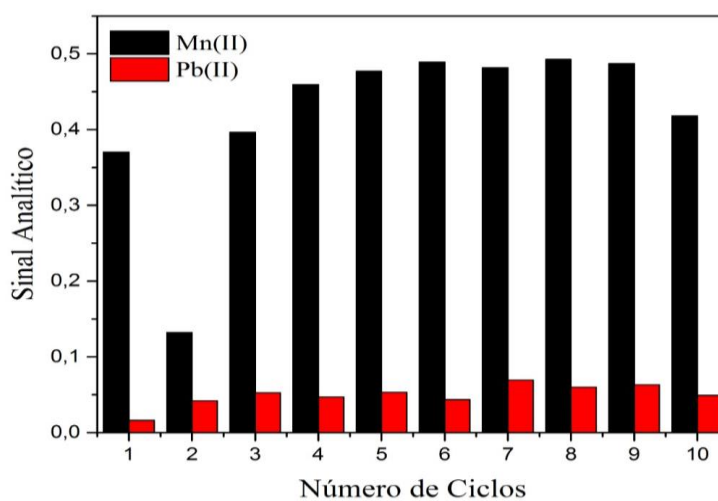
Os dados obtidos para os experimentos de variação dos ciclos de adsorção e dessorção para cada íon estudado podem ser visualizados através das Figuras 18 e 19.

Figura 18: Gráfico da Porcentagem de adsorção de Pb(II) e Mn(II) em função do número de ciclos de adsorção.



FONTE:Autora.

Figura 19: Gráfico da Porcentagem de adsorção de Pb(II) e Mn(II) em função do número de ciclos de dessorção.



FONTE:Autora.

Através do gráfico obtido para o experimento de variação de ciclos de adsorção (Figura 18), podem ser visualizados que para o íon Mn(II) não se tem diferença significativa na porcentagem de adsorção quando se utilizam ciclos de 4 a 9. Para Pb(II) pode ser observado o máximo de porcentagem de adsorção para todos os ciclos. Assim, como já foi definido em ensaios anteriores, o número de ciclos de adsorção para Mn(II) e Pb(II) continuará sendo o 7, obtendo boa porcentagem de adsorção para ambos os íons, podendo posteriormente testar uma análise conjunta.

Através do gráfico obtido para o experimento de variação dos ciclos de dessorção (Figura 19) pode se observar que para o íon Mn(II) não se observam diferenças significativas no sinal quando se utilizam ciclos de dessorção de 4 a 9. Para o Pb(II) pode ser observado um maior sinal analítico em 7 ciclos. Assim, como já definido anteriormente o número de ciclos de dessorção tanto para Mn(II) quanto para Pb(II) continuará sendo o 7. Também pode ser observado que mesmo que ocorram erros mínimos experimentais, não se terá diferenças significativas no resultado final.

5.2.5 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção descreve basicamente a quantidade de analito que um adsorvente é capaz de retirar de uma solução em um determinado tempo. Essa capacidade de adsorção irá depender das características físicas e químicas do analito, adsorvente e do sistema experimental (DUARTE NETO et al, 2018).

Alguns modelos matemáticos podem ser empregados para a análise do mecanismo que controla o processo de adsorção, sendo os mais utilizados o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula e Elovich (SILVA, 2019).

Para a determinação dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II) pela taboa, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

A quantidade de íons Pb(II) e Mn(II) adsorvidas em uma quantidade específica de taboa foram calculadas a partir da equação 9 que se segue.

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot v/m \quad (9)$$

Onde q_t é a quantidade de íons Pb(II) ou Mn(II) adsorvidos em uma unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) em determinado tempo t (min), C_0 a concentração inicial dos íons Pb ou Mn (mg L^{-1}), C_t a concentração final dos íons Pb ou Mn (mg L^{-1}) após o equilíbrio, v o volume da solução (L) em contato com o adsorvente e m a massa do adsorvente (g) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem se baseia na adsorção de natureza química, que envolve forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (MENDES, 2016) e pode ser descrito a partir da Equação 10 abaixo:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (10)$$

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

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi apresentado por Ho em 1995, o qual considera que a química existente entre o adsorvente e o analito tem relação com o compartilhamento e/ou troca de elétrons entre os átomos presentes em sua superfície. Este modelo pode ser descrito pela Equação 11 abaixo:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / 1 + k_2 q_e t \quad (11)$$

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

A constante de pseudo-segunda ordem, k_2 , depende da concentração inicial de analito (ERIS; AZIZIAN, 2017). Após determiná-la, pode ser calculada através da equação 12 a velocidade de adsorção inicial (h_0).

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (12)$$

O modelo cinético de Avrami considera que o processo de adsorção é capaz de seguir uma cinética de ordens múltiplas, que se alternam durante o contato do analito com o adsorvente, não sendo constante a taxa de adsorção. Esse modelo é

considerado fracionário devido às mudanças cinéticas que ocorrem no processo de adsorção (SILVA; OLIVEIRA, 2019).

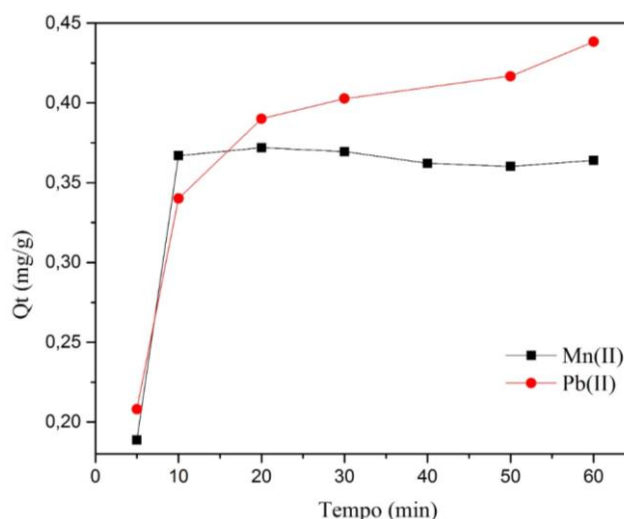
A equação 13 representa o modelo cinético de Avrami:

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_{AV}t}) n^{AV} \quad (13)$$

Onde q_t é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no tempo t (min), q_e é a quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvido no equilíbrio, k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção (OLIVEIRA, 2019).

A influência do tempo na porcentagem de adsorção dos íons Pb e Mn pela taboa, no experimento de batelada são mostrados na Figura 20 a seguir:

Figura 20: Influência do tempo de contato na adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II) utilizando a taboa como adsorvente.

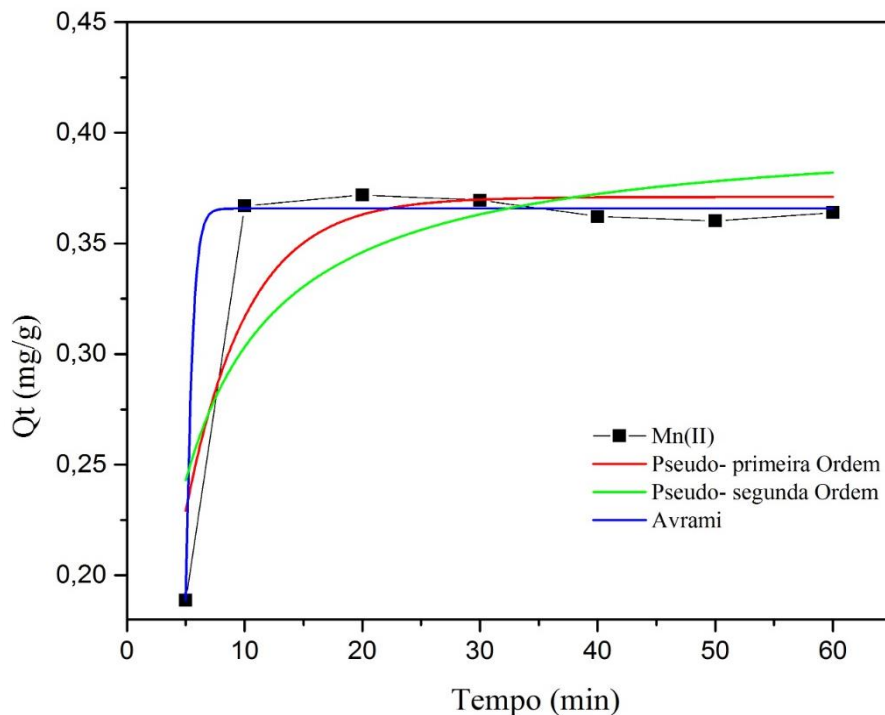


FONTE: Autora.

