



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Extração seletiva de Mn(II) utilizando sementes de
***Moringa oleífera* como bioadsorvente**

Mestranda: Sângela Nascimento do Carmo

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia
2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Extração seletiva de Mn(II) utilizando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente

Mestranda: Sângela Nascimento do Carmo

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Área de concentração: Química Analítica

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Uberlândia

2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 198/PPQUI.

DATA: 29/7/2014

DISCENTE: Sângela Nascimento do Carmo

MATRÍCULA: 11222QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Extração seletiva de Mn(II) utilizando sementes de Moringa oleifera como bioadsorvente.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Metodologia analítica para remoção de contaminantes inorgânicos em águas.

Às nove horas e trinta minutos do dia vinte e nove de julho do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Silvia de Sousa Freitas, da Universidade Federal de Goiás, Sebastião de Paula Eiras e Nívia Maria Melo Coelho, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12h horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Silvia de Sousa Freitas

Profª Dra. Silvia de Sousa Freitas
UFG

Sebastião de Paula Eiras
Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
IQUFU

Nívia Maria Melo Coelho
Orientador(a): Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

“Não há acaso, sina, destino, que possa limitar, impedir ou controlar a firme resolução de uma
alma determinada”
(Ella Wheller Wilcox)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Valdir e Zélia por acreditarem no meu potencial e confiarem incondicionalmente em mim, sem eles nada disso seria possível. Amo vocês mais que tudo.

À minha irmã Mariana, cúmplice e amiga, por sempre estar do meu lado, seja nas alegrias ou tristezas.

Aos meus avós, Mariana e José, que são pra mim exemplo de amor, respeito, humildade, companheirismo, luta e fé.

Aos familiares que torceram por mim e pelo meu sucesso.

À minha orientadora, Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, pela amizade, confiança e ajuda.

À Vanessa Nunes Alves, sempre muito prestativa e ajudando no necessário. Muito obrigada.

Aos companheiros de laboratório de Espectroscopia Aplicada da UFU pela amizade, ajuda, companheirismo e pelos momentos de descontração.

A todos os meus amigos, que mesmo na minha ausência, se fizeram presentes, mantendo e afirmando nossos laços de amizade

Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho, pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química-UFU.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho. Muito obrigada.

RESUMO

Nesse estudo é apresentado o desenvolvimento de um método utilizando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente na retenção seletiva de Mn(II). Foram estudadas as variáveis pH, granulometria, massa e tempo de agitação sendo o pH a variável determinante para o processo de separação. Posteriormente, foram construídas isotermas de adsorção, com o objetivo de avaliar a capacidade adsortiva do material bem como as características do processo de adsorção. Os resultados obtidos foram: pH 3,0, granulometria $\leq 180 \mu\text{m}$, massa do adsorvente 1,0 g e tempo de contato de 15 minutos. Os dados da remoção de Mn(II) se ajustaram ao modelo de Langmuir, obtendo-se q_{max} (mg g^{-1}) de 10,35. Técnicas de caracterização incluindo espectrometria de infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e teoria de adsorção multielementar foram utilizadas na avaliação físico-química das sementes de *Moringa oleífera*. O método foi aplicado para extração seletiva de manganês inorgânico em amostras de água e a exatidão do método avaliada a partir da análise de material de referência (material certificado de referência para água de bebidas, APS 1075). Os valores encontrados apresentaram elevada concordância com os valores certificados, evidenciando a eficiência do método proposto.

Palavras chave: Extração seletiva, manganês, *Moringa Oleífera*.

ABSTRACT

In this study, a method using *Moringa oleifera* seeds as bioadsorbents for selective retention of Mn(II) was developed. The variables studied were pH, particle size, mass and contact time, being the pH the most important variable in the separation process. After, adsorption isotherms were constructed in order to evaluate the adsorptive capacity of the material and the characteristics of the adsorption process. The results were: pH 3,0, particle size $\leq 180\ \mu\text{m}$, adsorbent mass equal to 1.0 g and time of contact 15 minutes. Data of Mn(II) removal were adjusted to Langmuir model, obtaining q_{max} (mg g^{-1}) of 10.35. Characterization techniques such as infrared spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy and theory adsorption multielement were used in physic chemical evaluation of *Moringa oleifera* seeds. The method was applied to the selective extraction of manganese in water samples and the accuracy of the method was evaluated using reference material (drinking water reference certified material, APS 1075). The values obtained showed high agreement with the certified values, demonstrating the efficiency of the proposed method.

Keywords: Selective extraction, manganese, *Moringa Oleifera*.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1.0. INTRODUÇÃO	1
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Manganês.....	2
2.2. Adsorção.....	4
2.2.1. Adsorção Física ou Fisissorção.....	5
2.2.2. Adsorção Química.....	5
2.3. Isotermas de Adsorção	6
2.3.1. Isoterma de Langmuir.....	7
2.3.2. Isoterma de Freundlich	9
2.4. Adsorventes	10
2.5. Tipos de Adsorventes	10
2.6. <i>Moringa Oleifera</i>	12
3.0. OBJETIVOS.....	15
4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	16
4.1. Padrões, reagentes e amostras.....	16
4.2. Instrumentação.....	16
4.3. Metodologia Analítica.....	17
4.3.1. Caracterização das sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	17
4.3.1.1. Determinação do Ponto de Carga Zero.....	17
4.3.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	17
4.3.1.3. Análise Termogravimétrica	18
4.3.1.4. MEV	18
4.3.1.5. BET	18

4.3.2. Quantificação do Manganês.....	18
4.3.3. Otimização das condições para separação das espécies de Manganês.....	19
4.3.3.1. Estudo da variação do pH.....	19
4.3.3.2. Avaliação dos fatores que afetam adsorção de Manganês.....	19
4.3.4. Isotermas de Adsorção	19
4.3.5. Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção.....	20
4.3.6. Testes de exatidão	20
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1. Caracterização das sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	21
5.1.1. Determinação do Ponto de Carga Zero	21
5.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	22
5.1.3.. Análise Termogravimétrica	24
5.1.4. MEV	25
5.1.5. BET	26
5.2. Otimização das condições para separação das espécies de Manganês.....	27
5.2.1. Estudo da variação do pH.....	27
5.3. Avaliação dos fatores que afetam adsorção de Manganês	30
5.3.1. Efeito da variação do tamanho da partícula.....	30
5.3.2. Efeito da variação da massa do adsorvente	31
5.3.3. Efeito da variação do tempo de adsorção	32
5.4. Isotermas de Adsorção	32
5.5. Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção.....	36
5.6. Testes de exatidão	38
6.0. CONCLUSÕES	39
8.0. REFERÊNCIAS BIBLIORÁFICAS	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- b** – Constante da equação de Langmuir
- CMA** – Capacidade máxima de adsorção
- ETAAS** – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
- EDX** – Energia Dispersiva de Raios-X
- FAAS** – Flame Atomic Absorption Spectrometry
- FI** – Fator de interferência
- GFAAS** – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
- HGAAS** – Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry
- IMnI** – International Manganese Institute
- Kf** - Constante da equação de Freundlich (L mg^{-1})
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PCZ** – Ponto de Carga Zero
- Qmáx** – Constante da equação de Langmuir (mg g^{-1})

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de valores de RL para o comportamento de processos de adsorção	8
Tabela 2: Classificação da adsorção (Kf).....	9
Tabela 3: Adsorventes sintéticos disponíveis comercialmente e suas aplicações	10
Tabela 4: Trabalhos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia aplicada- IQUFU utilizando sementes de moringa e seus derivados	15
Tabela 5: Condições do FAAS durante as leituras das amostras	18
Tabela 6: Principais grupos funcionais presentes nas sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	23
Tabela 7: Parâmetros de linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de Mn(II) pelas sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	34
Tabela 8: Fatores de interferência dos íons concomitantes na remoção de Mn(II) quando se utiliza a semente de <i>Moringa Oleifera</i> como adsorvente.....	37
Tabela 9: Estudos de recuperação de manganês em amostras de águas	39
Tabela 10: Análise de manganês em material de referência.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das isotermas de adsorção.....	6
Figura 2: Sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	14
Figura 3: PCZ das sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	22
Figura 4: Espectros de Infravermelho Médio obtidos para as sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	23
Figura 5: Termogramas das sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	25
Figura 6: Microscopia Eletrônica de Varredura das sementes de <i>Moringa Oleifera</i> , com ampliação de 500 vezes.....	26
Figura 7: Diagrama de concentração log Mn(II) em função do pH	27
Figura 8: Diagrama de especiação do Mn(VII) em função do pH	28
Figura 9: Efeito do pH da adsorção de Mn(II) e Mn(VII)	29
Figura 10: Efeito da variação do tamanho da partícula	30
Figura 11: Efeito da variação da massa do adsorvente	31
Figura 12: Efeito da variação do tempo de adsorção.....	33
Figura 13: Isotermas de adsorção de íons Mn(II) em sementes de <i>Moringa Oleifera</i>	34
Figura 14: Linearização das isotermas de adsorção de Mn(II) aplicadas ao modelo de Langmuir	35
Figura 15: Linearização das isotermas de adsorção de Mn(II) aplicadas ao modelo de Freundlich.....	35

1.0. INTRODUÇÃO

O Manganês é essencial para seres humanos e animais e desempenha um papel importante no funcionamento do sistema nervoso, na mineralização dos ossos, no metabolismo e regulamento energético e de proteínas, na proteção celular contra espécies reativas de oxigênio, e na formação de glicosaminoglicanos (substâncias que atuam na formação, manutenção e reparação de tecidos estruturais) (Santamaria, 2008).

Embora o manganês tenha uma toxicidade relativamente baixa, em overdose crônica ou prolongada exposição ocupacional, pode causar graves perturbações do sistema nervoso central. Diversas doenças neurodegenerativas e desordens neuropsiquiátricas estão associadas à ocorrência excessiva de Mn, tais como a demência, doença de Alzheimer, esquizofrenia, esclerose lateral amiotrófica e autismo (Herbert *et al.*, 2006)

O conhecimento toxicológico das espécies químicas presentes no meio ambiente é necessário, pois é importante compreendê-las e determiná-las no âmbito da sua toxicidade, sua existência, sua ocorrência, seus comportamentos, mecanismos de ação, etc. (Fukushima e Azevedo, 2008).

Frequentemente, a falta de informação das diferentes formas químicas nas quais os elementos são encontrados na natureza é uma das principais limitações para a compreensão do ciclo biogeoquímico dos elementos e sua atuação nos sistemas biológicos (Adams, 2004).

O manganês ocorre em 11 estados de oxidação, do -3 ao +7, onde o Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+6} e o Mn^{+7} são os mais comuns (Cornelis e Nordberg, 2007). Tem sido sugerido que o Mn catiônico é mais tóxico que o Mn aniônico, e a ordem de toxicidade dos compostos de Mn segue $MnCl_2 > KMnO_4 > MnO_2$ (Saric *et.al*, 2009).

Em virtude da diferença de toxicidade de suas espécies, torna-se imprescindível o estabelecimento de métodos analíticos direcionados para a remoção e quantificação das diferentes espécies, principalmente do Mn(II), que é a espécie mais tóxica, em efluentes aquosos ou sólidos.

A extração em fase sólida (SPE) é uma proposta para análise de especiação sendo a escolha do adsorvente dependente de sua capacidade de adsorção frente às espécies escolhidas. Na maioria dos procedimentos de extração em fase sólida, os elementos de interesse são extraídos por adsorção e eluídos com uma pequena quantidade de eluente, podendo ser detectados diretamente no eluente (Emteborg *et al.*, 1995), em outros

procedimentos a etapa da eluição pode ser suprimida, uma vez que apenas uma das espécies químicas será retida pelo adsorvente, deixando as demais livres em solução para serem determinadas (Camel *et al.*, 2003).

Vários tipos de adsorventes sintéticos têm sido reportados em procedimentos de extração de cátions e ânions, entretanto o uso de materiais chamados de adsorventes naturais tem se destacado. Esses materiais têm sido recentemente empregados com sucesso em processos de adsorção de íons metálicos.

Nesse contexto, devido à possibilidade do uso de adsorventes no desenvolvimento de métodos de especiação, aliado aos excelentes resultados apresentados pelo uso das sementes de *Moringa oleífera* em procedimentos de extração em fase sólida para determinação de diferentes metais em diversos tipos de amostras (Araújo *et al.*, 2010; Alves *et al.*, 2010; Alves *et al.* 2011, Do Carmo *et al.*, 2013), ela se destaca como um adsorvente natural de baixo custo e fácil obtenção, com potencial para ser aplicado a procedimentos de extração seletiva de íons metálicos.

A *Moringa oleífera*, espécie mais divulgada da família das *Moringaceae*, é uma planta originária da Índia que já se espalhou por todo o mundo. No Sudão e em outros países da África, as sementes quebradas (pisadas) de *Moringa oleífera* são tradicionalmente utilizadas na clarificação de águas turvas (Kerr, 1999). A eficiência desse processo vem sendo confirmada em laboratório e em projetos de abastecimento de água para casas isoladas da zona rural no Brasil e no mundo. (Alves *et al.*, 2011)

O presente trabalho está alicerçado no estudo do uso das sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente em métodos de extração em fase sólida para extração seletiva de Mn(II) em amostras de interesse ambiental contribuindo para o desenvolvimento de uma metodologia de baixo custo e fácil aplicação relacionada à química limpa.

