

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



UFRJ

Lucas André Bezerra Salgado

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES AMBIENTAIS POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA
REGIÃO DO VISÍVEL**

Rio de Janeiro

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



UFRJ

Lucas André Bezerra Salgado

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES AMBIENTAIS POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA
REGIÃO DO VISÍVEL**

Trabalho de conclusão do curso de Química –
Atribuições Tecnológicas do Instituto de
Química, Centro de Ciências Matemáticas e da
Natureza, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos para a
conclusão da graduação em Química –
Atribuições Tecnológicas.

Orientadoras: Jéssica Frontino Paulino
Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

S164d Salgado, Lucas André Bezerra
Determinação de metais em matrizes ambientais por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível / Lucas André Bezerra Salgado. -- Rio de Janeiro, 2023.
67 f.

Orientadora: Jéssica Frontino Paulino.
Coorientadora: Fernanda Veronesi Marinho Pontes.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Espectrofotometria de absorção molecular. 2. Matrizes ambientais. 3. Metais potencialmente tóxicos. 4. Química analítica. I. Paulino, Jéssica Frontino, orient. II. Pontes, Fernanda Veronesi Marinho, coorient. III. Título.

DEDICATÓRIA

À minha mãe, como gratidão e reconhecimento de todo seu esforço e de todo seu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, reverencio e agradeço a Èṣù por abrir o caminho para que todos os meus objetivos e sonhos pudessem se tornar realidade.

Agradeço aos orixás, Òṣàgiyán, Yemoja e toda a minha espiritualidade por me conduzirem até este momento tão importante. Ao meu padrinho e protetor Navizala, por guiar a minha trajetória com toda sua sabedoria e seus conselhos que me permitiram superar todas as dificuldades com paciência e persistência.

Aos meus pais, Vani e André, por me possibilitar a melhor educação diante de todas as dificuldades e adversidades que tivemos nas nossas vidas. Em especial, à minha mãe por ser a minha maior incentivadora, por todos os sacrifícios que fez para que eu pudesse chegar a este momento e por acreditar sempre no meu potencial, especialmente todas as vezes que eu mesmo duvidei, nunca me permitindo desistir.

Ao meu avô Beto, que sem dúvida seria a pessoa mais orgulhosa de todas com esta etapa da minha vida. Eu tenho certeza da alegria que o senhor deve estar e sei que, mesmo não vivenciando a minha graduação, esteve presente comemorando cada conquista.

À minha namorada, Gabrielle Procópio, por ser muito mais que minha companheira e por me apoiar em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis, com todo o seu amor, carinho e compreensão.

A todos os colegas e amigos que a UFRJ me presenteou, por possibilitarem com que a vida acadêmica fosse mais alegre e leve com todas as vivências e experiências durante esses anos.

A todos os professores e professoras da UFRJ que contribuíram para a minha formação, em especial, às minhas orientadoras, Jéssica Paulino e Fernanda Veronesi, por todo aprendizado e conhecimento compartilhado durante a graduação e no desenvolvimento deste trabalho.

SALGADO, Lucas André B. Determinação de metais em matrizes ambientais por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