Pode ser observado através da figura que o processo de adsorção de ambos os íons atinge o equilíbrio no tempo de 10 minutos para o íon Mn(II) e 20 minutos para o Pb(II), obtendo-se nesse tempo 0,39 mg de Pb(II) adsorvido por grama de taboa e 0,36 mg de Mn(II) adsorvido por grama de taboa.

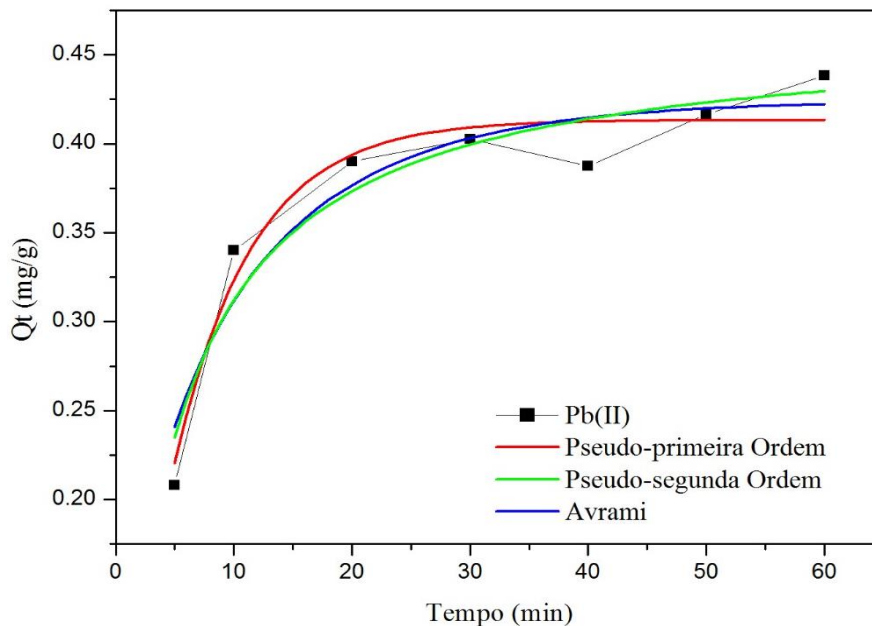
A partir desse gráfico de Q_t x t , foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami a fim de avaliar o ajuste dos dados experimentais. O ajuste não-linear dos dados foi feito através do software OriginPro 8, sendo apresentados nas figuras 21 e 22.

Figura 21: Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para a adsorção de íons Mn(II) pela taboa.



FONTE: Autora.

Figura 22: Ajuste não-linear dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para a adsorção de íons Pb(II) pela taboa.



FONTE: Autora.

Os ajustes a cada modelo foram avaliados através dos valores obtidos de coeficiente de determinação (R^2) e pelo teste Qui-quadrado (X^2), representado na Equação 14.

$$X^2 = \sum_i^n (q_i \text{ experimental} - q \text{ modelo})^2 / q_{\text{modelo}} \quad (14)$$

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

Os valores dos parâmetros obtidos para a adsorção de Pb(II) e Mn(II) para cada modelo estão descritos na Tabela 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12: Parâmetros cinéticos para adsorção de Pb(II) utilizando taboa como adsorvente.

| Pseudo-primeira ordem | | | | |
|---|--|----------------------|----------------------|---|
| k₁ (min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | |
| 0,1463 | 0,4210 | 0,9735 | 0,0002 | |
| Pseudo-segunda ordem | | | | |
| k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | h₀ (mg g⁻¹ min⁻¹) |
| 0,4082 | 0,4752 | 0,9510 | 0,0004 | 0,0922 |
| Avrami | | | | |
| k_{AV} (min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | n_{AV} |
| 0,0733 | 0,4339 | 0,9404 | 0,0005 | 0,5 |

DP=Desvio padrão.

FONTE: Autora.

Tabela 13: Parâmetros cinéticos para adsorção de Mn(II) utilizando taboa como adsorvente.

| Pseudo-primeira ordem | | | | |
|---|--|----------------------|----------------------|---|
| k₁ (min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | |
| 0,1922 | 0,3710 | 0,5325 | 0,0008 | |
| Pseudo-segunda ordem | | | | |
| k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | h₀ (mg g⁻¹ min⁻¹) |
| 0,7529 | 0,4030 | 0,6858 | 0,0017 | |
| Avrami | | | | |
| k_{AV} (min⁻¹) | q_e (mg g⁻¹) | R² | X² | n_{AV} |
| 2,2368 | 0,3658 | 0,9962 | 0,00002 | 0,4 |

DP=Desvio padrão.

FONTE: Autora.

Para a adsorção de Pb(II) pode ser observado na tabela 11 maior valor de R^2 para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (0,9735). Quanto ao X^2 , menores valores experimentais obtidos indicam melhores resultados, assim, o valor de q_e experimental se aproxima mais do valor de q_e calculado (OLIVEIRA, 2019). O menor valor obtido para X^2 é para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Dessa forma, tem-se que para a adsorção de Pb(II) os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente.

Já para adsorção de Mn(II) pode-se observar na tabela 12 um maior valor de R^2 para o modelo cinético de Avrami (0,9962), assim como um menor valor de X^2 , indicando que o valor de q_e experimental se aproxima mais do valor de q_e calculado para esse modelo.

Logo, tem-se que para a adsorção de Mn(II) os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Avrami, o que indica uma cinética de adsorção múltipla que se altera durante o processo de adsorção quando o adsorvente e adsorvato estão em contato (SILVA, 2019).

5.2.6 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é um experimento simples, onde verifica a capacidade máxima adsorptiva da taboa pelos íons Pb(II) e Mn(II), sendo uma dada massa de adsorvente colocada em contato com soluções contendo o analito em várias concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Assim, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) e a concentração final das soluções (C_e), sendo C_e determinado através da leitura do sobrenadante e q_e através da equação 15 (NASCIMENTO et al, 2014).

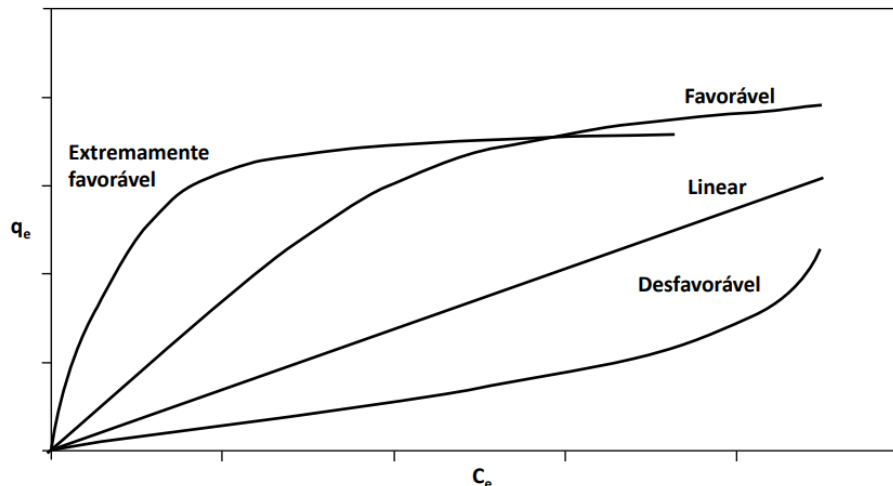
$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (15)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção, C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do analito, C_e (mg L^{-1}) a concentração do analito no equilíbrio, V (L) o volume da solução e m (g) a massa de adsorvente.