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Manganês

O manganês é o décimo elemento em ordem de abundância (1000 mg kg^{-1}) na crosta terrestre, pertence ao grupo VIIB da tabela periódica e ocorre em 11 estados de oxidação, onde o Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+6} e o Mn^{+7} são os mais comuns (Cornelis e Nordberg, 2007).

O Mn é usado principalmente em processos metalúrgicos; aproximadamente 90% do metal são usados na manufatura de aço como um aditivo de desoxidação e dessulfurização e como componente de ligas metálicas (Cornelis e Nordberg, 2007). Outros usos do Mn incluem: manufatura de baterias de pilha seca, produção de permanganato de potássio e de outros produtos químicos de Mn, oxidante na produção de hidroquinona, manufatura do vidro, descolorimento de material têxtil, revestimento para eletrodos oxidantes de soldas, fósforos e fogos de artifício, curtimento do couro e agente de contraste em exames de imagem por ressonância magnética.

Segundo o International Manganese Institute (IMnI), o manganês é um oligo-elemento e tem um rol essencial na saúde humana. O Mn desempenha um papel importante no funcionamento do sistema nervoso, na mineralização dos ossos, no metabolismo e regulamento energético e de proteínas, na proteção celular contra espécies reativas de oxigênio, e na formação de glicosaminoglicanos (substâncias que atuam na formação, manutenção e reparação de tecidos estruturais) (Santamaria, 2008). É necessário um consumo entre 1 a 5 mg por dia, quantidade que se consegue através dos alimentos.

O Mn é um componente natural da maioria dos alimentos. As concentrações mais elevadas do Mn são encontradas no trigo e no arroz, para os quais têm sido registradas concentrações entre 10 e 100 mg kg⁻¹. Concentrações elevadas (até 50 mg kg⁻¹) também são encontradas na castanha, no chá, nas leguminosas, no abacaxi e nos grãos inteiros. Níveis inferiores (até 5 mg kg⁻¹) estão presentes em produtos como leite, carnes, peixes e ovos. O consumo elevado de Mn pode estar associado às populações que freqüentemente consomem chá. Por exemplo, um copo do chá pode conter 0,4 – 1,3 mg de Mn (Saric *et al.*, 2009).

A atividade mineradora, o consumo de combustíveis fósseis, e em menor escala, a combustão de aditivos e o lixiviamento agrícola constituem as principais fontes antropogênicas desse metal para o ambiente aquático (Howe *et al.*, 2004). Sua concentração média encontrada na água para consumo é de 5 a 25 µg L⁻¹, mas, em amostras individuais, em alguns locais este valor pode situar-se em torno de 100 µg L⁻¹. Assumindo um padrão de consumo diário de água em torno de 500 – 2200 mL, a ingestão média diária de manganês pela água é de 2 – 55 µg; este valor constitui em torno de 1 – 2% do total diário (Martins e Lima, 2001)

O Mn ingerido pelo consumo dos alimentos ou da água é absorvido no intestino delgado e dirigido ao fígado através da veia porta. Uma vez no fígado, o Mn é excretado na

bile antes de se incorporar à corrente circulatória (Cowan, 2008).

Embora o manganês tenha uma toxicidade relativamente baixa, em *overdose* crônica ou prolongada exposição ocupacional, pode causar graves perturbações do sistema nervoso central. Dentre as doenças causadas pela intoxicação com manganês está o manganismo, que é caracterizada pela deterioração da função neurológica que se inicia com sintomas inespecíficos e sinais neurológicos subclínicos. Estes sintomas incluem anorexia, apatia, artralguas, astenia, dor de cabeça, irritabilidade, letargia e fraqueza nas extremidades. Gradualmente, ocorre disfunção do gânglio basal que se caracteriza por tremores, mudanças na expressão facial e distúrbios na comunicação. Finalmente, há o desenvolvimento de condições clínicas graves similares ao mal de Parkinson, caracterizado por tremores e rigidez muscular, entre outros (Martins e Lima, 2001)

Tem sido sugerido que o Mn catiônico é mais tóxico que o Mn aniônico, e a ordem de toxicidade dos compostos de Mn segue $\text{MnCl}_2 > \text{KMnO}_4 > \text{MnO}_2$, sendo o Mn(II) cerca de 5 vezes mais tóxico que o Mn(VII) (Saric *et al.*, 2009).

2.2. Adsorção

O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças (Gregg e Sing, 1962). Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsorativo e chama-se adsorbato, o analito retido pelo adsorvente (Curbelo, 2002).

Os procedimentos que envolvem os fenômenos adsorativos ainda se encontram em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos outros processos de separação tais como destilação e extração. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura. Esta complexidade pode ser atribuída a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, os quais são frequentemente heterogêneos, possuindo não só uma distribuição diferente de tamanho de poros, mas também diferentes formas de poro, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da

temperatura. A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser ainda independente das outras ou apresentar interações com a vizinhança, (Romanielo, 1999).

Segundo as forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em duas categorias:

- Adsorção Física
- Adsorção Química

2.2.1. Adsorção Física ou Fisissorção

De acordo com Prausnitz (1986), citado por Romanielo (1999), as forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como:

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanente, quadrupolos e múltiplos superiores;
- Forças de atração (também chamadas de forças de dispersão);
- Forças de repulsão de curto alcance.

A adsorção física é um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, do tipo Van der Waals, que atuam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente. A adsorção física é caracterizada por uma fraca atração do cátion metálico pela superfície sólida, tornando a interação reversível e não específica (Crow, 1994).

2.2.2. Adsorção Química

Na adsorção química ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida; resultando na formação de um novo componente químico e ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, e liberação de uma quantidade de energia considerável (da mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A adsorção química forma ligações relativamente fortes, sendo dependente da natureza dos sólidos e, geralmente, é irreversível. A

catálise heterogênea é um exemplo de processo que envolve adsorção química dos reagentes (Crow, 1994)

2.3. Isotermas de adsorção

Isotermas são curvas obtidas a partir da construção de gráficos da quantidade de soluto adsorvido por um adsorvente em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio.

A análise dos dados da isoterma é importante para descrever o comportamento termodinâmico do processo de adsorção. Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores das curvas. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), apresentadas na figura 1.

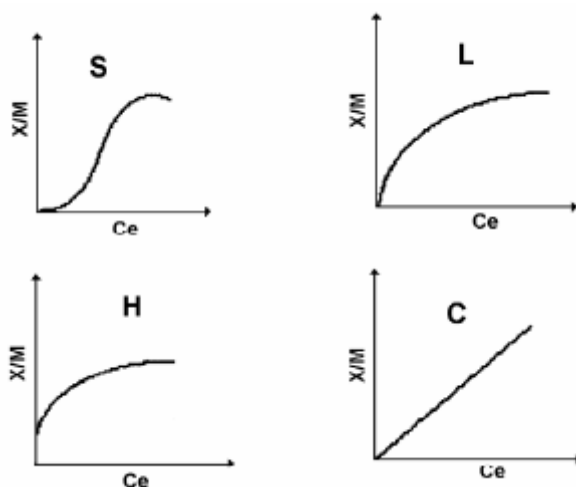


Figura 1: Classificação das isotermas de adsorção.

Isotermas do tipo S

Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

Isotermas do tipo L

A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Isotermas do tipo H

Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isotermas do tipo C

Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

Os tipos de isotermas citados podem ser analisados segundo diferentes modelos matemáticos, representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET). As isotermas de Langmuir e Freundlich serão mais bem detalhadas uma vez que são mais utilizadas na modelagem da adsorção.

2.3.1. Isoterma de Langmüir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação de isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção em monocamada altamente idealizada.

A equação de Langmuir é descrita abaixo, (Liu, 2006) sendo C_e a concentração no equilíbrio:

$$q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Invertendo os termos da equação, temos uma opção de linearização:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (2)$$

Ou multiplicando a equação 2 por C_e , tem-se a forma linearizada mais freqüentemente usada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} \cdot b} \quad (3)$$

Considerando C_e/q como variável dependente e C_e como variável independente, obtêm-se os valores de Q_{\max} e b , onde $1/b$ é o coeficiente angular e $1/Q_{\max} \cdot b$ é o coeficiente linear da reta.

Utilizando as equações 1 e 2, podemos calcular as constantes de Langmuir, Q_{\max} e b . A constante Q_{\max} está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo, é expressa em massa (mg) de metal por massa (g) de adsorvedor, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; b é uma medida da afinidade adsorvente-adsorvato que está relacionada com a energia livre de adsorção.

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional R_L , chamada parâmetro de equilíbrio. Seu valor corresponde ao grau de adsorção (Rao *et al.*, 2006), que é definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

A Tabela 1 apresenta a relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L (Rao *et al.*, 2006).

Tabela 1: Limites de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção.

Valor de R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.3.2. Isoterma de Freundlich

Um dos primeiros modelos de adsorção foi proposto por Freundlich para equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e permanece na solução (concentração no equilíbrio). Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida.

O modelo matemático de Freundlich é dado pela equação 5 (Nassar *et al.*, 1985) citado por (Namasivayan *et al.*, 2001).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Onde n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente (intensidade de adsorção) e K_f (mg g⁻¹) uma medida da tendência de adsorção do íon na interfase do adsorvente (capacidade de adsorção).

A linearização da equação fornece a expressão:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

A isoterma de Freundlich linearizada é obtida com a construção da curva $\log q_e$ x $\log C_e$, onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a $1/n$ e o coeficiente linear corresponderá a $\log K_f$. O valor de K_f assim obtido é uma indicação da capacidade do material adsorvedor em estudo.

Quanto maior o valor de K_f , maior a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores de K_f são classificados de acordo com a tabela 2.

Tabela 2: Classificação da adsorção (K_f) (Falone, 2004).

Valor de K_f (mg g ⁻¹)	Adsorção
0-24	Pequena adsorção
25-49	Média adsorção
50-149	Grande adsorção
150	Elevada adsorção

2.4. Adsorventes

A forma e intensidade da adsorção são fundamentalmente determinadas pelo sistema sólido-fluido, além das condições de operação, tais como temperatura e pressão. Assim é interesse entender um pouco sobre a estrutura do sólido, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo.

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (Ulson et al., 2003).

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares.

2.5. Tipos de Adsorventes

Os trabalhos envolvendo extração/concentração de metais são realizados em sua grande maioria com o emprego de adsorventes disponíveis comercialmente. A tabela 3 apresenta alguns materiais adsorventes citados na literatura, bem como suas aplicações.

Tabela 3: Adsorventes sintéticos disponíveis comercialmente e suas aplicações.

Adsorvente	Aplicação	Referência
Sílica	Adsorção de Moléculas orgânicas	Parida <i>et al.</i> , 2006
Resina D301R	Adsorção de Pt(V)	Mo <i>et al.</i> , 2008
Resina XSD-296	Adsorção de Cr(VI)	Shu <i>et al.</i> , 2007
Resinas Macroporosas	Purificação de Flavonóides	Zhang <i>et al.</i> , 2007
Resina Amberlite XAD-16	Adsorção de fenóis e p-clorofenol	Abburi, 2003

Entretanto, materiais denominados de adsorventes naturais vêm sendo recentemente aplicados com êxito em processos adsorptivos de metais (Veglio e Beolchini, 1997). O termo adsorvente natural é designado a qualquer material que não seja produzido sinteticamente e

que apresente propriedades adsorptivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica. Além disso, são considerados materiais de fácil aquisição e, em alguns casos, são tidos como subprodutos de processos industriais (Madrid e Camara, 1998). Para um melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes podem ser divididos em: biosorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos.

- **Biosorventes**

Os biosorventes (algas, fungos, leveduras e bactérias dentre outros) são considerados uma importante classe dos adsorventes naturais, pois, diferentemente das resinas sintéticas, possuem vários sítios de ligação incluindo grupos aminas, carboxilas, hidroxilas entre outros, o que confere maior capacidade adsorptiva que as referidas resinas (Bag *et al.*, 1998).

Os mecanismos de interação entre as espécies metálicas e os biosorventes são divididos em duas categorias, dependendo da atividade metabólica apresentada pelo biosorvente. A primeira categoria compreende apenas uma rápida interação das espécies metálicas com a superfície do biosorvente, esse processo denominado de interação passiva ocorre tanto nos biosorventes sem atividade metabólica quanto nos biosorventes vivos. Na segunda categoria, as espécies metálicas inicialmente exercem uma rápida interação superficial com o biosorvente vivo, posteriormente ocorre um processo mais lento e complexo, iniciado pela ligação das espécies metálicas com a membrana celular seguido do transporte por meio desta resultando por fim em reações intracelulares como metilação, redução e oxidação (Madrid *et al.*, 1997).