RESUMO

Com os progressivos avanços tecnológicos, o consumo de equipamentos eletroeletrônicos vem aumentando diante da dinâmica socioeconômica mundial. No entanto, o descarte inadequado resulta em significativos impactos ao meio ambiente e à saúde humana pela deposição de elevados teores de metais potencialmente tóxicos. Nesse contexto, o presente trabalho buscou determinar as concentrações de Zn, Mn e Fe em extratos acéticos contendo majoritariamente Mn e Zn, simulando uma matriz ambiental contaminada por resíduos de pilhas gastas. A análise baseou-se na formação de compostos coloridos pela reação dos cátions metálicos de Zn, Mn e Fe com reagentes cromogênicos específicos (ditizona, formaldoxima e 1,10-fenantrolina, respectivamente), sendo determinados a partir da técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível. Alguns parâmetros analíticos foram determinados para avaliar o desempenho e a aplicabilidade dos métodos propostos. As concentrações de Zn, Mn e Fe obtidas em trabalhos anteriores, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), foram definidas como valores de referência para avaliar o desempenho do método proposto. Os parâmetros avaliados foram: linearidade na faixa de trabalho, recuperação, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ). Os métodos apresentaram linearidade na faixa de 0,2 – 0,6 mg L⁻¹ para Zn; 0,3 – 1,1 mg L⁻¹ para Mn e 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ para Fe, para os quais os coeficientes de determinação (R^2) foram maiores ou iguais a 0,95. Os valores de LD e LQ foram, respectivamente, iguais a 0,0013 mg L⁻¹ e 0,071 mg L⁻¹ para o Zn; 0,034 mg L⁻¹ e 0,080 mg L⁻¹ para o Mn; 0,034 mg L⁻¹ e 0,098 mg L⁻¹ para o Fe. Os métodos colorimétricos aplicados para a determinação de Mn e Fe apresentaram resultados satisfatórios para as duas amostras estudadas (A e B), ou para pelo menos uma delas, quanto aos parâmetros testados (teste t, recuperação e repetibilidade), em comparação aos valores de referência. Desta forma, a utilização

da formaldoxima e da 1,10-fenantrolina mostraram-se aplicáveis para a análise de matrizes tais quais as estudadas nesse trabalho. O método proposto na determinação de Zn demonstra semelhança estatística entre o resultado obtido e o valor de referência, porém apresenta uma tendência a recuperações superiores a 100% (indicado possível influência de interferentes) e baixa repetibilidade. Para consolidação deste método estudos complementares devem ser realizados.

Palavras-chave: espectrofotometria de absorção molecular; matrizes ambientais, metais potencialmente tóxicos; pilhas gastas.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura molecular da ditizona (H_2Dz) (Adaptado de ARMELAO et al., 2006)..... | 22 |
| Figura 2: Estrutura molecular do ditizonato metálico, $M(HDz)_n$, ($M = Zn^{2+}$, Hg^{2+} , entre outros) (Adaptado de MARCZENKO, 2000)..... | 23 |
| Figura 3: Reação de formação do complexo de Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina (Adaptado de BREITKREITZ et al., 2014)..... | 26 |
| Figura 4: Descrição gráfica da faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, sensibilidade, LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação) em uma curva analítica (Adaptado de INMETRO, 2022). | 28 |
| Figura 5: Descrição da montagem das colunas de solo (Adaptado de SANTOS, 2023). | 37 |
| Figura 6: Resumo experimental do preparo da amostra com ácido acético a $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator – primeira etapa do protocolo BCR (Adaptado de SANTOS, 2023). | 38 |
| Figura 7: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Zn. .. | 40 |
| Figura 8: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Mn. . | 43 |
| Figura 9: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Fe. .. | 45 |
| Figura 10: Espectro de absorção na região do visível – Análise da influência de Mn e Fe no método de quantificação de Zn com ditizona, para os metais com concentração $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ | 47 |
| Figura 11: Espectros de absorção na região do visível na quantificação de Fe com 1,10-fenantrolina, com os metais na concentração $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ – (a) Análise de Fe isolado; (b) Análise de mistura Fe-Zn-Mn..... | 48 |
| Figura 12: Espectros de absorção na região do visível – Análise da influência de Mn e Zn na quantificação de Mn com formaldoxima, para os metais com concentração $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ | 48 |
| Figura 16: Curva de calibração para análise de Zn, na faixa de trabalho $0,2 - 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ | 50 |
| Figura 17: Curva de calibração para análise de Mn, na faixa de trabalho $0,3 - 1,1 \text{ mg L}^{-1}$ | 51 |
| Figura 18: Curva de calibração para análise de Fe, na faixa de trabalho $0,1 - 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Composição média em porcentagem em massa (% m/m) dos metais presentes nos componentes de pilhas comuns e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA <i>et al.</i> , 2014) | 19 |
| Tabela 2: Regiões do espectro eletromagnético (Adaptado de SKOOG, 2009). | 20 |
| Tabela 3: Comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) dos complexos de ditizona-metal (Adaptado de MERIWETHER, L. S. et al., 1965)..... | 23 |
| Tabela 4: Critérios de aceitação para recuperação sugeridos pela AOAC (Adaptado de INMETRO, 2020)..... | 31 |
| Tabela 5: Critérios de aceitação para repetibilidade sugeridos pela AOAC (Adaptado de INMETRO, 2020)..... | 33 |
| Tabela 6: Parâmetros analíticos dos métodos propostos para determinação de Zn, Mn e Fe | 52 |
| Tabela 7: LD e LQ para os métodos colorimétricos. | 53 |
| Tabela 8: Concentração média e desvio padrão para os metais nas amostras obtidos pelos métodos colorimétricos, e seus valores de referência (n=3)..... | 54 |
| Tabela 9: Desvio padrão relativo, em %, dos métodos empregados na quantificação de cada analito nas amostras..... | 55 |
| Tabela 10: Valores de F na comparação dos métodos analíticos (P=0,05)..... | 56 |
| Tabela 11: Valores de t para comparação dos resultados utilizando os métodos propostos e o método de referência (P=0,05). | 57 |
| Tabela 12: Recuperação de Zn, Mn e Fe nas amostras analisadas. | 58 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ – Comprimento de onda