Após determinar q_e e C_e , se constrói um gráfico de q_e versus C_e (q na ordenada e C_e na abscissa), e assim o resultado será um gráfico de isoterma de

adsorção, onde podem se apresentar de várias formas, sendo fornecidas informações importantes quanto ao mecanismo de adsorção (NASCIMENTO et al, 2014), representados na Figura 23.

Figura 23: Formas possíveis de isothermas de adsorção.



FONTE: NASCIMENTO et al, 2014.

As isothermas lineares indicam uma quantidade de analito adsorvida proporcional à quantidade de massa de adsorvente, as favoráveis indicam que a massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração em equilíbrio do analito na fase líquida e as desfavoráveis ou irreversíveis indicam que a massa de adsorvente é baixa para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al, 2014).

Alguns modelos matemáticos podem ser utilizados para ajustar aos dados experimentais das isothermas, sendo representados por equações matemáticas que se relacionam diretamente com a quantidade de analito adsorvido em função da concentração do adsorvato (OLIVEIRA, 2019).

Os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e SIPS foram empregados para se ajustar aos dados experimentais. A partir dos dados obtidos, foram construídos gráficos de q_e versus C_e e ajustou-se a cada modelo, conforme as equações apresentadas na Tabela 14 a seguir:

Tabela 14: Equações dos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS.

| Modelo | Equação | Variáveis |
|-------------------|---|--|
| Langmuir | $q_e = Q_{\text{máx}} \times C_e / (1 + K_L \times C_e)$ | q_e é a quantidade íons adsorvido por uma unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é a constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}); C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1}) (OLIVEIRA, 2019). |
| Freundlich | $q_e = K_F \times C_e^{1/n_F}$ | q_e é a quantidade íons adsorvido por uma unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); K_F é a constante da isoterma de Freundlich (L g^{-1}); C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1}); $1/n$ é o fator de heterogeneidade, variando entre 0 e 1, onde se $1/n < 1$, a adsorção é normal e se $1/n > 1$, a adsorção é cooperativa (OLIVEIRA, 2019) |
| SIPS | $q_e = Q_{\text{máx}} \times (K_S \times C_e)^n / (1 + (K_S \times C_e)^n)$ | q_e é a quantidade íons adsorvido por uma unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_S é a constante da isoterma de Sips (L mg^{-1}); C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1}); n representa o fator de heterogeneidade adimensional, Se $n=1$ o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, Se $n<1$, representa aumento da heterogeneidade e se $n>1$, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (OLIVEIRA, 2019). |

FONTE: Autora.

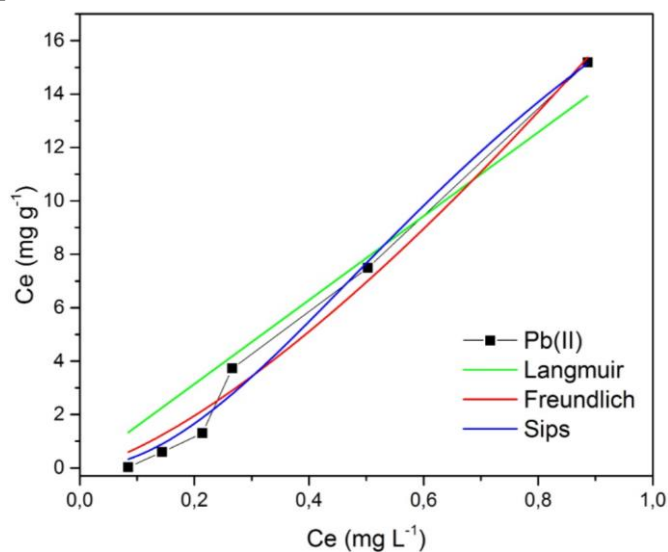
Para as isotermas de Langmuir, através do valor de K_L é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L), ou seja, o grau de adsorção, de acordo com a equação 16:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (16)$$

Sendo que quando os valores de R_L são maiores que 1, tem-se uma adsorção desfavorável, menores que 1 a adsorção é favorável, igual a 1 é linear e igual a 0 irreversível (NASCIMENTO et al, 2014).

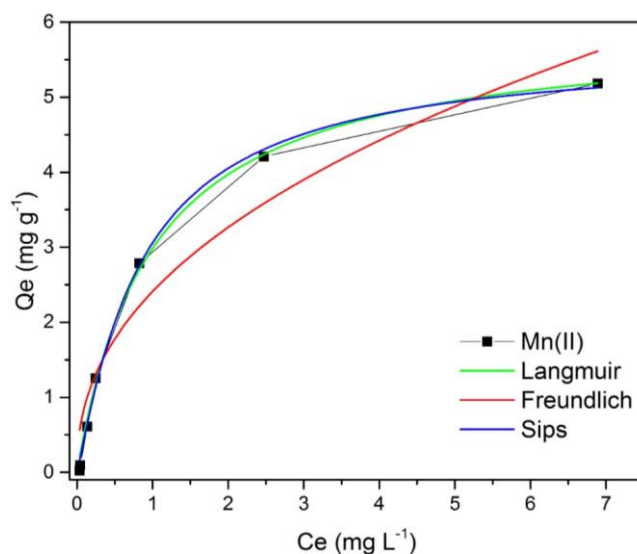
Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os gráficos das isotermas de equilíbrio para os íons Pb(II) e Mn(II), ajustadas a cada modelo descrito anteriormente utilizando o software OriginPro 8.

Figura 24: Comparação dos dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS para o íon Pb(II).



FONTE: Autora.

Figura 25: Comparação dos dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS para o íon Mn(II).



FONTE: Autora.

A confirmação para os ajustes aos modelos foi dada através de valores de coeficientes de determinação (R^2). A diferença nas quantidades adsorvidas experimentalmente de cada íon foi avaliada pelo teste Chi-square (X^2), expresso na equação 17:

$$X^2 = \sum_i^n (q_i \text{ experimental} - q \text{ modelo})^2 / q \text{ modelo} \quad (17)$$

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

Os parâmetros e constantes obtidos para cada modelo e íon avaliado estão apresentados nas tabelas 15 e 16, sendo os dados da tabela 15 para o íon Pb(II) e da tabela 16 para Mn(II):

Tabela 15: Parâmetros dos modelos de Isotermas de Adsorção para o íon Pb(II).

| Langmuir | | | | |
|--|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $Q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) | K_L (L mg⁻¹) | R_L | R^2 | X^2 |
| 1,8621x10 ⁶ | 8,4390x10 ⁻⁶ | 0,99 | 0,9370 | 2,6594 |
| Freundlich | | | | |
| K_F (L g⁻¹) | 1/n | | R^2 | X^2 |
| 18,1662 | 0,7219 | | 0,9859 | 0,5948 |
| SIPS | | | | |
| $Q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) | K_S (L mg⁻¹) | n | R^2 | X^2 |
| 29,1728 | 1,3645 | 0,5161 | 0,9914 | 0,4895 |

FONTE:Autora.