- **Adsorventes minerais**

Os adsorventes minerais compreendem basicamente as zeólitas e as argilas, além de subprodutos industriais, tais como a lama vermelha proveniente da indústria de alumínio. As zeólitas constituem uma grande família de alumínio-silicatos perfazendo cerca de 40 tipos espécies (Babel e Kurniawan, 2003).

As argilas são matérias com características similares às das zeólitas, sendo importantes nos solos. De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de estrutura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com água. As estruturas das argilas são compostas basicamente por camadas tetraédricas de silícios e octaédricas de alumínio (Aguilar *et al.*, 2002)

No tocante à utilização de subprodutos de processos industriais, a lama vermelha vem sendo eficientemente aplicada, na adsorção de espécies metálicas. É composta por diferentes tipos de óxidos incluindo a SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Ca_2O , MgO , Na_2O e K_2O . Devido à sua composição e textura, a lama vermelha exibe elevada capacidade adsortiva. Apesar de ser considerado um resíduo, a aplicação deste material em estudos adsortivos de metais tem sido menos pronunciada que as zeólitas.

- **Adsorventes húmicos e lignocelulósicos**

O vermicomposto é o principal representante dos adsorventes húmicos. A literatura relata que a aplicação destes materiais na adsorção de metais tem sido menos pronunciada que os adsorventes lignocelulósicos, apesar dos mesmos apresentarem elevada capacidade adsortiva. O vermicomposto é produzido pela degradação biológica de matéria orgânica oriunda de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas (*Eisenia foetida* ou *Lumbricus rubellus*) (Senesi, 1989). Os grupos responsáveis pela retenção de íons metálicos são grupos fenólicos, carboxílicos e hidroxilas presentes na estrutura da lignina (Alves *et al*, 2008).

Os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Esses materiais naturais possuem a habilidade de adsorver íons metálicos a partir de grupos funcionais presentes na estrutura destas macromoléculas. O mecanismo responsável pela retenção dos metais é atribuído aos processos de troca iônica ou de complexação que ocorrem na superfície do material por meio da interação dos metais com os grupos aminas, carboxilas, fenólicos, carbonilas entre outros (Madrid e Camara, 1998). Dentre os adsorventes lignocelulósicos destaca-se o uso das sementes de diversos materiais.

2.6. *Moringa Oleífera*

Moringa Oleífera, vegetal conhecido no Hemisfério Norte como *horseradish* ou *drumstick*, é uma árvore da família *Moringaceae*, da ordem *Papaverales*, de gênero único, com quatorze espécies, nativa das trilhas Agra e Oudh, em Uttar Pradesh, no Himalaia, noroeste da Índia. Foi introduzida em todas as regiões tropicais, semiáridas e úmidas do mundo, sendo a *Moringa oleífera* Lam. atualmente, a espécie mais conhecida do gênero

Moringa é a mais largamente distribuída (Morton, 1991). No Brasil, a sua introdução aconteceu em 1950, provavelmente através da Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão, que a importou das Filipinas. A sua apresentação ao meio científico ocorreu em 1982, por intermédio do Dr. Warwick Estevam Kerr (Silva e Kerr, 1999), o que resultou na plantação de 25000 mudas em casas de trabalhadores do Maranhão, por estudantes universitários, visando às propriedades nutritivas das suas folhas. A moringa se adaptou muito bem à Região Nordeste, onde os dias são mais longos, com temperaturas médias acima de 25 °C. A planta produz uma diversidade de produtos valiosos dos quais as comunidades locais fazem uso por centenas de anos. Tornou-se bastante conhecida devido ao seu potencial nutricional.

É uma planta de múltiplos usos. Na alimentação humana, as folhas são aproveitadas como verduras cruas e as vagens verdes como verduras cozidas, as sementes maduras podem ser torradas para fabricação de farinha. As sementes também produzem um excelente óleo que pode ser usado na alimentação, e para fazer sabão e cosméticos. Suas flores são muito procuradas pelas abelhas.

A *Moringa oleifera* tem crescimento rápido, é uma árvore decídua e tem uma altura de 5-12 m, uma copa do tipo guarda-chuva ligada diretamente ao tronco com uma cortiça branca avermelhada. A folhagem é perene (dependendo do clima) tem folhetos de 1 a 2 cm em diâmetro, as flores são brancas ou apresentam coloração creme e são muito atraentes para abelhas.

Os frutos (vagens) são inicialmente verdes claros e finos e se tornam mais largos, na medida em que vão evoluindo de verde escuro até marrom, quando maturados fisiologicamente.

Quando completamente maduras, as sementes secas são redondas ou triangulares e o núcleo é rodeado por um tegumento que possui três asas com aparência de papel transparente. As sementes são acondicionadas no interior das vagens em três conchas fechadas que se abrem quando maduras (Figura 2).



Figura 2: Sementes de *Moringa oleifera*. Foto: Vanessa Nunes Alves, Uberlândia, 2010.

As sementes da *M. oleifera*, apresentam propriedade coagulante e têm sido utilizadas como método alternativo para tratamento de água. A facilidade de cultivo em regiões de baixa precipitação pluviométrica, o não requerimento de manejo agrícola para cultivo e a eficiência na redução da turbidez de água barrenta têm levado ao uso das sementes. O método tem sido estimulado por organizações não governamentais que distribuem as sementes e orientam o seu uso.

A casca da semente da *Moringa oleifera* tem sido utilizada para a produção de carvão ativado de elevada qualidade e microporosidade (Warhurst *et al.*, 1997). Os procedimentos de fabricação têm sido simplificados para permitir a obtenção de produtos de custos bem menores que os dos carvões disponíveis no mercado. Trabalhos realizados sobre a adsorção de fenol indicaram que o carvão da *Moringa* apresenta propriedades adsorptivas comparáveis às de carvões utilizados comercialmente (Pollard *et al.* 1995).

Diversos trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de explorar o potencial apresentado por esse material. A tabela 4 apresenta alguns trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa utilizando as sementes de *Moringa oleifera* e seus derivados.

Tabela 4: Trabalhos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia Aplicada – IQUFU utilizando as sementes de Moringa e seus derivados.

Aplicação	Referência
Remoção de flúor em águas	Silva <i>et al.</i> , 2006
Remoção de Ag em solução aquosa	Araújo <i>et al.</i> , 2010 (a)
Pré-concentração e determinação de Ag(I) em soluções aquosas	Araújo <i>et al.</i> , 2010 (b)
Pré-concentração e determinação de Cd(II) em etanol combustível	Alves <i>et al.</i> , 2010
Uso da torta de <i>M.oleífera</i> para adsorção de BTEX em solução aquosa	Almeida, 2010
Uso da moringa como fase sólida para determinação de zinco em cachaça	Alves <i>et. al.</i> , 2011
Pré-concentração e determinação de Cu em gasolina	Do Carmo <i>et. al.</i> , 2013

3.0. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um método analítico para extração seletiva de Mn(II) empregando técnicas de extração em fase sólida e detecção por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar as sementes de *Moringa oleífera* por Espectroscopia no Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Teoria de Adsorção Multimolecular.
- Avaliar o uso da *Moringa oleífera* como material adsorvente para extração seletiva de Mn(II);

- Estudar a capacidade máxima adsortiva da *Moringa oleifera* na remoção de íons Mn(II) através da construção de isoterma de adsorção;

4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Padrões, reagentes e amostras

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico, e utilizando água deionizada (18,2 MΩ.cm), proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q[®] (Gehaka, São Paulo, Brasil)

As soluções de trabalho utilizadas nos estudos de remoção de manganês, foram preparadas diariamente a partir da diluição de soluções estoque 1000 mg L⁻¹ (Carlo Erba, Val de Reuil, França) de Mn(II). A solução estoque padrão de 1000 mg L⁻¹ de Mn (VII) foi preparada dissolvendo-se 0,034 g de KMnO₄ (Vetec, Rio de Janeiro) em 100 mL de água deionizada. Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e HCl (Nuclear, São Paulo, SP), ambas 0,5 mol L⁻¹.

Todas as vidrarias utilizadas nesse trabalho foram previamente descontaminadas em banho de HNO₃ 10 % v/v por 10 h. Depois, o material foi lavado várias vezes com água Milli-Q, e seco a temperatura ambiente.

Em relação ao material adsorvente utilizado nesse trabalho, as sementes de *Moringa oleifera* foram coletadas na cidade de Uberlândia-MG (Latitude 18° 55' 07" Sul e longitude 48° 16' 38" oeste)

4.2. Instrumentação

- Agitador magnético - modelo 0110 (Evlab, Londrina-PR, Brasil).
- Analisador Termogravimétrico – Instruments TGA 2950.
- Analisador de área superficial e porosidade – Modelo ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation[®] Norcross, Geórgia, USA.)
- Balança Analítica - Analytical Standard - Modelo Ohaus (OHAUS, Florham Park, USA).
- Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Modelo SpectrAA-220 (Varian[®], Victoria, Austrália).
- Espectrômetro de Infravermelho - Modelo IR. Prestige - 21 (Shimadzu, Tóquio, Japão).

- Liquidificador doméstico - Modelo (Black & Decker do Brasil Ltda, Uberaba, Brasil).
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão).
- pHmetro digital – Modelo PG1800 - AS-200 (GEHAKA, São Paulo, Brasil).
- Peneiras TYLER (Bertel - Ind. Metalúrgica Ltda , Caieiras-SP, Brasil).
- Sistema purificador/deionizador de água (GEHAKA, São Paulo, Brasil)

4.3. Metodologia Analítica

4.3.1. Caracterização das sementes de *Moringa oleifera*

Após obtenção do material adsorvente, as sementes foram lavadas duas vezes com água deionizada e secas ao ar durante 8 horas.

Nesse sentido, as sementes foram trituradas utilizando um liquidificador de uso doméstico e peneiradas até obtenção de partículas com tamanho $\leq 55 \mu\text{m}$. Estes foram os materiais utilizados durante todo o procedimento de caracterização.

4.3.1.1. Determinação do Ponto de Carga Zero

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ é descrita por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Este ensaio foi feito em duplicata.

4.3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho médio foram registrados no Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR. Prestige - 21. As amostras foram secas e prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 1000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.3.1.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica da semente de *Moringa oleifera* foi realizada utilizando um Analisador Termogravimétrico, TA Instruments TGA 2950. A amostra foi previamente seca em estufa e massas de 5,3 g foram pesadas para análise, em faixa de temperatura de 25 a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob atmosfera inerte de nitrogênio N₂ (g).

4.3.1.4. MEV

As características morfológicas das sementes de moringa foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão). O procedimento consistiu na incidência de um feixe de elétrons com voltagem de 20 kV sobre a amostra coberta com um filme de ouro

4.3.1.5. BET

A área específica da semente de moringa foi medida através da isoterma de adsorção de nitrogênio (N₂) a 77 K pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation®). As amostras de semente de Moringa foram pré-tratadas 24 horas, a vácuo, à temperatura ambiente. Depois do pré-tratamento foram realizadas as medições de adsorção de N₂ na temperatura do nitrogênio líquido.

4.3.2. Quantificação do Manganês

A quantificação do manganês foi realizada no Espectrômetro de Absorção Atômica (Varian, SpectrAA-220). A Tabela 5 mostra as condições experimentais utilizadas durante o experimento.

Tabela 5: Condições do FAAS durante as leituras das amostras.

Comprimento de onda (nm)	Faixa ótima de trabalho (µgmL ⁻¹)	Tipo de chama (oxidante)	Vazão do fluxo do acetileno (mL min ⁻¹)	Vazão do fluxo do ar (L min ⁻¹)	Corrente da lâmpada (mA)
279,5	0,02-5	Ar- acetileno	2,0	13,5	5

*Fonte: FLAME ATOMIC ABSORP. SPECTROM. - Manual de Instrução, Varian®, 1989.

4.3.3. Otimização das condições para separação das espécies de manganês

4.3.3.1. Estudo da variação do pH

O pH da solução é uma condição crítica que afeta diretamente a adsorção do íon, desta forma o efeito do pH da solução sob a adsorção dos íons Mn(II) e Mn(VII) nas sementes de *Moringa oleifera* foi investigado variando o pH da solução de 1 a 8. Para tanto 0,5 g das sementes foram colocadas sob agitação durante 40 minutos com soluções de Mn(II) e Mn(VII) (4 mgL^{-1}), separadamente, em 25 mL de solução. Posteriormente, a mistura foi filtrada com papel filtro e o sobrenadante analisado por FAAS. A porcentagem de adsorção foi calculada com base nas diferenças das concentrações iniciais e finais, sendo a quantidade do íon adsorvido avaliada em função do pH. Este ensaio foi feito em duplicata.