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

APHA - *American Public Health Association*

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC - *Association of Official Analytical Chemists*

BCR - *Community Bureau of Reference*

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

RSD – *Relative standard deviation* (Desvio padrão relativo)

ICH - *International Conference on Harmonisation*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IEC - *International Electrotechnical Commission*

ISO - *International Organization for Standardization*

FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MCR - Materiais de Referência Certificados

NBR – Norma Brasileira

REEE - Resíduos de Equipamentos Eletrônicos

UV-Vis - Ultravioleta-visível

XRF - *X-ray Fluorescence*

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 Pilhas comuns e alcalinas | 17 |
| 2.2 Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis..... | 19 |
| 2.3 Métodos colorimétricos na quantificação de metais | 21 |
| 2.3.1 Ditizona..... | 21 |
| 2.3.2 Formaldoxima | 24 |
| 2.3.3 1,10-fenantrolina..... | 25 |
| 2.4 Avaliação do desempenho de um método analítico | 27 |
| 2.4.2 Linearidade/ Faixa de trabalho/ Faixa linear de trabalho/ Sensibilidade | 27 |
| 2.4.3 Limite de detecção (LD)..... | 30 |
| 2.4.4 Limite de quantificação (LQ) | 30 |
| 2.4.5 Recuperação..... | 31 |
| 2.4.6 Precisão..... | 32 |
| 2.4.7 Ferramentas estatísticas para comparação de métodos analíticos | 33 |
| 2.4.7.1 Teste F de Snedecor | 34 |
| 2.4.7.2 Teste t de Student..... | 35 |
| 3 OBJETIVO..... | 36 |
| 4 METODOLOGIA..... | 36 |
| 4.1 Equipamentos | 36 |
| 4.2 Obtenção das amostras de trabalho | 37 |
| 4.3 Métodos aplicados na quantificação dos analitos | 39 |
| 4.3.1 Determinação de Zn – Método espectrofotométrico com ditizona | 39 |
| 4.3.1.1 Reagentes e soluções | 39 |
| 4.3.1.2 Influência da presença de ferro e manganês na determinação de zinco | 39 |
| 4.3.1.3 Curva de calibração | 40 |
| 4.3.1.4 Quantificação de Zn nas amostras de extratos de colunas de solo | 41 |
| 4.3.2 Determinação de Mn – Método espectrofotométrico com formaldoxima | 41 |
| 4.3.2.1 Reagentes e soluções | 41 |
| 4.3.2.2 Influência da presença de zinco e ferro na determinação de manganês | 42 |
| 4.3.2.3 Curva de calibração | 43 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.3.2.4 | Quantificação de Mn nas amostras de extratos de colunas de solo | 44 |
| 4.3.3 | Determinação de Fe – Método espectrofotométrico com 1,10-fenantrolina.. | 44 |
| 4.3.3.1 | Reagentes e soluções | 44 |
| 4.3.3.2 | Influência da presença de zinco e manganês na determinação de ferro | 44 |
| 4.3.3.3 | Curva de calibração | 46 |
| 4.3.3.4 | Quantificação de Fe nas amostras de extratos de colunas de solo | 46 |
| 4.4 | Determinação dos limites de detecção (LD) e dos limites de quantificação (LQ) dos métodos..... | 46 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 47 |
| 5.1 | Avaliação da aplicação dos métodos colorimétricos para cada metal na presença dos demais analitos | 47 |
| 5.2 | Avaliação das curvas de calibração dos métodos colorimétricos..... | 49 |
| 5.3 | Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) | 52 |
| 5.4 | Avaliação do desempenho analítico dos métodos propostos | 53 |
| 5.4.1 | Precisão dos métodos aplicados | 54 |
| 5.4.1 | Teste F – Comparação dos métodos analíticos..... | 55 |
| 5.4.2 | Teste t – Comparação dos métodos analíticos..... | 56 |
| 5.4.3 | Recuperação – Comparação dos métodos analíticos..... | 57 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 61 |
| 7 | REFERÊNCIAS..... | 62 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento tecnológico possibilita o desenvolvimento e a inserção de diversos equipamentos elétricos e eletrônicos em toda sociedade, dos quais destaca-se o consumo de pilhas e de baterias. No entanto, o consumismo exacerbado destas novas tecnologias diante da dinâmica socioeconômica mundial provoca a degradação ambiental a partir do descarte inadequado desses dispositivos eletrônicos (HOCH, 2016).

Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), ou lixo eletrônico (e-lixo), são os equipamentos que apresentaram defeitos de funcionamento durante sua produção ou que deixaram de funcionar durante sua utilização pelo consumidor. O lixo eletrônico é uma das fontes de resíduos sólidos em crescimento mais acelerado, sendo cerca de 50 milhões de toneladas de REEE descartadas anualmente, dos quais 60 e 90% são descartados inadequadamente ou comercializados ilegalmente (SILVAS *et al.*, 2015; RICHTER, 2022).

Atualmente, o descarte inapropriado de REEE tem sido um grande desafio socioambiental. Os impactos resultantes e significativos ao meio ambiente e à saúde humana estão diretamente relacionados à contaminação do solo, da água e do ar por componentes químicos presentes na produção desses aparelhos, dentre os quais alguns metais potencialmente tóxicos (tais como chumbo, mercúrio, zinco, magnésio, cádmio, cromo, ferro, entre outros) (CASTRO *et al.*, 2020; FRANCO *et al.*, 2021; DE FARIAS *et al.*, 2020).

Um dos REEE mais utilizados diariamente são as pilhas e baterias, tendo esses dispositivos eletroquímicos a função de realizarem reações de oxirredução para a conversão da energia química em energia elétrica (BOCCHI *et al.*, 2000).

Segundo a norma brasileira NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pilhas e baterias são classificadas como resíduos perigosos (classe I), os quais necessitam de uma destinação final apropriada com tratamentos específicos.

No Brasil, a maioria das pilhas e baterias após sua utilização é descartada juntamente com o lixo domiciliar sem formas adequadas de tratamento e disposição final de resíduos, sendo depositados a céu aberto (lixões) ou em aterros controlados

na grande maioria dos municípios brasileiros. O destino inadequado desses resíduos pode provocar o desencadeamento de processos corrosivos e, assim, o vazamento dos componentes potencialmente tóxicos presentes (mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel, manganês e zinco), os quais estão sujeitos à ação de agentes lixiviantes em decorrência do intemperismo natural, contaminando o solo (CÂMARA et al., 2012).