Tabela 16: Parâmetros dos modelos de Isotermas de Adsorção para o íon Mn(II).

| Langmuir | | | | |
|--|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $Q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) | K_L (L mg⁻¹) | R_L | R^2 | X^2 |
| 5,9289 | 1,0136 | 0,95 | 0,9968 | 0,0165 |
| Freundlich | | | | |
| K_F (L g⁻¹) | N | | R^2 | X^2 |
| 2,4092 | 2,2816 | | 0,9368 | 0,3244 |
| SIPS | | | | |
| $Q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) | K_S (L mg⁻¹) | N | R^2 | X^2 |
| 5,6380 | 1,1852 | 0,9036 | 0,9977 | 0,0146 |

FONTE:Autora.

De acordo com os gráficos apresentados e se atentando aos valores obtidos para cada modelo, pode-se verificar que para o íon Pb(II), o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de SIPS, obtendo um bom valor de R^2 (0,9914), bem próximo de 1. Além disso, o valor obtido para a capacidade máxima de adsorção foi de 29,1728 mg g⁻¹, indicando uma alta adsorção e o valor para X^2 de 0,4895, indicando uma pequena diferença entre os dados experimentais obtidos e os

preditos pelos modelos, confirmando um melhor ajuste para este modelo, devido ao menor valor obtido para esse parâmetro (OLIVEIRA, 2019).

Para o íon Mn(II) não se observam diferenças significativas nos ajustes dos modelos de Langmuir e SIPS, visto pelas mínimas diferenças encontradas para os valores de R^2 (0,9968 e 0,9977 para Langmuir e SIPS, respectivamente) e X^2 (0,0165 e 0,0146 para Langmuir e SIPS, respectivamente), indicando boa capacidade de adsorção da taboa para o íon Mn(II), visto pelos valores obtidos para o $Q_{\text{máx}}$ de 5,9289 e 5,6380 mg g^{-1} , para o modelo de Langmuir e SIPS, respectivamente.

O modelo de isoterma de SIPS é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo adequado para explicar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, prevendo a isoterma de Freundlich em baixas concentrações de analito adsorvido e a capacidade de adsorção em monocamada da isoterma de Langmuir em altas concentrações de analito adsorvido (SOGUT e CALISKAN, 2017).

Para esse modelo, o expoente adimensional, n , representa a heterogeneidade do sistema, sendo limitado entre 0 e 1, onde tem-se n igual a 1, indicando um sistema homogêneo, igual ao modelo de Langmuir e n menor que 1, indicando o aumento da heterogeneidade (SILVA, T. F., 2019). Assim, para o íon Pb(II) tem-se um valor de 0,5161, indicando a heterogeneidade do sistema e para o íon Mn(II) um valor de 0,9036, o que é bem próximo de 1, indicando uma heterogeneidade do sistema, porém com maior tendência ao modelo de Langmuir, o que é comprovado pelo bom ajuste também para esse modelo.

Como o valor de n ainda assim indica a heterogeneidade do sistema, para o íon Mn(II) foi considerado um melhor ajuste para o modelo de isoterma de SIPS.

Na literatura são reportados alguns trabalhos em que são utilizados adsorventes naturais para a adsorção de metais, os quais descrevem sua capacidade de adsorção através dos valores obtidos para o $Q_{\text{máx}}$, sendo descritos alguns deles na tabela 17 a seguir.

Tabela 17: Capacidade máxima de adsorção para diferentes adsorventes naturais reportados na literatura.

| Analito | Adsorvente | $Q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹) | Referência |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| Cr(III) | Película prateada de café | 13,97 | SILVA, W. R., 2019. |
| Pb(II) | Bagação de cana-de-açúcar modificado | 4,70 | PAZ, GARNICA E CURBELO, 2018. |
| Cd(II) | Casca de café | 10,12 | SOARES, 2017. |
| Mn(II) | <i>Moringa oleífera</i> | 10,35 | CARMO et al, 2019. |
| Cr(III), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) | Folhas de <i>Typha</i> | 9,48, 6,55, 3,01 e 9,52. | RABELO, 2018. |
| Pb(II) | Taboa | 29,17 | Este trabalho. |
| Mn(II) | Taboa | 5,64 | Este trabalho. |

FONTE: Autora.

Ao se comparar os valores de $Q_{\text{máx}}$ obtidos para a taboa frente aos íons Pb(II) e Mn(II) tem-se que para ambos se observam valores bastante consideráveis, sendo que para a adsorção de Pb(II) a taboa apresenta um valor bem superior, indicando seu alto potencial de adsorção e que para o íon Mn(II) a taboa apresenta tanto valor menor quanto valor maior os trabalhos em que foi comparada, indicando assim uma boa capacidade de adsorção para este íon.

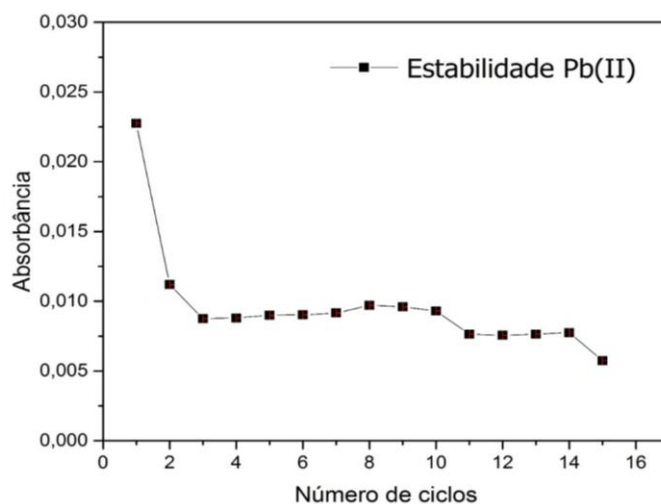
Esses estudos que avaliam a capacidade máxima de adsorção de diversos materiais naturais apresentam no geral resultados bastante satisfatórios, demonstrando a eficiência desses materiais para esse tipo de contaminante em matrizes aquosas.

5.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO.

5.3.1 Estabilidade e Homogeneidade

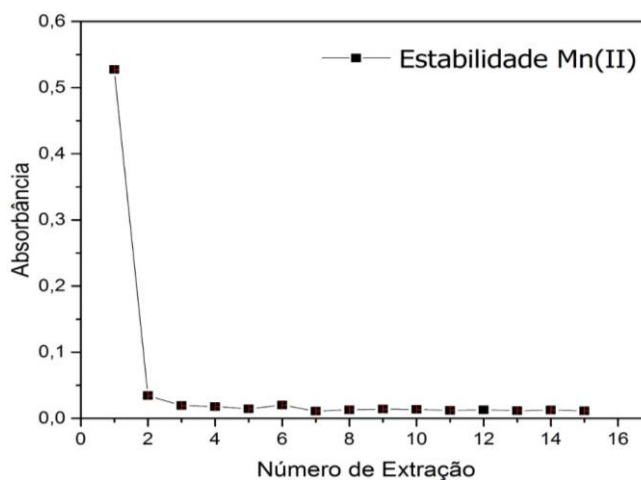
O teste de estabilidade consistiu em realizar sucessivas extrações utilizando a mesma ponteira, sendo possível observar os resultados obtidos através dos gráficos abaixo das Figuras 26 e 27.

Figura 26: Estabilidade da taboa frente a 15 extrações do íon Pb(II).



FONTE: Autora.

Figura 27: Estabilidade da taboa frente a 15 extrações do íon Mn(II).