4.3.3.2. Avaliação dos fatores que afetam a adsorção de Manganês

Sabendo-se o valor de pH onde a separação das espécies de manganês ocorre, as variáveis que podem afetar a adsorção do Mn(II) foram avaliadas pelo método univariado, sendo elas: Faixa granulométrica ($500 \mu\text{m}$; $\leq 300 \mu\text{m}$; $\leq 180 \mu\text{m}$), massa do adsorvente (0,1 a 4,0 g) e tempo de agitação (5 a 120 minutos). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Todos os ensaios foram feitos também para o Mn(VII), afim de garantir que o Mn(VII) não ficaria retido nas mesmas condições que o Mn(II). As condições experimentais utilizadas nos experimentos foram: volume de solução 25,0 mL; pH 3,0 e concentração das solução de íons Mn(II) e Mn(VII) igual a 4 mg L^{-1} .

4.3.4. Isotermas de Adsorção

A capacidade máxima adsortiva (CMA) das sementes de moringa pelos íons Mn(II) foi estimada através da construção das isotermas de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente.

Nestes experimentos, 50 mg do material adsorvente dispostos em frascos de polietileno, foram agitados com 25 mL de soluções de íons Mn(II) em meio aquoso com concentrações crescentes de 5 a 100 mg L⁻¹.

Os valores de pH 3,0 e tempo de agitação de 15 minutos foram utilizados para a construção das isotermas.

A isoterma foi obtida lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente.

A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho inicial (Co) da solução de equilíbrio (Ce) após a agitação e multiplicando-se o valor obtido pelo volume de solução (0,025L).

4.3.5. Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção

A competição entre os íons metálicos Mn(II), Na(I), Ca(II), Mn(VII), Mg(II), Fe(III) pelos sítios de adsorção foi avaliada analisando a remoção dos íons Mn(II) quando este compete com os referidos metais na mesma concentração e em concentrações diferenciadas, uma vez que este é o metal de interesse neste trabalho. Estes íons foram escolhidos já que podem também estar presentes em amostras de água.

Para isto, prepararam-se, separadamente para cada interferente, soluções na qual todas as espécies apresentavam os mesmos valores de concentração do que o íon de interesse. Avaliou-se também a interferência destes metais na adsorção de íons Mn(II), quando esses se encontram em concentração 50 vezes maior em relação ao metal de interesse.

4.3.6. Testes de Exatidão

A exatidão do método proposto para extração seletiva de Mn(II) foi verificada a partir de testes de recuperação em amostras de água (mineral, rio e torneira) pelo método da adição padrão.

Foi realizada também para avaliar a exatidão do método, análise do padrão certificado de água APS 1075. Este material foi diluído à concentração de 0,05 mg L⁻¹ tendo o pH ajustado para 3,0. O volume de 25 mL desta solução foi colocado em agitação com 1,0 g de sementes de moringa. Após agitação, a mistura foi filtrada e a concentração de Mn(VII) medida no sobrenadante. A mesma solução foi levada à leitura no FAAS sem passar pelo

procedimento de extração para determinação manganês total desta forma, a concentração de Mn(II) foi calculada por diferença entre as duas leituras.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSOES

5.1. Caracterização das sementes de *Moringa oleifera*

5.1.1. Determinação do Ponto de Carga Zero

Objetivando o melhor entendimento do comportamento elétrico superficial das partículas da biomassa, foram realizadas medições do PCZ para determinar o pH onde as cargas superficiais se anulam.

A superfície do adsorvente é composta principalmente de proteínas, lipídios e carboidratos que são responsáveis pela carga superficial das partículas devido à dissociação dos grupos funcionais presentes. A dissociação dos grupos funcionais é dependente do pH; se o pH da solução estiver acima do PCZ da biomassa, a superfície desta apresentará cargas predominantemente negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas. Assim, exibirá uma habilidade para trocar cátions. Enquanto que se a solução estiver num pH abaixo de seu PCZ, os grupos funcionais mencionados não estarão dissociados, e os grupos amino dos aminoácidos estarão protonados. Nessas condições a biomassa atrairá principalmente ânions (Versiani, 2008).

A figura 3 apresenta o gráfico obtido para determinação do PCZ e observa-se uma faixa praticamente constante entre pH 5 e 7. Nesta região, a carga total superficial é nula, e é denominado de ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Assim, é possível observar que em pH maior que 7 a superfície da semente de moringa apresenta-se negativamente carregada, possuindo a habilidade de adsorver espécies positivamente carregadas, enquanto em pH menor do 5, o material encontra-se positivamente carregado e irá adsorver espécies negativas.

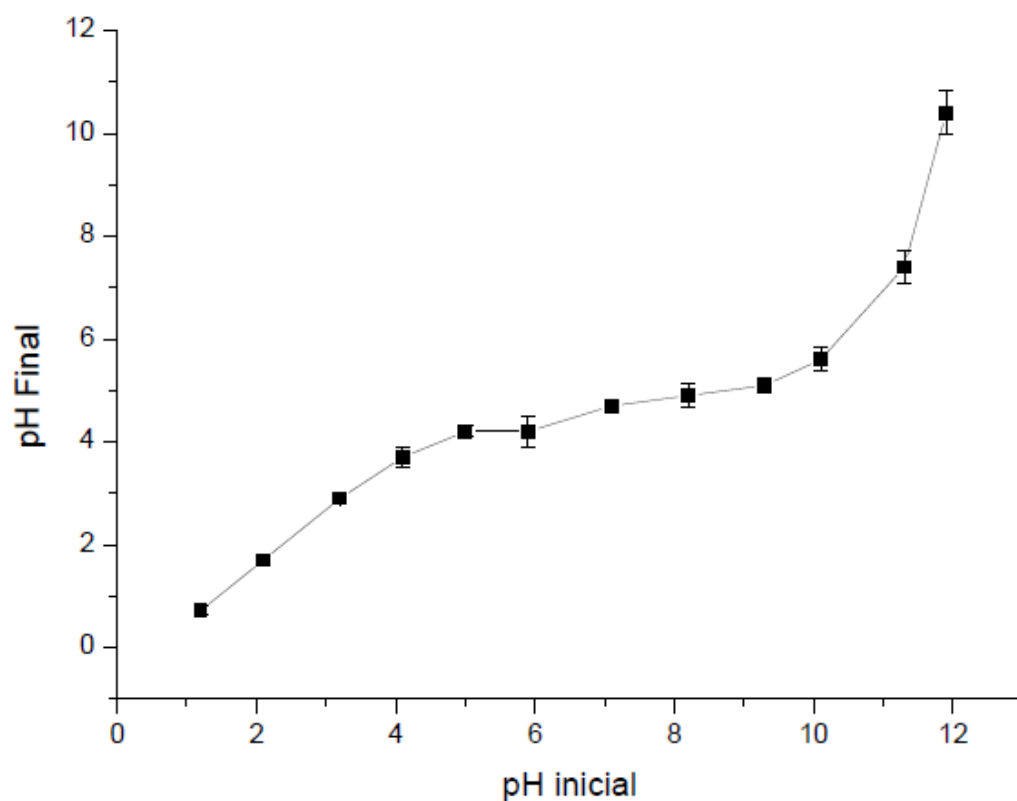


Figura 3: PCZ das sementes de *Moringa oleífera*.

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica importante aplicada como uma ferramenta para elucidar os grupos funcionais que possam estar presentes nos bioadsorventes, em particular no que diz respeito à disponibilidade dos principais grupos envolvidos nos fenômenos de adsorção. Os espectros FT-MIR ilustrados na Figura 4 apontam os principais grupos funcionais presentes nas sementes de *Moringa oleífera* e as principais bandas e atribuições estão na Tabela 6.

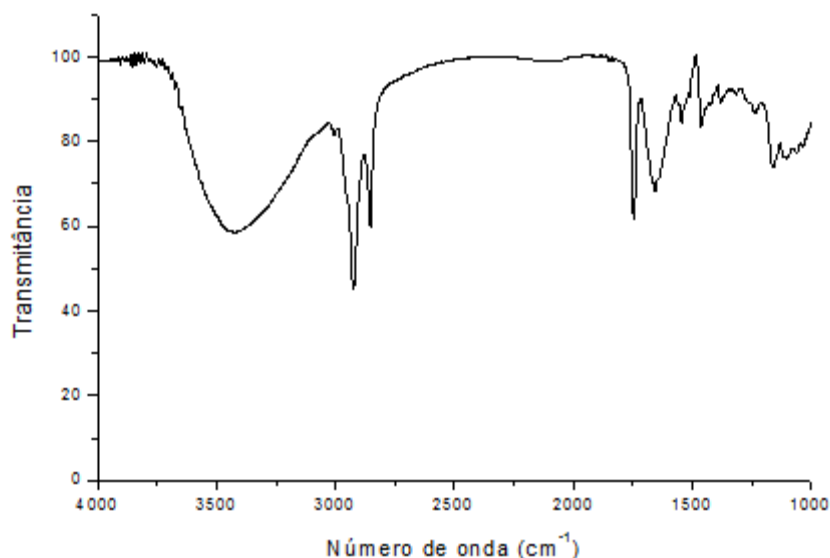


Figura 4: Espectros de Infravermelho Médio obtidos para as sementes de *Moringa oleífera*.

Tabela 6: Principais grupos funcionais presentes nas sementes de *Moringa oleífera*

Bandas de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
3400	Estiramentos da ligação O-H Estiramento da ligação N-H de amidas
2926	Estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H de proteínas
2854	Estiramentos simétricos da ligação C-H do grupo CH ₂ de proteínas
1745 e 1652	Estiramento da ligação C=O
1740 a 1720	Estiramentos de carbonilas de cetonas não conjugadas, de ésteres provenientes de carboidratos e grupos carboxílicos
1250	Presença de ésteres e epóxidos

A banda larga centrada em aproximadamente 3400 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H e ao estiramento da ligação N-H de amidas, devido ao elevado

conteúdo de proteínas, ácidos graxos, carboidratos e às unidades de lignina presentes nas sementes de moringa.

Em aproximadamente 2926 e 2854 cm^{-1} , observa-se dois picos no espectro que correspondem respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH_2 , atribuídos predominantemente ao conteúdo proteico das sementes. Na região de 1745 e 1652 cm^{-1} observa-se um conjunto de picos, que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O, devido à presença de grupo carbonila, fazendo parte dos ácidos graxos da porção lipídica e das aminas da porção proteica. Os sinais entre 1740 e 1720 cm^{-1} caracterizam os estiramentos de carbonilas de cetonas não conjugadas, de ésteres provenientes de carboidratos e grupos carboxílicos (Lima et al., 1996). Bandas características de esqueleto aromático são observadas em 1513 e 1502 cm^{-1} . As bandas centradas em 1611, 1110 e 1059 cm^{-1} pertencem à vibração superior ν (C-O) de álcool primário e secundário respectivamente. A banda em 1250 cm^{-1} pode estar relacionada à presença de ésteres e epóxidos (Hjeresen et al, 2001).

5.1.3. Análise Termogravimétrica

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) das sementes de *Moringa oleífera*, a fim de avaliar o comportamento dos materiais frente à estabilidade térmica.

A Figura 5 mostra o processo de decomposição térmica do adsorvente em função da taxa de aquecimento constante durante carbonização por meio do termograma (TGA).

A partir da curva referente à análise termogravimétrica, constata-se que entre 25 °C e 520 °C, tem-se uma perda de massa em torno de 80%, decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas das sementes, decomposição da matéria orgânica e de substâncias voláteis presentes. A curva que representa a perda de massa global durante a pirólise dos materiais presentes na semente de *Moringa oleífera*, pôde ser dividida de forma marcante em três etapas relativas aos eventos térmicos mais significativos no decorrer desta análise, e que estão relacionados com os diferentes componentes que constituem a semente. Entre 30 °C e 128 °C aproximadamente, ocorre perda de massa da ordem de 8%, associada com a perda de umidade.

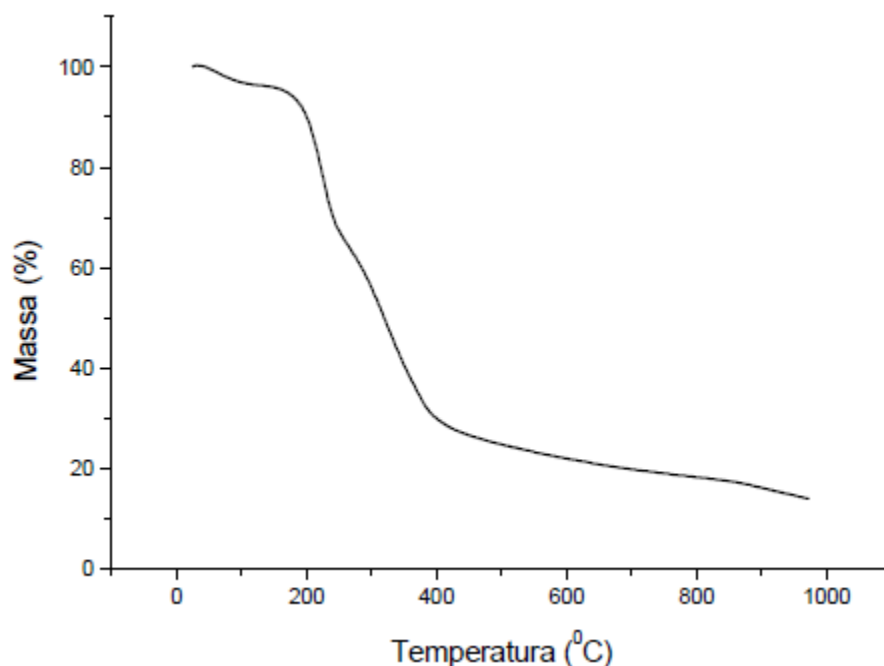


Figura 5: Termograma das sementes de *Moringa oleífera*.

O segundo evento, notificado entre as temperaturas 128 °C e 268 °C, aproximadamente, com perda de massa da ordem de 32% se deve provavelmente à decomposição de matéria orgânica que constituem a fração protéica e carboidratos presentes na semente. O terceiro evento é observado na faixa de temperatura entre 268 °C e 541 °C e sinaliza para a decomposição do componente mais abundante na semente, os óleos de ácidos graxos, como o ácido oléico que possui ponto de ebulição igual a 360°C. Um aspecto marcante da curva é que ao final do ensaio em torno de 950 °C, ainda apresenta um resíduo em torno de 14,6% que é formado por cinzas que provavelmente apresenta sílica em sua composição, conforme citado na literatura (Anwar e Rashis, 2007).

5.1.4. MEV

Após analisar os resultados obtidos da microscopia eletrônica de varredura das sementes de *Moringa oleífera* apesar de não ter sofrido nenhuma modificação química, constata-se pela Figura 6 que o material apresenta uma matriz com distribuição heterogênea relativamente porosa. Tal característica se justifica por se tratar da semente integral totalizando uma grande diversidade de componentes que constituem a biomassa em estudo, como celulose, hemicelulose e lignina. É visível a presença de algumas deformações na

superfície do tecido vegetal, contendo espaços disponíveis, cuja característica possibilita inferir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas nos interstícios.

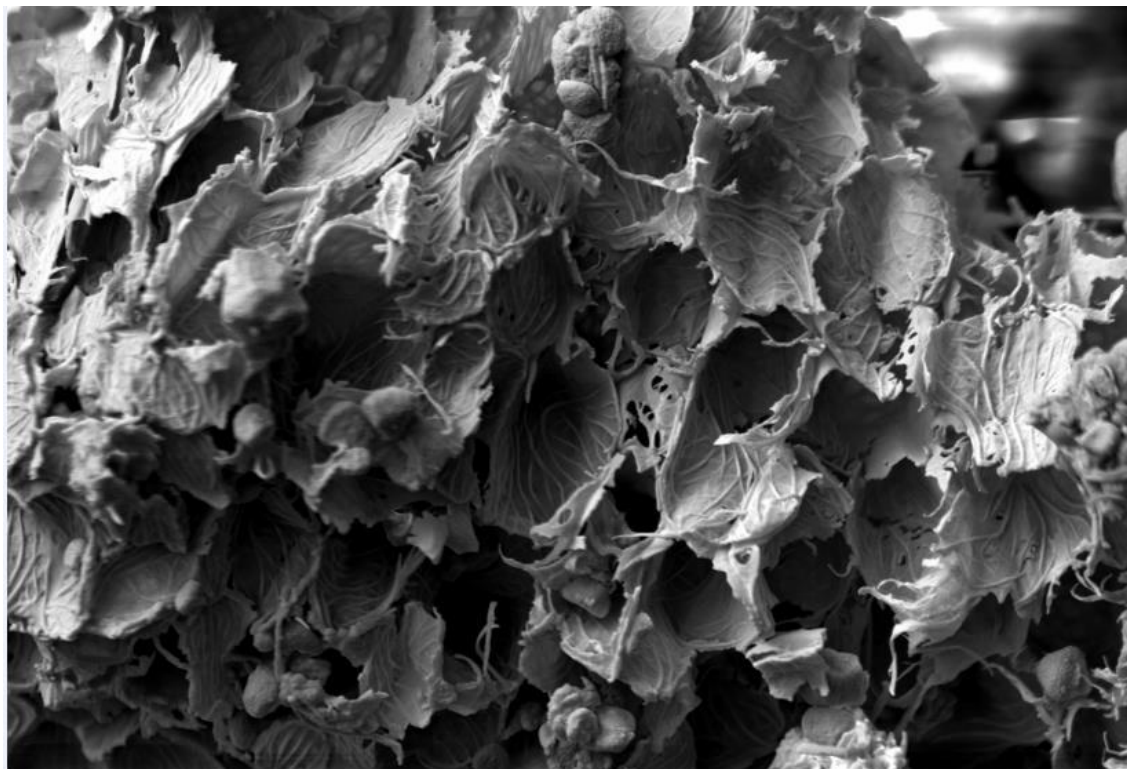


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura para as sementes de *Moringa oleífera*, com ampliação de 500 vezes.

5.1.5. BET

A partir da adsorção das isotermas de N_2 foi determinada a área específica da semente de moringa, encontrando-se um valor de $0,6506 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A área específica apresentada pela semente de *Moringa oleífera* apresentou um valor baixo quando comparado a outros adsorventes encontrados na literatura (Arris *et al.*, 2012; Liu, *et al.*, 2014) devido provavelmente por se tratar de um material natural que não sofreu nenhuma modificação química ou térmica.

O material adsorvente apresentou um diâmetro do poro de $52,8768 \text{ nm}$, sendo caracterizado assim como macroporo, já que se tem: macroporo ($>50\text{nm}$), microporo ($< 2\text{nm}$) e mesoporo (entre 2 e 50nm).

5.2. Otimização das condições para separação das espécies de manganês

5.2.1. Estudo da variação do pH

Uma vez que a semente de moringa pode atuar adsorvendo cátions e ânions dependendo da carga elétrica de sua superfície, o pH inicial da solução é o fator determinante no processo de separação das espécies inorgânicas de manganês. Nesse sentido, o controle do pH inicial da solução pode ser suficiente para garantir diferentes porcentagens de adsorção para as espécies de Mn(II) e Mn(VII), promovendo desta forma a extração seletiva de uma delas. As Figuras 7 e 8 mostram a distribuição das espécies de Mn(II) e Mn(VII), respectivamente, em condições variáveis de pH.

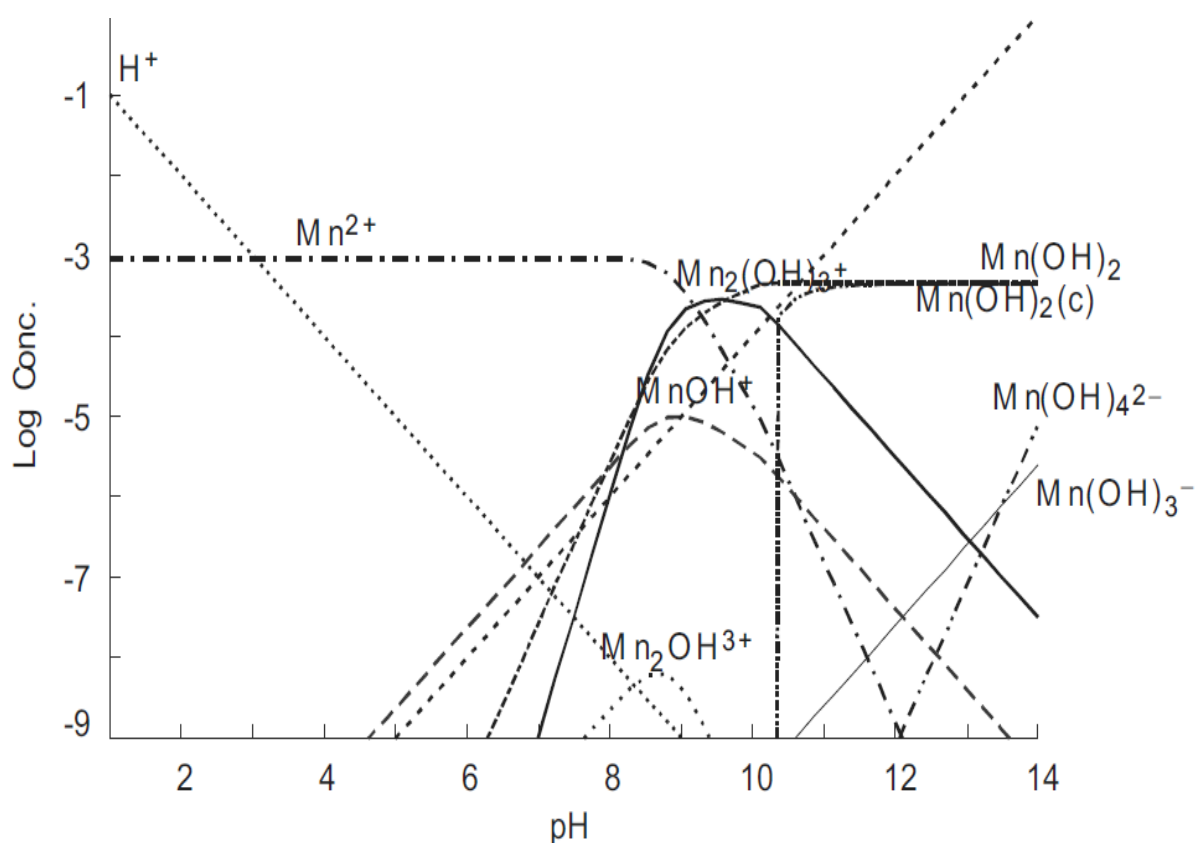


Figura 7: Diagrama de concentração log Mn(II) em função do pH

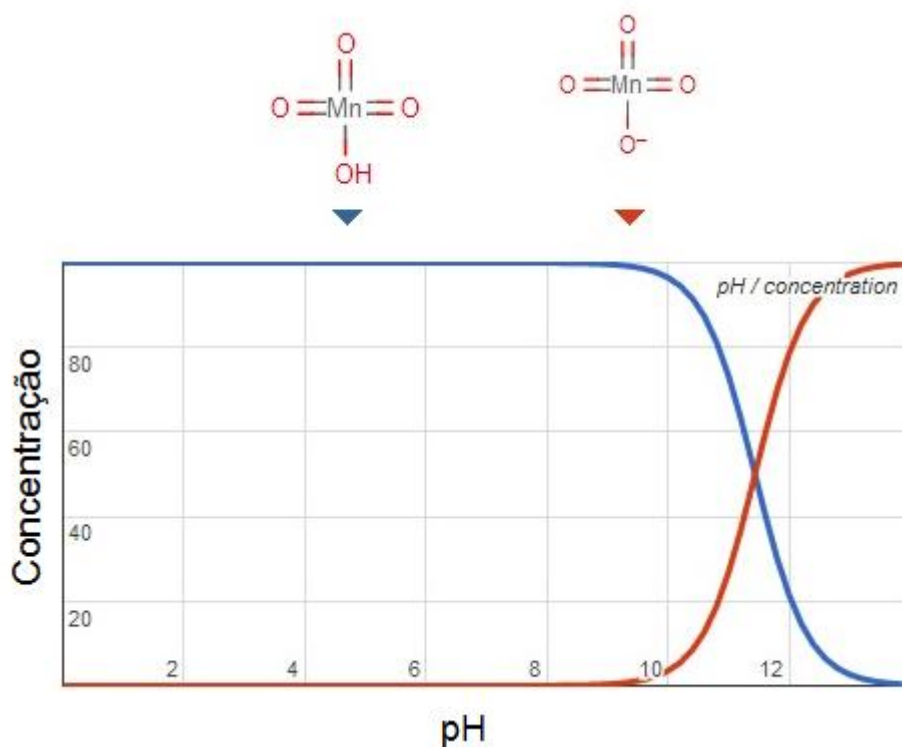


Figura 8: Diagrama de especiação do Mn(VII) em função do pH

A influência do pH na adsorção das espécies de manganês é apresentada na Figura 9.

A solução aquosa das sementes de moringa é uma mistura complexa, constituída por polipeptídios catiônicos com vários grupos funcionais, particularmente aminoácidos que apresentam estruturas altamente dependentes do pH do meio (José et al., 1999), podendo gerar sítios de adsorção positiva ou negativamente carregados.

O ponto de carga zero, determinado para as sementes de *Moringa oleifera* está na faixa entre 5-7, portanto em pH 3,0, espera-se que o material encontra-se positivamente carregado e adsorva espécies negativas, porém observando a Figura 7, nota-se que o Mn(II) em pH 3,0 está na forma de Mn^{2+} , o que não condiz com o resultado esperado, isto pode ser justificado devido ao fato que o mecanismo responsável pela retenção dos metais pelos adsorventes lignocelulósicos pode estar baseado não somente por mecanismos de troca iônica, mas também por complexação. Uma vez que os metais presentes em sistemas aquosos estão dissolvidos em suas diferentes formas, parte deles podem estar dissolvidos como íons hidratados simples ou íons complexos ligados a ligantes inorgânicos como hidróxidos, cloretos ou carbonatos ou ainda à ligantes orgânicos como aminas, ácidos húmicos, fúlvicos e

proteínas. Portanto, a captura do metal deve ocorrer através de mecanismos complexos de troca iônica e complexação que podem inclusive ocorrer simultaneamente (Araújo, 2010).