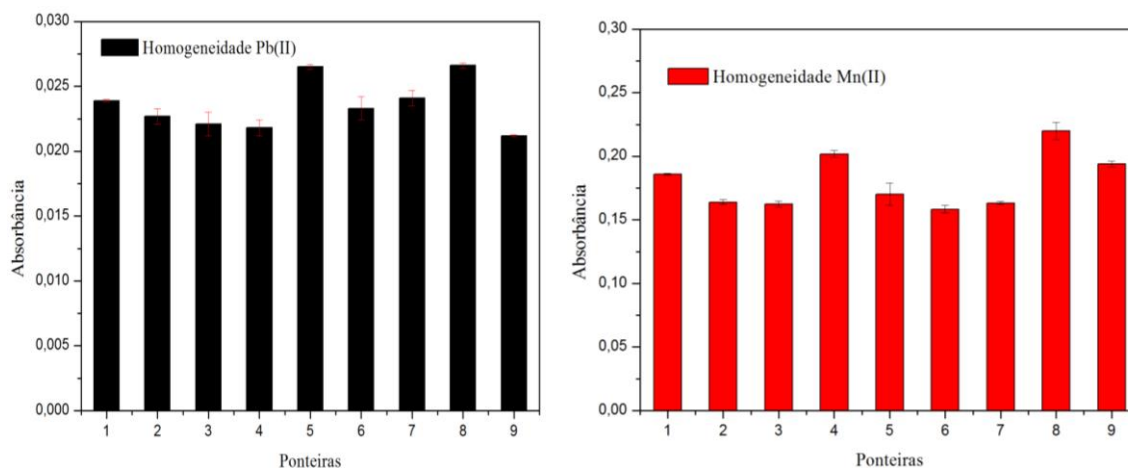
FONTE: Autora.

De acordo com os resultados obtidos, é visto que o sistema DPX adaptado utilizando a taboa como adsorvente não apresenta boa estabilidade frente a sucessivos ciclos de extração para os íons Pb(II) e Mn(II), não sendo possível a reutilização das ponteiras.

Para o teste de homogeneidade foram utilizadas 9 diferentes ponteiros contendo 30 mg de taboa cada uma, e submetidas ao processo de adsorção/dessorção,

Os resultados obtidos para os íons Pb(II) e Mn(II) são apresentados nos gráficos abaixo, da figura 28, em termos de sinal analítico.

Figura 28: Teste de Homogeneidade que avalia a precisão (repetibilidade) entre diferentes ponteiros para pré-concentração de Pb(II) e Mn(II).



FONTE: Autora.

A partir dos gráficos podem ser observadas diferenças mínimas para cada ponteira, indicando assim boa eficiência do método mesmo que se utilize diferentes ponteiros. Além disso, os valores de D.P.R. foram calculados para cada ensaio a partir da equação 18, e na tabela 18 é mostrado os resultados obtidos para os valores de D.P.R.

$$\text{D.P.R.} = \text{DP} / \text{Absorbância média determinada} \times 100\% \quad (18)$$

Onde D.P.R. é o desvio padrão relativo e DP o desvio padrão.

Tabela 18: Sinais analíticos obtidos através do teste de homogeneidade de Pb(II) e Mn(II).

| Ponteira | Médias Pb(II) | Médias Mn(II) |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 0,0239 | 0,1857 |
| 2 | 0,0227 | 0,1638 |
| 3 | 0,0221 | 0,1624 |
| 4 | 0,0218 | 0,2525 |
| 5 | 0,0265 | 0,1701 |
| 6 | 0,0233 | 0,1582 |
| 7 | 0,0241 | 0,1632 |
| 8 | 0,0266 | 0,2112 |
| 9 | 0,0212 | 0,1938 |
| Média total | 0,0236 ± 0,0019 | 0,1789 ± 0,0216 |
| DPR% | 8,20 | 10,98 |

FONTE: Autora.

Os critérios de aceitação para os valores de D.P.R., também chamado de coeficiente de variação (CV) são de 11% para analitos em concentração de 1,0 mg L⁻¹, de acordo com as recomendações do guia de validação do INMETRO DOQ-CGCRE-008. Sendo assim, os valores obtidos para o experimento de homogeneidade estão dentro da faixa aceitável, concluindo que o método é preciso em termos de repetibilidade (INMETRO, 2020).

5.3.2 Seletividade

O potencial de interferência dos íons Fe(II), Al(III), Ba(II), Zn(II), Cr(II), Co(II) e Cu(II) foi avaliado a fim de verificar o efeito dos mesmos na adsorção de Pb(II) e Mn(II). A competição dos íons com o possível interferente irá depender de aspectos como a concentração, afinidade à superfície do adsorvente e o seu número de sítios de adsorção disponíveis.

As espécies podem não interferir, interferir negativamente ou interferir positivamente no processo de adsorção dos íons Pb(II) ou Mn(II). Esse nível de interferência pode ser calculado a partir da Equação 19 que se segue:

$$FI=A'/A \quad (19)$$

Onde FI é o fator de interferência, A' o sinal analítico obtido na pré-concentração do íon na presença do possível íon interferente e A o sinal analítico obtido na pré-concentração do íon na ausência do possível íon interferente (OLIVEIRA, 2019)

Quando se tem FI=1,00 indica que a não interferência no processo de adsorção dos íons, se o valor de FI>1,10 indica uma interferência positiva, ocorrendo um aumento do sinal analítico e se o valor de FI<0,90 indica uma interferência negativa, ocorrendo um decréscimo no sinal analítico. O íon interferente é responsável pelo aumento ou decréscimo do sinal analítico (OLIVEIRA, 2019).

As tabelas 19 e 20 apresentam os valores obtidos para o FI na adsorção de Pb(II) e Mn(II), respectivamente, bem como as proporções analito/interferente utilizadas no experimento.

Tabela 19: Fator de Interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes na adsorção de Pb(II).

| Interferente | Proporção analito:interferente (mg L⁻¹) | FI |
|---------------------|---|-----------|
| Mn(II) | 1:1 | 0,91 |
| Mn(II) | 1:5 | 0,72 |
| Mn(II) | 5:1 | 1,08 |
| Fe(III) | 1:1 | 1,67 |
| Al(III) | 1:1 | 1,09 |
| Ba(II) | 1:1 | 0,14 |
| Zn(II) | 1:1 | 0,96 |
| Cr(III) | 1:1 | 0,91 |
| Co(II) | 1:1 | 0,99 |
| Cu(II) | 1:1 | 0,37 |

FONTE: Autora.

Tabela 20: Fator de Interferência obtido para avaliação da influência de possíveis íons interferentes na adsorção de Mn(II).

| Interferente | Proporção analito:interferente (mg L⁻¹) | FI |
|---------------------|---|-----------|
| Pb(II) | 1:1 | 0,96 |
| Pb(II) | 1:5 | 0,78 |
| Pb(II) | 5:1 | 1,06 |
| Fe(III) | 1:1 | 1,08 |
| Al(III) | 1:1 | 0,91 |
| Ba(II) | 1:1 | 0,99 |
| Zn(II) | 1:1 | 0,93 |
| Cr(III) | 1:1 | 1,02 |
| Co(II) | 1:1 | 1,10 |
| Cu(II) | 1:1 | 1,06 |

FONTE: Autora.

Ao se analisar os dados de FI obtidos para o íon Pb(II), é visto que o processo de adsorção do mesmo pode ser afetado pela presença de outros possíveis íons interferentes. O Mn(II), Ba(II) e Cu(II) podem interferir de forma negativa, contribuindo para um decréscimo no sinal analítico; e o íon Fe(III), em mesma proporção, interferir de forma positiva, ocorrendo um aumento no sinal analítico.

Na análise dos dados de FI obtido para o íon Mn(II) somente se observa interferência quando se utiliza o íon Pb(II) em proporção 5 vezes maior, sendo uma interferência negativa, contribuindo para o decréscimo do sinal analítico.

A interferência dos íons está diretamente relacionada a fatores como massa molecular, eletronegatividade e tamanho de raio iônico. Esse processo pode ocorrer tanto na fase sólida do adsorvente, quanto na etapa de atomização da chama. Onde, nesse caso um elemento mais facilmente ionizável poderá alterar a extensão da ionização de um elemento menos ionizável. Esses elementos facilmente ionizáveis, quando ionizados na chama, produzem elétrons que deslocam o equilíbrio de ionização do analito, favorecendo a formação de átomos neutros (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Mesmo que se tenha uma interferência nos processos de adsorção dos íons Pb(II) e Mn(II), não se torna um problema no desenvolvimento do trabalho, visto

que a concentração testada é maior do que as esperadas de serem encontradas nas amostras em que será aplicado o método.