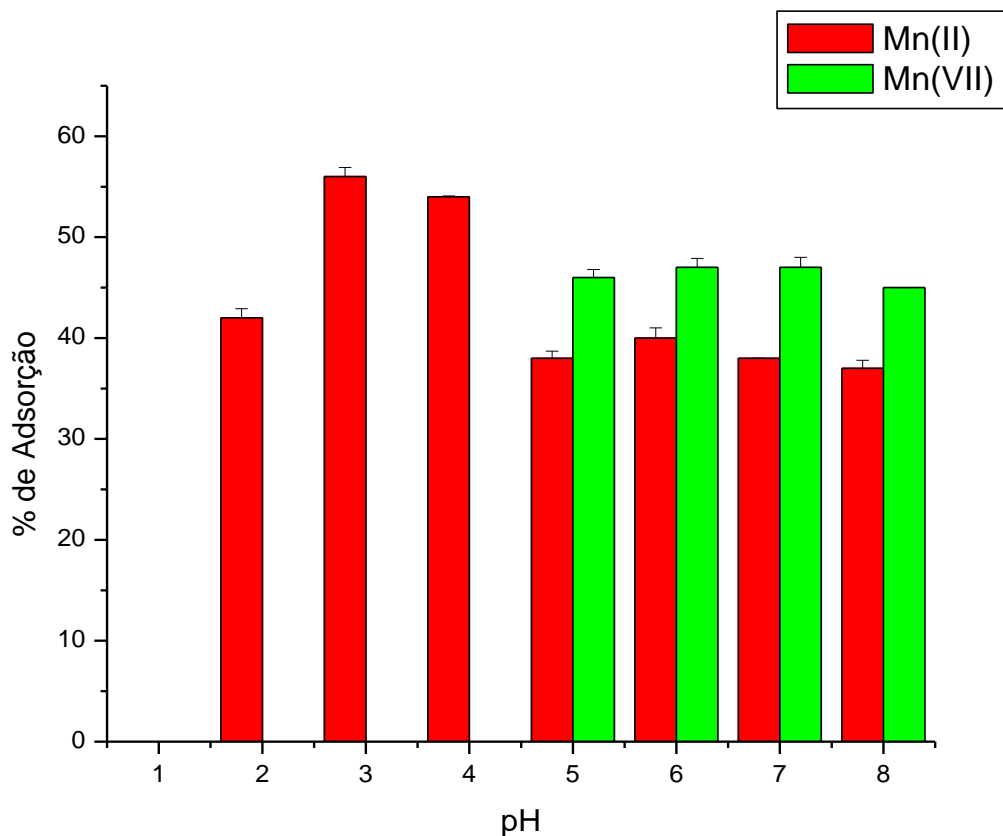


Figura 9: Efeito do pH na adsorção de Mn(II) e Mn(VII).

De acordo com o estudo do PCZ, em valores de pH acima de 7,0, a superfície da semente da moringa estaria negativamente carregada, atraindo assim de preferência cátions. Pode-se observar na figura 7, que o Mn(II) em pH 8, está em grande maioria como um cátion na forma $Mn_2(OH)^{3+}$, o que explicaria adsorção de Mn(II) em torno de 40% nesse pH. Já a adsorção de Mn(II) em valores de pH dentro da faixa do PCZ, entre pH de 5-7, poderia também ser explicado por mecanismos de complexação, e não de troca iônica.

Conforme demonstrado na figura 8, em pH 3,0 a espécie Mn(VII) encontra-se predominantemente na forma não carregada, não podendo ser submetida a interação eletrostática com o adsorvente. Portanto, em pH em 3,0, Mn(II) pode ser adsorvido, com nenhuma adsorção de Mn(VII), permitindo desta forma a separação seletiva dessas espécies inorgânicas de Mn apenas com controle de pH.

5.3. Avaliação dos fatores que afetam a adsorção de Manganês

5.3.1. Efeito da variação do tamanho da partícula

Foi realizado um estudo do efeito da variação da granulometria na remoção de íons Mn(II). Durante este estudo foi avaliado o comportamento adsorptivo do íon Mn(II) em 3 diferentes tamanhos da partícula (≤ 500 , ≤ 300 e ≤ 180 μm) de sementes *Moringa oleifera*. A diminuição do tamanho do grão exibiu um efeito favorável sobre a sorção do metal possivelmente devido ao aumento da superfície de contato, sugerindo um aumento dos sítios reativos e, conseqüentemente, favorecendo a adsorção do íon pelo adsorvente (Filgueiras *et al.*, 2000). As condições de trabalho para este ensaio foram: volume da solução 25,0 ml; pH 3,0 e tempo de agitação 40 minutos, concentração da solução 4 mg L⁻¹ e massa 0,5 g. Este mesmo estudo foi realizado para o Mn(VII), e observa-se que não há adsorção de Mn(VII) pelas sementes de Moringa em nenhuma granulometria estudada. A Figura 10 mostra os resultados obtidos para este estudo.

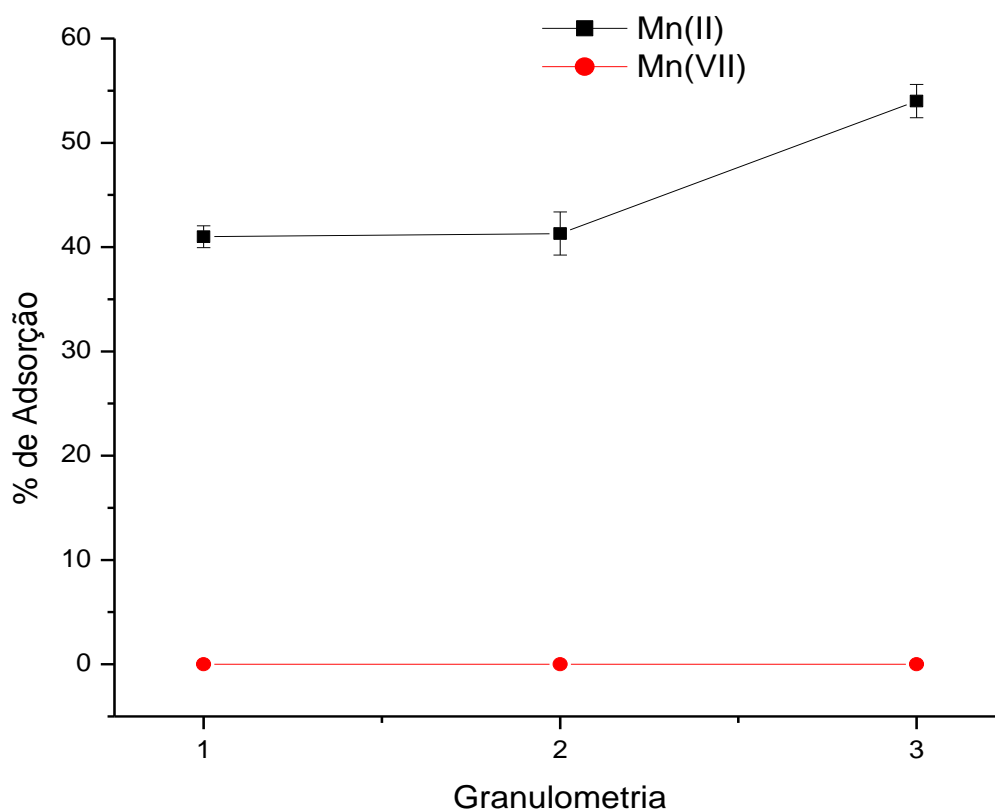


Figura 10: Efeito da variação do tamanho da partícula: 1 (≤ 500 μm); 2 (≤ 300 μm) e 3 (≤ 180 μm). Condições: Volume da Solução = 25,0 mL; pH = 3,0 ; Concentração de Mn(II) e Mn(VII) = 4 mg L⁻¹; Tempo de agitação= 40 minutos e m = 0,5g.

5.3.2. Efeito da variação da massa do adsorvente

Para a mesma concentração de íons Mn(II), ou seja, 4 mg L^{-1} , foi realizado o estudo de adsorção em função da variação da massa de sementes de moringa. Os resultados sinalizam para um aumento na remoção dos íons de interesse, à medida que aumenta a massa de moringa até 1,0 g. Para quantidades superiores de adsorvente a porcentagem de remoção permaneceu praticamente constante, indicando a possibilidade de equilíbrio no sistema. As quantidades de massa usadas para o estudo variaram de 0,1g a 4,0g.

As condições experimentais utilizadas para o estudo foram: granulometria $\leq 180 \mu\text{m}$; volume 25,0 mL; tempo de agitação 40 minutos; pH 3,0 e concentração dos íons Mn(II) da solução igual a 4 mg L^{-1} . O mesmo estudo de adsorção foi feito para o Mn(VII), observando que não houve adsorção deste pelas sementes de moringa em nenhuma massa estudada. Os resultados estão apresentados na Figura 11.

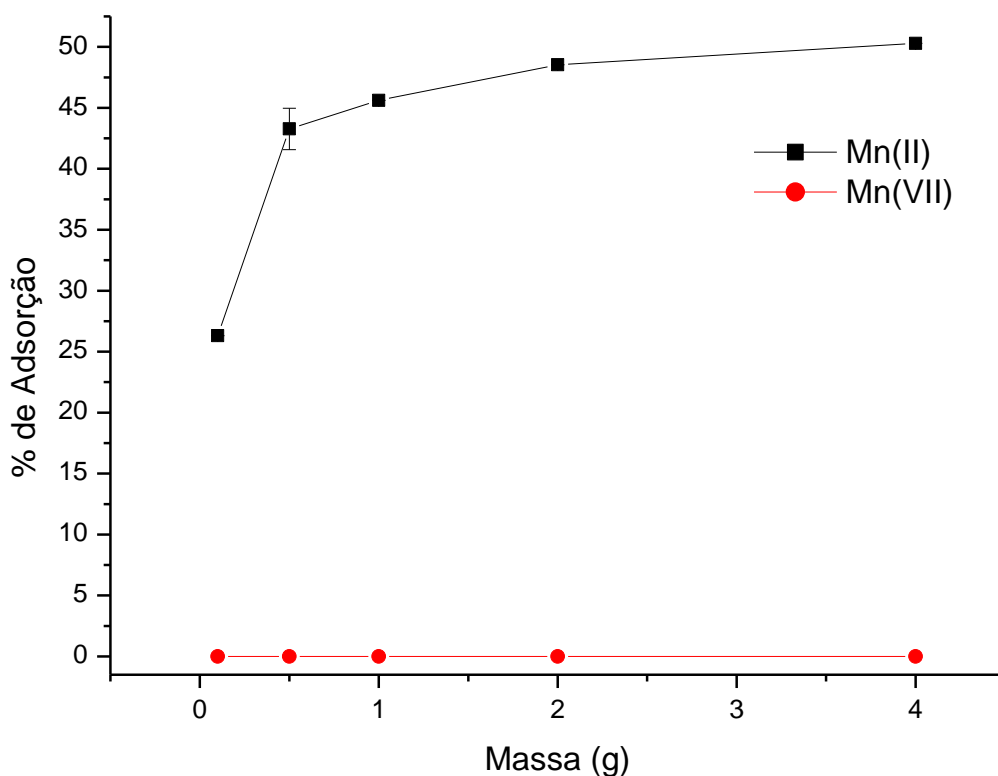


Figura 11: Efeito da variação da massa do adsorvente. Condições: Volume da Solução = 25,0 mL; pH = 3,0 ; Concentração de Mn(II) e Mn(VII) = 4 mg L^{-1} ; Tempo de agitação= 40 minutos.

Diante dos resultados obtidos, a massa considerada ótima foi 1,0g para o adsorvente de interesse, uma vez que não houve alteração significativa nos valores de porcentagem de remoção nas massas superiores a esta, utilizando ainda menores quantidades de adsorvente, garantindo assim o baixo custo do procedimento e redução da influência no impacto ambiental.

5.3.3. Efeito da variação do tempo de agitação

O efeito do tempo de contato na adsorção de Mn(II) foi estudado na faixa de 5 a 120 minutos como mostra a Figura 12. A quantidade de íons Mn(II) retida pelo material adsorvente diminuiu conforme o tempo de agitação foi aumentando até 60 minutos, após esse tempo não houve variação significativa na porcentagem de remoção do metal, possivelmente devido a saturação do adsorvente, ou então após o tempo de 15 minutos pode estar ocorrendo a dessorção do Mn(II) das sementes de *Moringa Oleifera* para a solução. Assim, o tempo de 15 minutos foi selecionado como tempo ótimo para este trabalho. O efeito da variação do tempo de adsorção foi avaliado também para o Mn(VII), e observa-se que não há adsorção de Mn(VII) pelas sementes de moringa em nenhum dos tempos estudados.

5.4. Isotermas de Adsorção

O procedimento de construção das isotermas de adsorção permite verificar a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente. E a análise dos dados da isoterma é importante para descrever o comportamento termodinâmico do processo de adsorção.