5.3.3 Faixa Linear de Trabalho, Sensibilidade, Precisão, L.D, L.Q. e FPC.

Como observado anteriormente, não se tem interferência na determinação dos íons Pb(II) e Mn(II) quando estes estão em uma solução multielementar, assim, as figuras de mérito foram determinadas para ambos os íons em solução binária.

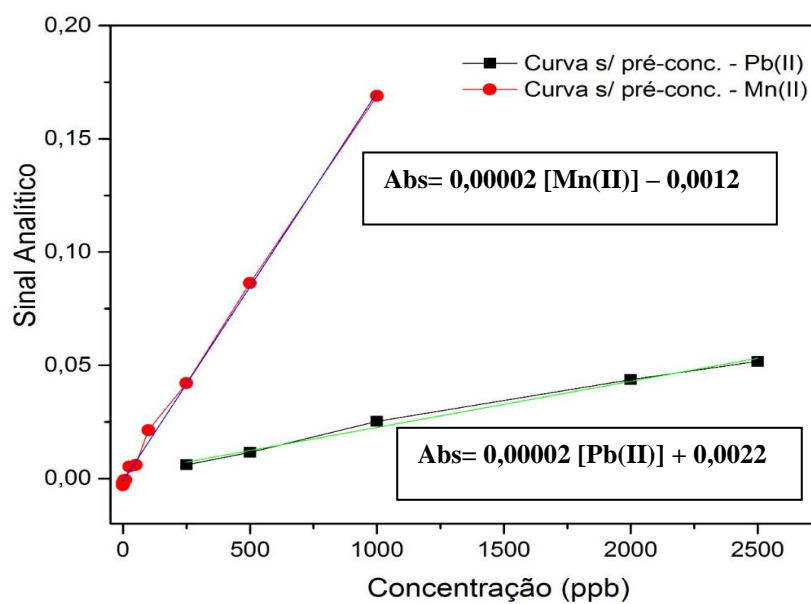
A faixa linear de trabalho é determinada a partir de uma curva analítica onde os dados são submetidos à regressão linear, a qual permite uma estimativa de sua qualidade quando o valor de R^2 se aproxima de 1. A ANVISA recomenda valores de R^2 superiores a 0,99 (ANVISA, 2017; PAGAN et al, 2019).

O L.D. indica o menor valor de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Já o L.Q. indica o menor valor de uma substância que pode ser quantificada para o método avaliado. Esses valores são comumente obtidos a partir da curva analítica (PAGAN et al, 2019).

A precisão é avaliada a partir de 10 análises consecutivas das soluções de cada íon, em mesma concentração, obtendo-se valores de D.P.R. no qual tem-se que para métodos de análises de traços ou impurezas o valor é considerado bom ou o método é considerado preciso quando se está abaixo de 20% (MARTINIANO, 2009).

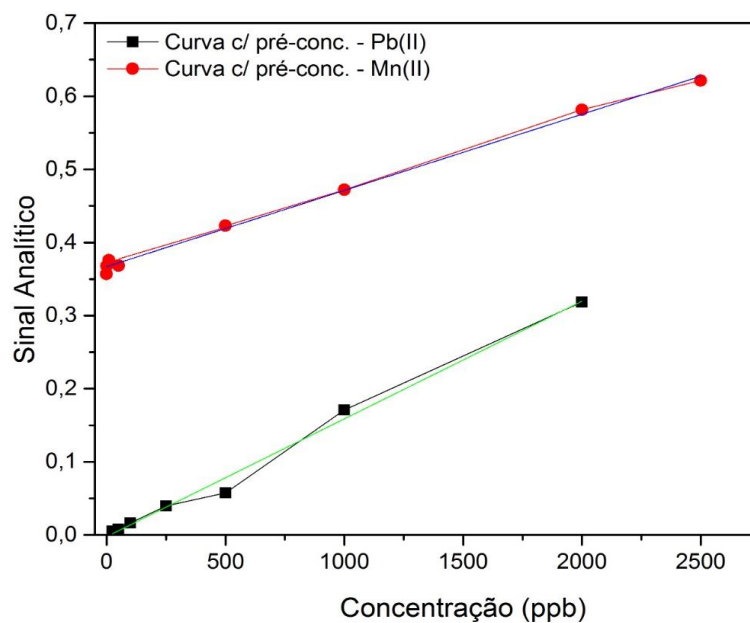
As figuras 29 e 30 mostram as curvas analíticas obtidas para os íons sem e com a etapa de pré-concentração, respectivamente.

Figura 29: Curvas de calibração de Pb(II) e Mn(II) sem etapa de pré concentração.



FONTE: Autora.

Figura 30: : Curvas de calibração de Pb(II) e Mn(II) com a etapa de pré concentração.



FONTE: Autora.

Na tabela 21 são encontrados os valores obtidos para as figuras de mérito de cada íon.

Tabela 21: Parâmetros analíticos obtidos para extração dos íons Pb(II) e Mn(II).

| Figuras de Mérito | Valores para Pb(II) | Valores para Mn(II) |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| Faixa linear de Trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 58,37 a 2000 | 116,74 a 2500 |
| Equação da Reta | Abs= 0,0002 [Pb(II)] – 0,0023 | Abs= 0,0001 [Mn(II)] – 0,3657 |
| Sensibilidade | 0,0002 | 0,0001 |
| L.D. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 17,51 | 35,02 |
| L.Q. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 58,37 | 116,74 |
| F_{PC} | 10 | 2 |
| D.P.R. (%) | 0,0003 | 0,0176 |
| Coefficiente de determinação (R²) | 0,9927 | 0,9964 |
| Frequência Analítica | 451,8 segundos \pm 20,64 | |

FONTE: Autora.

As equações das retas, mostradas na tabela 20 permitem, mediante leituras sucessivas do branco calcular os limites de detecção e quantificação, sendo obtidos valores de 17,51 e 35,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ para limites de detecção de Pb(II) e Mn(II), respectivamente, e 58,37 e 116,74 $\mu\text{g L}^{-1}$ para limites de quantificação de Pb(II) e Mn(II), respectivamente.

Os valores de limite de detecção foram comparados com outras metodologias desenvolvidas para extração e pré-concentração de íons metálicos utilizando adsorventes naturais, com o uso do FAAS para detecção, sendo apresentados na Tabela 22 abaixo.

Tabela 22: Comparação dos valores obtidos para Limites de Detecção para adsorção de íons metálicos utilizando FAAS como detecção.

| Analito | Adsorvente | Método | Limite de detecção (μL^{-1}) | Referência |
|--------------------|-------------------------------------|---------------|---|--|
| Pb(II) | Moringa <i>oleífera</i> | SPE | 1,66 | OLIVEIRA et al, 2017. |
| Cr(III) | <i>Luffa cylindrica</i> | SPE | 19,2 | SOUSA NETO et al, 2019. |
| Cr(III) | Película prateada de café | DPX | 6,20 | SILVA, W. R., 2019. |
| Cd(II) | Casca de café | SPE | 7,86 | SOARES, 2017. |
| Pb(II) e Mn(II) | Sorgo quimicamente modificado | SPE | 1,21 e 0,33 | UÇAR; BAKIRCIOGLU; KURTULUS, 2014. |
| Pb(II) e Mn(II) | Taboa | DPX | 17,51 e 35,02 | Este trabalho. |

FONTE: Autora.