Neste ensaio, 50 mg de sementes de *Moringa oleifera* foi agitada durante 15 minutos com 2 mL de soluções de íons Mn(II) em concentrações crescentes de 0,2 a 100 mg L⁻¹. O valor de pH utilizado para a construção das isotermas foi de 3,0. Durante a realização de todo o procedimento, após a agitação, a mistura foi filtrada, o sobrenadante analisado por F AAS.

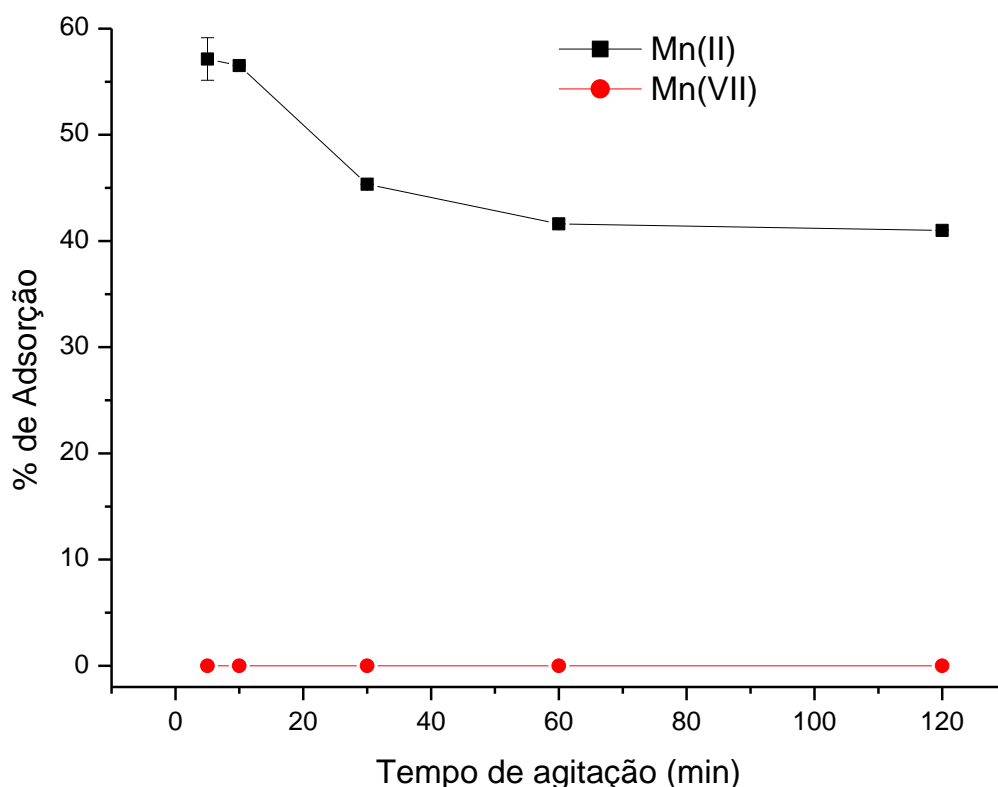


Figura 12: Efeito da variação do tempo de adsorção. . Condições: Volume da Solução = 25,0 mL; pH = 3,0 ; Concentração de Mn(II) e Mn(VII) = 4 mg L⁻¹; Massa do adsorvente = 1,0 g.

A isoterma foi obtida lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato - C_e (mg L⁻¹), e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente - Q_e (mg g⁻¹). A Figura 13 apresenta a isoterma obtida para adsorção dos íons Mn(II) pelas sementes de moringa.

De acordo com os resultados observados, a isoterma de adsorção de íons Mn(II) pelas sementes de moringa pode ser identificada como uma isoterma do “tipo L”. Este tipo de isoterma possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Posteriormente, foram testados modelos que descrevem o equilíbrio estabelecido entre os íons do metal adsorvido na biomassa (q) e os íons que permanecem na solução (C_e), a uma temperatura constante.

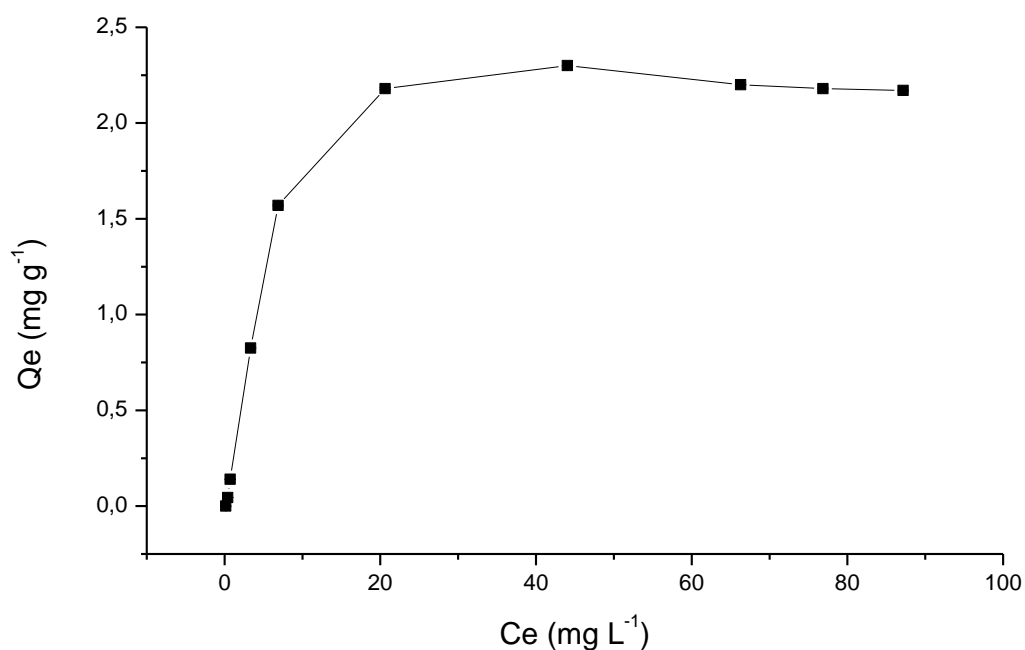


Figura 13: Isoterma de adsorção de íons Mn(II) em sementes de moringa. Condições: Granulometria $\leq 180 \mu\text{m}$; pH = 3,0; [Mn(II)] = 0,2 a 100 mg L^{-1} ; tempo de agitação= 15 minutos e massa do adsorvente = 50,0 mg.

As Figuras 14 e 15 apresentam as isotermas linearizadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

A tabela 7 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich.

Tabela 7: Parâmetros de linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de Mn(II) pela semente da *Moringa oleifera*.

Langmuir			Freundlich		
$Q_{\text{max}}(\text{mg g}^{-1})$	R_L	R^2	$K_f(\text{L mg}^{-1})$	n	R^2
10,35	0,24	0,9943	1,19	9,3	0,9651

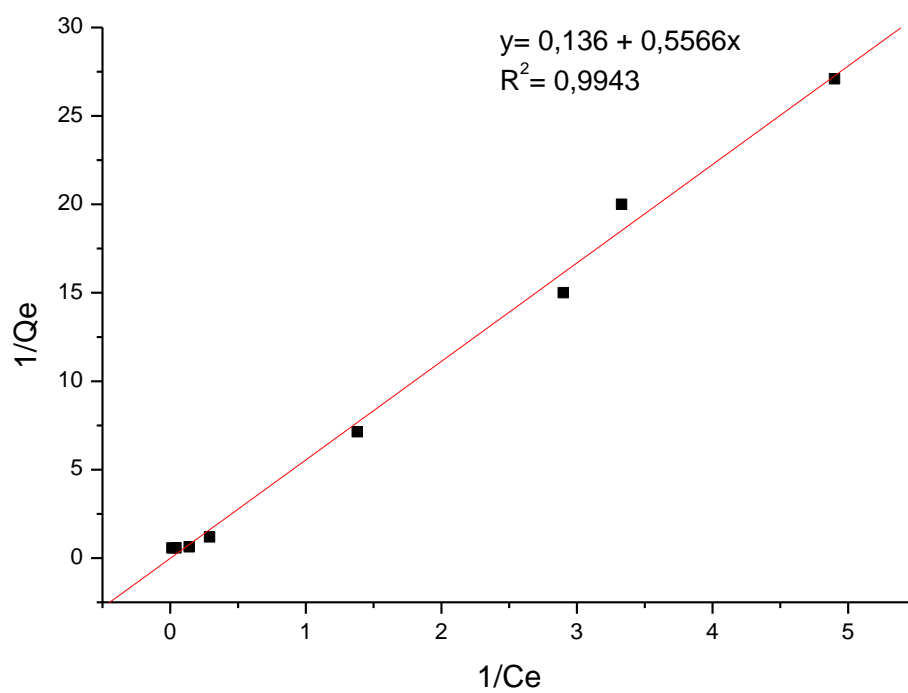


Figura 14: Linearização da isoterma de adsorção de Mn(II) aplicada ao modelo de Langmuir.

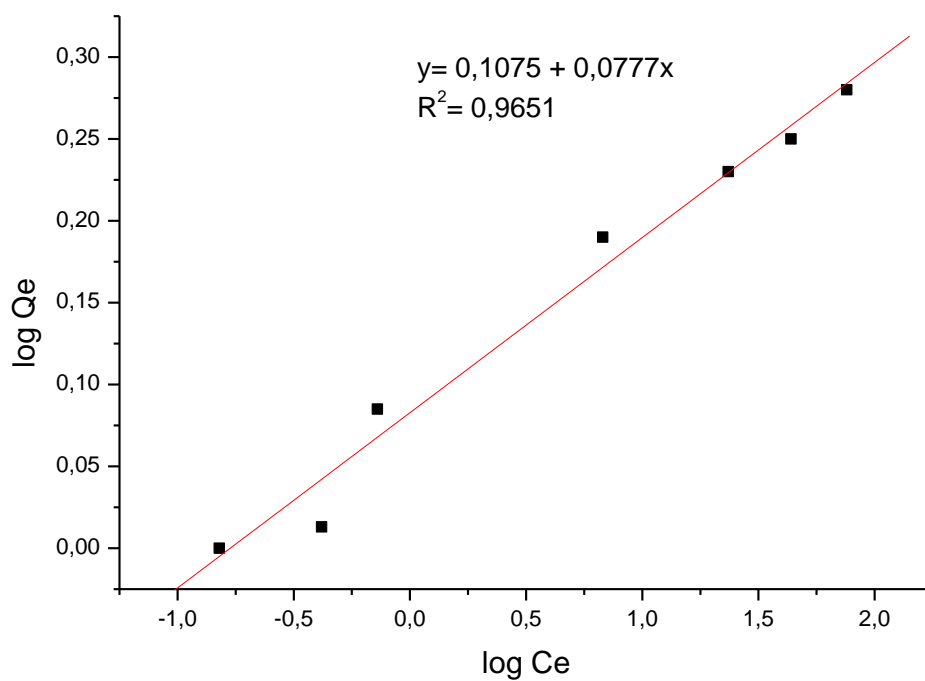


Figura 15: Linearização da isoterma de adsorção de Mn(II) aplicada ao modelo de Freundlich.

O resultado experimental apresentou melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, como pode ser verificado pelo valor do coeficiente de correlação. Considerando as bases teóricas em que se estabelece o modelo de Langmuir, a boa correlação dos dados indica que o processo ocorre por cobertura da monocamada superficial do adsorvente de forma homogênea e sem interação lateral. As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Os parâmetros de Langmuir R_L e $Q_{máx}$ refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e são usados para comparar o desempenho da biossorção. Para esse modelo, o $Q_{máx} = 10,35 \text{ mg g}^{-1}$ indica que é possível adsorver 10,35 mg de Mn(II) por grama da semente da *Moringa oleifera*. Já o parâmetro $R_L = 0,25$ indica uma adsorção favorável.

5.5. Competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção

Durante o desenvolvimento de um método analítico se faz necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Uma vez otimizadas as condições operacionais para os estudos de remoção, passou-se para a etapa seguinte que constituiu no estudo do efeito de alguns íons que poderiam interferir na remoção de Mn(II) para o procedimento proposto. Foi realizado um estudo do desempenho adsorativo de íons Mn(II) na presença de possíveis interferentes. As espécies estudadas foram: Na(I), Ca(II), Mn(VII), Mg(II) e Fe(III), e também quando estavam todos os íons presentes na mesma solução.

A influência dos concomitantes foi verificada através da comparação das porcentagens de remoção de uma solução contendo apenas íons Mn(II) com os resultados obtidos de remoção de Mn(II) naquelas que apresentavam os concomitantes na mesma proporção que o íon de interesse, e também numa concentração 50 vezes maior que o Mn(II). A porcentagem de remoção foi calculada com base no sinal analítico médio obtido antes e após o procedimento de remoção e os ensaios realizados em duplicata. Para este estudo, uma determinada espécie é considerada como interferente para a remoção de Mn(II) no

procedimento proposto, quando a diferença entre os valores de remoção da solução contendo apenas íons Mn(II) e aquelas contendo os possíveis íons interferentes for superior a 10% (Coelho, 1995).

Assim, o fator de interferência, **FI**, é definido por:

$$FI = A'/A$$

Onde **A'** é o valor da porcentagem de remoção relativa à solução de Mn(II) na presença do possível interferente, e **A** é a porcentagem de remoção relativa à solução de Mn(II) na ausência do possível interferente. Quando $FI = 1,00$ significa que não há interferência, enquanto fatores maiores que 1,10 ou menores que 0,90 indicam um aumento ou um decréscimo do sinal analítico devido ao interferente.

A Tabela 8 mostra o fator de interferência determinado.

Tabela 8: Fatores de interferência dos íons concomitantes na remoção de Mn(II) quando se utiliza a semente de *Moringa oleifera* como adsorvente.

Interferente	Concentração	Concentração	FI
	Mn(II) (mg L ⁻¹)	Interferente (mg L ⁻¹)	
Na(I)	4	4	1,08
	4	200	0,92
Ca(II)	4	4	0,95
	4	200	0,94
Mn(VII)	4	4	0,91
	4	200	0,94
Mg(II)	4	4	0,96
	4	200	0,96
Fe(III)	4	4	1,00
	4	200	1,27

Como pode ser observado, apenas o íon Fe(III), quando estava presente em quantidades 50 vezes maiores que o Mn(II) apresentou interferência na adsorção de Mn(II),

provavelmente porque o ferro compete com o Mn(II) pelos sítios de adsorção. Os demais íons estudados não apresentaram interferência.

5.6. Testes de Exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada por teste de recuperação, por meio do método de adição de padrão em amostras de água (água mineral, de torneira e água de rio). As amostras de rio foram coletadas do Rio Uberabinha (Uberlândia – MG). Uma vez que a concentração do analito nas amostras estava abaixo do limite de detecção da técnica de detecção (FAAS), as mesmas foram fortificadas com concentrações de Mn(II) e Mn(VII) com concentrações de 4 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} . As amostras de água mineral continham íons cálcio, bicarbonato, fluoreto, sódio em concentrações inferiores à concentração de Mn(II). Os resultados para recuperação de Mn(II) e Mn(VII) são apresentados na Tabela 10.

Os resultados apresentados na Tabela 9 evidenciam que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, visto que a recuperação dos íons Mn(II) e Mn(VII) apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (Association of Official Analytical Chemists).

A exatidão do método também foi avaliada por meio da análise do material certificado de águas APS 1075. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 9: Estudos de recuperação de manganês em amostras de águas

Amostra	Mn(II)	Mn(VII)
	Recuperação (%)	Recuperação (%)
Amostra 1	90.5	97.4
	104.3	99.7
Amostra 2	116.9	89.4
	112.6	104.6
Amostra 3	97.6	101.7
	102.1	108.4
Amostra 4	116.9	109.9
	112.6	103.5
Amostra 5	99.7	107.8
	82.0	95.7
Amostra 6	91.9	100.7
	96.1	96.7

Tabela 10: Análise de manganês em material de referência.

Amostra	Método proposto			Valor Certificado
	Mn(II)	Mn(VII)	Mn(II) + Mn(VII)	
APS- 1075	93.7 ± 0.4	N.D	93.1 ± 0.1	99.4 ± 0.3

Valores: mg L⁻¹ N.D: não detectado

5. CONCLUSÕES

O ponto central do método desenvolvido está na variação da porcentagem de adsorção das espécies inorgânicas de manganês de acordo com o pH do meio, uma vez que o pH altera a carga superficial do adsorvente alterando sua capacidade em adsorver cátions e ânions. Desta

forma, foi possível observar que em valores de pH 3,0, apenas o Mn(II) é retido, confirmando a possibilidade de um método de extração com elevada seletividade.

Ensaio de caracterização físico-química foram importantes para elucidar a composição química, bem como a morfologia do material adsorvente. Através da Espectroscopia de Infravermelho Médio, foi possível elucidar os principais sítios de ligação, e conseqüentemente, inferir os mecanismos envolvidos na interação entre o metal e o adsorvente.

De acordo com o estudo das isothermas de adsorção, em princípio propõe-se que o processo de adsorção se desenvolva por meio de interações entre o adsorbato e a superfície do material através de adsorção química, como é indicado pela isoterma de Langmuir (coeficiente de correlação igual a 0,9974). A relação massa de adsorbato (mg) pela massa do adsorvente (g) encontrada foi de 10,35 mg g⁻¹ sinalizando que a espécie Mn(II) apresenta interações favoráveis em se ligar aos sítios ativos do adsorvente.

A exatidão do método pôde ser comprovada por meio de testes de recuperação e análise de material certificado, comprovando que o método pode ser aplicado para análise de especiação de manganês em amostras de água.

8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arris, S.; Bencheikh, L. M.; Miniai H. A. "Preparation and characterisation of an natural adsorbent used for elimination of pollutants in wastewater". Energy Procedia 18, 1145-1151, **2012**.

Abburri, K. "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin". Journal of Hazardous Materials 105, 143-156, **2003**.

Adams, F.C. "Elemental speciation: where do we come from? where we go?". Journal of Analytical Atomic Spectrometry 19, 1090–1097, **2004**.

Aguilar, M. R. M. P.; Novais, A. C.; Serpa, A. W.. "Remoção de Metais em efluentes industriais por aluminossilicatos". Química Nova 25, 1145-1154, **2002**.

Almeida, I. L. S.; Filho, N. S. A.; Alves, M. I. R.; Carvalho, B. G.; Coelho, N. M. M. "Removal of BTEX from aqueous solution using *Moringa oleifera* seed cake". Environmental Technology 33, 1299–1305, **2011**.

Alves, V. N.; Araújo, C. S. T.; Coelho, N. M. M. "Potencialidades do vermicomposto na adsorção de íons prata". Horizonte Científico, vol. 1, No. 9, **2008**.

Alves, V.N., Mosquetta, R., Coelho, N.M.M., Bianchin, J.N., Roux, K.C. P., Martendal, E., Carasek, E. "Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS". Talanta 80, 1133–1138, **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". Journal of Automated Methods and Management in Chemistry 2011, 1–6, **2011**.

Anwar, F.; Rashis, U. "Physico-chemical characteristics of *Moringa oleifera* seeds and seeds oil from a wild provenance of Pakistan". J. Bot. 39, 1443-1453, **2007**.

Araújo, C. S. T.; Melo, E. I.; Alves, V. N.; Coelho, N. M. M. "Use of *Moringa Oleifera* Lam. Seeds As a Natural Solid Adsorbent For Removal of Ag(I) In Aqueous Solutions". Journal of the Brazilian Chemistry Society 21, 1727-1732, **2010** (a).

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 78, 333-336, **2009**.

Babel, S.; Kurniawan, A. T. "Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan". Chemosphere 54, 951-967, **2003**.

Bag, H.; Lale, M.; Turkey, A.R. *“Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on saccharomyces cerevisiae immobilized sepiolite”*. Talanta 47, 689-696, **1998**.

Camel, V. *“Solid phase extraction of trace elements – Review”*. Spectrochimica Acta Part B 58, 1177-1233, **2003**.

Cornelis, R. Nordberg, M. *“General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation”* Elsevier, 29-38, **2007**.

Crow, D. R. *“Principles and applications of electrochemistry”*. Blackie Academic & Professional, **1994**.

Curbelo, F. D. S. *“Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada”*. Dissertação de Mestrado, p.102, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, **2002**.

Do Carmo, S.N., Damásio, F.Q., Alves, V. N., Marques, T. L., Coelho, N. M. M. Coelho. *“Direct determination of copper in gasoline by Flame Atomic Absorption Spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husks”*. Microchemical Journal 110, 320-325, **2013**.

Emteborg, H., Baxter, D.C., Sharp, M., Frech, W. *“Evaluation, mechanism and application of solid-phase extraction using a dithiocarbamate resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters”*. Analyst 120, 69–77, **1995**.

Filgueiras, A.V.; Capelo, J. L.; Lavilla, I.; Bendicho, C. *“Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion vfor determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry”*. Talanta 53, 433-441, **2000**.

Fukushima, A. R.; Azevedo, F. A. *“História da Toxicologia Parte I, Um Breve Panorama Brasileiro”*. Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade 1, 2-31, **2008**.

Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa; S. N.; Smith, D. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". Journal Chemical Society, 3973-3993, **1960**.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. "Adsorption, Surface Area and Porosity". 1.ed. London and New York: Academic Press, **1962**.

Liu, H; Chen, W, Liu, C; Liu, W; Dong, C. "Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine". Microporous and Mesoporous Materials 194, 72–78, **2014**.

Herbert, M. R., Russo, J. P., Yang, S., Roohi, J., Blaxill, A., Kahler, S. G., Cremer, L., and Hatchwell, E. "Autism and environmental genomics". Neurotoxicology 27, 671-684, **2006**.

Hjeresen, D. L., Anastas, P.; Ware, S.; Kirchhoff, M. PeerReviewd: Green Chemistry Progress & Challenges. Environ. Sci. Technol., 35,105A, **2001**.

Jose, T.A., Silveria, B.S., Vasconcelos, L.M., Cavada, B.S., Moriera, R.A.. "Compositional and nutritional attributes of seeds from the multipurpose tree *Moringa oleifera* Lam." J. Sci. Food Agric. 79, 815– 820, **1999**.

Kerr, W. E "Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil". Uberlândia, MG, UFU DIRIU, **1999**.

Lima, R., Leandro, K.C., Santeli, R. E. "Lead Preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry". Talanta 43, 977-983, **1996**.

Liu, T. F. Y.; Feng, B.; Zeng, G.; Yang, C.; Zhou, M.; Zhou, H.; Tan, Z.; Wang, X. "Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials*, 160, 655–661, **2008**.

Madrid, Y.; Camara, C. "Biological substrates for metal preconcentration and speciation". *Trends in Analytical Chemistry* 16, 36-44, **1998**.

Martins, I., Lima, I.V. "Ecotoxologia do manganês e seus compostos". Salvador: Série Cadernos de Referência Ambiental, 57-89, **2001**.

Mo, J.; Shi, L.; Gu, Y.; Yan, G. "Adsorption of platinum(IV) onto D301R resin". *Rare Metals* 27, 233-237, **2008**.

Morton, J. F. "The Horseradish Tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) – A Boon To Arid Lands?" *Economic Botany* 45, 318-333, **1991**.

Namasivayam, C.; Kumar, M. D.; Selvi, K.; Begun, R. A.; Vanathi, T.; Yamuna, R. T. "Waste Coir Pith – a Potential Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters". *Biomass & Bioenergy* 21, 477-483, **2001**.

Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S. P.; Mishra, B.K. "Adsorption of organic molecules on silica surface". *Advanced in Colloid and Interface Science* 121, 77-110, **2006**.

Pollard, S. J.T.; Thompson, F. E.; McConnachie, G. "Microporous carbons from *Moringa oleifera* husks for water purification in less developed countries". *Water Research* 29, 337-347, **1995**.

Rao, M. M.; Rameshb, A.; Rao, G. P. C.; Sessaiah, K. "Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls". *Journal of Hazardous Materials* 129, 123–129, **2006**.

Regalbuto, J. R.; Robles, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation", University of Illinois: Chicago, **2004**.

Romanielo, L. L. “*Modelagem matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente*”. Tese de Doutorado, p.240, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, **1999**.

Santamaria, A. B. “*Manganese exposure, essentiality & toxicity*”. Indian Journal of Medical Research 128, 484-500, **2008**.

Saric, M., and Lucchini, R. “Manganese. In *Handbook on the Toxicology of Metals*”, Elsevier, 645-674, **2009**.

Senesi, N. “*Composted materials as organic fertilizers*”. Science of the Total Environment 81, 521-542, **1989**.

Silva, C. A.; Miranda, F. M.; Paula, L. O.; Coelho, N. M. M. “*Uso da Moringa oleifera Para Remoção De Flúor Em Águas*”. Revista Analytica 21, 72-75, **2006**.

Shu, Z.; Du, R.; Wang, X.; Xiong, C, Li, T. “*Adsorption of XSD-296 for Cr(VI)*”. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17, 869-873, **2007**.

Ulson, S. A. A.; Schwanke, R. O.; Maliska, C. R. “*Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y*”. In: Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro-RJ, 1-8, **2003**.

Veglio, F.; Beolchini, F. “*Removal of metals by biosorption: a review*”. Hydrometallurgy 44, 301-316, **1997**.

Versiani, L. C. F. “*Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes Moringa oleifera*”. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, **2008**.

Warhurst, A. M. “*Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from Moringa oleifera*”. Carbon. 35, 1039-1045, **1997**.

Zhang, Y.; Li, S.; Wu, X.; Zhao, X. “*Macroporous Resin Adsorption for Purification of Flavonoids in Houttuynia cordata Thunb*”. Chinese Journal of Chemical Engineering 15, 872-876, **2007**.