Pode ser observado um valor maior para o limite de detecção quando o método desenvolvido é comparado com outros métodos, porém esses valores obtidos ainda estão abaixo do limite de detecção do equipamento, se tornando necessária a utilização desse método de pré-concentração para os íons Pb(II) e Mn(II), além disso, o método é capaz de quantificar os analitos dentro das especificações do CONAMA.

A precisão do método foi avaliada através de 10 medidas da solução multielementar de Pb(II) e Mn(II) após a extração, na concentração de $500\ \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo-se um valor de D.P.R. % de 0,0003 e 0,0176% para Pb(II) e Mn(II), respectivamente, o que indica uma excelente repetibilidade dos dados.

Os valores obtidos de F_{PC} para os íons Pb(II) e Mn(II) foram de 10 e 2, respectivamente, este parâmetro é de grande importância na avaliação de um método de pré-concentração, porém um alto valor não necessariamente está associado a uma alta eficiência do processo de pré-concentração (OLIVEIRA, 2019).

5.3.4 Testes de Precisão

Os ensaios de repetibilidade e precisão intermediária (ou reprodutibilidade) foram determinados para os dois íons, em nove amostras da mesma concentração, executados no mesmo dia (intra-corrída) e em três dias consecutivos (inter-corrída) para cada íon. Os resultados foram expressos como D.P.R.(%), sendo obtidos valores para o íon Mn(II) de 7,00 e 9,88% para desvio intra-corrída e inter-corrída, respectivamente, e para o íon Pb(II) valores de 0,31 e 0,25% para desvio intra-corrída e inter-corrída, respectivamente.

Os valores obtidos indicam boa precisão do método em termos de repetibilidade e reprodutibilidade, uma vez que os mesmos estão abaixo de 11% de acordo com as recomendações do INMETRO DOQ-CGCRE-008 para analitos na concentração de 1,0 mg L⁻¹ (INMETRO, 2020).

5.3.5 Testes de Exatidão

A exatidão de um método representa a concordância entre resultados encontrados em um determinado ensaio em relação a um valor aceito como verdadeiro (RIBANI, 2004).

O método proposto foi avaliado em termos de exatidão a partir do método de adição padrão, onde as duas amostras de água de rio próximo a mina foram fortificadas com soluções de Pb(II) e Mn(II) em concentrações conhecidas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23 e 24, onde foram calculadas as % recuperação através da equação 20.

$$\% \text{ Recuperação} = \text{Concentração média experimental} / \text{concentração teórica} \times 100 \quad (20)$$

Tabela 23: Teste de recuperação para Pb(II) em amostras de água.

| Amostra | Pb(II) $\mu\text{g L}^{-1}$ | | % Recuperação |
|---------|-----------------------------|------------|---------------|
| | Adicionado | Encontrado | |
| 1 | 250 | 208,33 | 83,33% |
| 1 | 500 | 581,75 | 116,35% |
| 2 | 100 | 107,00 | 107,00% |
| 2 | 250 | 293,33 | 117,33% |

FONTE: Autora.

Tabela 24: Teste de recuperação para Mn(II) em amostras de água.

| Amostra | Mn(II) $\mu\text{g L}^{-1}$ | | % Recuperação |
|---------|-----------------------------|------------|---------------|
| | Adicionado | Encontrado | |
| 1 | 250 | 237,67 | 95,07 % |
| 1 | 500 | 512,67 | 102,53% |
| 2 | 100 | 119,95 | 119,95% |
| 2 | 250 | 291,08 | 116,43% |

FONTE: Autora.

Os resultados obtidos mostram que a recuperação dos íons Pb(II) e Mn(II) estão dentro da faixa aceitável, sendo esta de 80 a 120% (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987).

A exatidão do método proposto também foi avaliada através do uso de padrões certificados de amostras de água APS-1071 e APS-1075 (Alpha Resources 3090 Johnson RD, Stevensville, USA). Os resultados estão apresentados na tabela 25.

Tabela 25: Avaliação da exatidão do método empregando material de referência certificado de água.

| Amostra | Método Proposto | Valor Certificado |
|----------------|--|--|
| APS-1071 | 97,75 ± 0,0007 mg L ⁻¹ de Pb(II) | 100,0 ± 0,5 mg L ⁻¹ de Pb(II) |
| APS-1075 | 40,06 ± 0,0146 mg L ⁻¹ de Mn(II) | 40,0 ± 0,5 mg L ⁻¹ de Mn(II) |

FONTE: Autora.

Os valores encontrados para a análise dos materiais de referência certificados apresentam uma alta confiabilidade do método proposto, visto que eles apresentam valores obtidos coerentes com os valores de referência.

6 CONCLUSÃO

O método de extração desenvolvido apresentou boa eficiência na extração dos íons Pb(II) e Mn(II) utilizando a taboa como adsorvente, podendo ser aplicado em amostras aquosas próximas à mineradoras, devido aos bons resultados obtidos para a recuperação.

Esse método é adequado, apresentando resultados para a validação analítica dentro dos padrões estabelecidos. Apresenta ampla faixa de linearidade e valores de LD, LQ e R^2 adequados. Além disso, o método é de baixo custo, alta simplicidade, baixo consumo de reagentes, rápido e eficiente.

7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Disponível em: <
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401> Acesso em 24-09-2020.

AL-BALDAWI, I, A. Removal of 1,2-Dichloroethane from real industrial wastewater using a sub-surface batch system with *Typha angustifolia* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.147, p. 260-265, 2018.

ALMEIDA, F. G. Avaliação do desempenho adsorptivo do copolímero poli (VINILPIRIDINA-CO-PROTOPORFIRINA) para pré concentração de Co^{2+} empregando sistema de análise por injeção em fluxo. 2019. 127f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ALONSO, J. C; BAUTISTA, M. T. M. Relación estructura-propiedades de polímeros. **Educación Química**, v. 21, n. 4, p. 291-299, 2010.

ALVES, V. N.; BORGES, S. S. O.; NETO, W. B.; COELHO, N. M. M. Determination of low levels of lead in beer using solid-phase extraction and detection by flame atomic absorption spectrometry. **Hindawi**, p.1-6, 2011.

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

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

ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; REZENDE, H. C.; COELHO, N. M. M. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver

using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, 77, p. 82-85, 2010.

BANSAL, SHEEL; LISHAWA, S. C.; NEWMAN, S.; TANGEN, B. A.; WILCOX, D.; ALBERT, D.; ANTEAU, M. J.; CHIMNEY, M. J.; CRESSEY, R. L.; DEKEYSER, E.; ELGERSMA, K. J.; FINKELSTEIN, S. A.; FREELAND, J.; GROSSHANS, R.; KLUG, P. E.; LARKIN, D. J.; LAWRENCE, B. A.; LINZ, G.; MARBURGER, J.; NOE, G.; OTTO, C.; REO, N.; RICHARDS, J.; RICHARDSON, C.; RODGERS, L.; SCHRANK, A. J.; SVEDARSKY, D.; TRAVIS, S.; TUCHMAN, N.; MYERS, L. W. Typha (cattail) invasion in North American Wetlands: biology, regional problems, impacts, ecosystem services and management. **Wetlands**, 39, p. 645-684, 2019.

BARTMEYER, B. C.; OLIVEIRA, L. H. S.; COELHO, L. H. G. Comparação da retenção de cádmio e chumbo nos tecidos vegetais das macrófitas aquáticas aguapé (*eichhornia* sp.) e taboa (*typha* sp.) por bioissorção e fitorremediação. **Holos Environment**, v. 19, n. 1, p. 145-159, 2019.

BONANNO, G.; CIRELLI, G. L. Comparative analysis of element concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha domingensis*, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 143, p.92-101, 2017.

BORDIN, D. C. M.; ALVES, M. N. R.; CABRICES, O. G.; CAMPOS, E. G.; MARTINIS, B.S. A rapid assay for the simultaneous determination of nicotine, cocaine and metabolites in meconium using disposable pipette extraction and gas chromatography – mass spectrometry (GC –MS). **Journal of Analytical Toxicology**, 38, p. 31-38, 2013.

BORDIN, D. C.; ALVES, M. N. R.; CAMPOS, E. G.; MARTINIS, B. S. Disposable pipette tips extraction: fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 6, p. 1168-1172, 2016.

CAPITANI, E. M. Metabolismo e toxicidade do chumbo na criança e no adulto. **Revista Medicina (Ribeirão Preto)**, v.42, n.3, p. 278-286, 2009.

CARMO, S. N. Extração seletiva de Mn(II) utilizando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente. 2014. 46f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

CARMO, S. N.; NETO, J. A. S.; ALVES, V. N.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M. Selective extraction of manganese using *Moringa oleífera* seeds as bioadsorbent. **Brazilian Journal Analytical Chemistry**, p. 1-11, 2019.

CARASEK, E.; MERIB, J. Membrane-based microextraction techniques analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 880, p. 8-25, 2015.

CHAVES, A. R.; MOURA, B. H. F.; CARIS, J. A.; RABELO, D.; QUEIROZ, M. E. C. The development of a new disposable pipette extraction phase based on polyaniline composites for the determination of levels of antidepressants in plasma samples. **Journal of Chromatography**, 1399, p. 1-7, 2015.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357**, de 17 de março de 2005 alterada pela **Resolução 430**, de 2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 25-09-2020.

CORAZZA, G.; MERIB, J.; MAGOSSO, H. A.; BITTENCOURT, O. R.; CARASEK, E. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography**, v. 1513, p. 42-50, 2017.

COSTA, E. C. T. A. Desenvolvimento de metodologia de extração e pré-concentração utilizando sistema microemulsionado para determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Tl em águas naturais e produzidas por HR-CS AAS. 2013. 94f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DUARTE NETO, J. F.; PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. **Cerâmica**, v. 64, p. 598-607, 2018.

DUARTE, S. A. M. Determinação de iodo e metais pesados em águas naturais. 2011. 98f. Dissertação (Mestrado). Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.

ERIS, S.; AZIZIAN, S. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 523-527, 2017.

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

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **Revista Eixo**, v. 2, n. 1, p. 39-52, 2013.

GONÇALVES JR, A. C.; RUBIO, F.; MENEGHEL, A. P.; COELHO, G. F.; DRAGUNSKI, D. C.; STREY, L. The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 306-311, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7a edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HASHEMI, B.; ZOHRABI, P.; SHAMSIPUR, M. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. **Talanta**, 187, p. 337 – 347, 2018.

HINZ, J. S. Determinação de Cd em amostras de água e efluentes utilizando biossorventes com extração em ponteiros descartáveis por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite. 2017. 38f. Relatório. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

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

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Junho/2020. Disponível em inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=calibEnsaio> Acesso em 02-12-2020.

JARDIM, I. C. S. F.; Extração em fase sólida: Fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n.1, p. 13-25, 2010.

MAFRA, G.; SPUDEIT, D.; BROGNOLI, L.; MERIB, J.; CARASEK, E. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. **Journal of Chromatography B**, v. 1102-1103, p. 159-166, 2018.

MAGALHÃES, G. G.; CRUZ, I. F.; ZEILHOFER, P.; DORES, E. F. G. C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. **Revista Ambiente Água**, v. 11, n. 4, p. 833-850, 2016.

MELO, D. Q. Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos: Estudos de batelada e coluna utilizando planejamento experimental. 2015. 171f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará. 2015.

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. 2016. 120f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2018.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717 -1722, 2009.

MOREIRA, T. M. Avaliação da viabilidade de biossorventes alternativos na recuperação de corpos hídricos contaminados por derramamento de derivados do petróleo. 2018. 109f. Dissertação (Mestrado), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

MORÉS, L.; SILVA, A. C.; MERIB, J.; DIAS, A. N.; CARASEK, E. A natural and renewable biosorbent phase as a low-cost approach in disposable pipette extraction technique for the determination of emerging contaminants in lake water samples. **Journal of Separation Science**, v. 42, p. 1404-1411, 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Edições UFC, 2014.

OLIVEIRA, J. A. N. Micro extração em fase sólida dispersiva utilizando hematita como adsorvente para determinação de cromo em etanol combustível. 2019. 89f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, 2019.

OLIVEIRA, J. A. N.; SIQUEIRA, L. M. C.; NETO, J. A. S.; COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N. Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using *Moringa oleifera* husks as a biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 327-332, 2017.

OLIVEIRA, L. H. S.; MOREIRA, R. F. Uso de biomassa seca de Aguapé (*Eichornia crassipes*) visando a remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Revista Hipótese**, v. 5, n. 1, p. 199 – 214, 2019.

PASTA, P. C. Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes biossorventes. 2019. 141f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista “ Julio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2019.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução de Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 692 p.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **Holos**, v. 8, p. 3-18, 2018.

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M. E. C. Extração em ponteiras descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, 7(2), p. 101-108, 2015.

RABELO, J. Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas Cd(II), Cu(II), Cr(III) e Zn(II) em meio aquoso. 2018. 105f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

RAMOS, T. D. Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ. 2013. 90f. Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro, 2013.

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**, v. 21, n. 5, p. 771-780, 2004.

SALES, C. S.; FERNANDES, A. S.; ARAÚJO, C. S. T. Caracterização e uso das cascas do baru (*Dipteryx alata*) na avaliação de íons Cr(III) em águas. **Revista Anápolis Digital**, v. 11, n. 2, p. 1-13, 2020.

SANTOS, M. C. Estudo da taboa (*typha domingensis*) como biossorvente de íons metálicos chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}). 2015. 121f. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

SEEGER, T. S.; VECCHIA, P. D.; MACHADO, E. Q.; REINKE, K.; MESKO, M.F.; DUARTE, F. A. Feasibility of DLLME for the extraction and preconcentration of As

and Cd in sugar for further determination by ICP-MS. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, n. 00, p, 1-7, 2017.

SEMEDO, M. F. F. R. Importância médico-legal dos metais essenciais cobre e zinco. 2014. 86f. Dissertação (Mestrado), Porto, 2014.

SILVA JUNIOR, A. C.; SIQUEIRA, A. G.; SILVA, C. A. S.; OLIVEIRA, J. A. N.; COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N. Biosorbents in the Metallic Ions Determination. In: IntechOpen, p. 281-300, 2018.

SILVA, T. F. Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas da taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol em água contaminada. 2019. 104f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

SILVA, W. R. Desenvolvimento de procedimento analítico de pré-concentração de Cr(III) em fase sólida empregando ponteiras descartáveis em matrizes aquosas. 2019. 86f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490-500, 2017.

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. 2017. 91f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, E. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8. Ed norte-americana: Thomson, 2006.

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

SOUSA, P. A. R. Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela casca de banana e folhas da *Typha angustifolia* L. 2015. 97f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; JADO, B. M.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; NUNES, A. M. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 209-213, 2015.

SOUSA NETO, J. A.; OLIVEIRA, J. A. N.; SIQUEIRA, L. M. C.; ALVES, V. N. Selective extraction and determination of chromium concentration using *Luffa cylindrica* fibers as sorbent and detection by FAAS. **Journal of Chemistry**, p 1-6, 2019.

TAVARES, L. S. Padronização e validação analítica dos métodos DPX-RAM/LC-MS e MIP-PSI-MS para análise de cocaína em fluido oral. 2017. 73f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

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

UÇAR, G.; BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B. Determination of metal ions in water and tea samples by Flame-AAS after preconcentration using sorghum in nature form and chemically activated. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 69, n. 5, p. 420-425, 2014.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 322, p. 47 – 53, 2008.

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