Conforme o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) a partir da Resolução nº 401 de 2008, são estabelecidos os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio presentes em pilhas e baterias comercializadas e fabricadas em todo território nacional, assim como os critérios e os padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado, os quais caracterizam-se pela destinação baseada no emprego de procedimentos técnicos de coleta, recebimento, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final para a minimização dos riscos ao meio ambiente. De acordo com o artigo 7º do capítulo II, os teores máximos de Hg, Cd e Pb presentes nas pilhas alcalinas e nas de Zn-C devem apresentar até 0,0005% em massa de mercúrio e 0,002% em massa de cádmio para pilha ou acumulador portátil; até 2,0% em massa de mercúrio para pilha-botão, bateria de pilha botão e pilha miniatura e traços de até 0,1% em massa de chumbo nesses dispositivos. No entanto, zinco e manganês, os principais componentes destes dispositivos, não são contemplados pela legislação vigente.

Para a análise dos impactos causados pelo descarte inapropriado dos REEE, a determinação dos teores de metais potencialmente tóxicos em matrizes ambientais é imprescindível. Diversas técnicas analíticas são empregadas para a determinação de metais nesse tipo de matriz, tais como a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), fluorescência de raios X (XRF, do inglês *X-ray Fluorescence*), entre outras. Também pode-se destacar a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) como alternativa para a quantificação de espécies químicas em solução. Dentre as características dessa técnica analítica, podem ser citadas a sua ampla aplicabilidade na identificação e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, alta sensibilidade, exatidão e significativa

seletividade a partir da implementação de instrumentos de simples manuseio e de baixo custo operacional (SALDANHA *et al.*, 1999; SKOOG, 2009).

Este trabalho teve como objetivo a aplicação de métodos analíticos baseados na espectrometria de absorção molecular na região do visível para a quantificação de analitos potencialmente tóxicos (Zn, Fe e Mn) em amostras ambientais provenientes de cenários simulados de solos contaminados por resíduos de pilhas irregulares. Essas amostras foram constituídas por extratos acéticos coletados a partir do estudo desenvolvido por Santos (2023) no Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica, do Departamento de Química Analítica (IQ/UFRJ).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilhas comuns e alcalinas

Desde os primeiros modelos, a evolução das pilhas ocorreu em um período de 200 anos a partir do experimento proposto pelo físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), sendo aperfeiçoada pelo químico John Daniell (1790-1845). Ao longo desse período, alguns sistemas ganharam notoriedade e importância devido a motivos históricos ou pela sua utilização em diversas aplicações no cotidiano, seja nos controles remotos, máquinas fotográficas, rádios, brinquedos, entre outros (SILVA *et al.*, 2011).

As pilhas são dispositivos eletroquímicos que têm como função converter energia química em energia elétrica por meio de reações de oxirredução. Internamente, são constituídos de uma unidade eletroquímica básica, denominada como “célula”, a qual consiste em um anodo (eletrodo negativo), um catodo (eletrodo positivo) e um eletrólito. Esses componentes estão contidos em um invólucro externo, geralmente de aço, e separados por materiais poliméricos ou papel (VIEIRA *et al.*, 2013).

Existem diferentes tipos de pilhas, as quais diferem entre si a partir dos materiais que compõe os eletrodos e o eletrólito. Dentre as inúmeras pilhas primárias comercializadas, ou seja, as quais podem ser utilizadas apenas uma vez, destacam-

se no mercado nacional as pilhas comuns ou zinco-carbono (Zn-C) e as pilhas alcalinas (BOCCHI *et al.*, 2000).

As pilhas comuns ou zinco-carbono (Zn-C), também conhecidas como pilhas de Leclanché, são constituídas por um bastão de grafite inserido em uma mistura de MnO_2 e carbono em pó como o catodo, sendo imerso em uma pasta eletrolítica contendo NH_4Cl e/ou $ZnCl_2$, e pequena quantidade de MnO_2 com função de despolarizante. O anodo é um recipiente cilíndrico de zinco no qual esses componentes estão contidos. Esse recipiente é revestido por um invólucro de aço inoxidável. Além disso, um separador poroso de plástico ou papelão evita o contato elétrico entre o anodo e o catodo (SILVA *et al.*, 2011). Já, nas pilhas alcalinas, o catodo é constituído por um bastão metálico em aço em contato com uma mistura de grafite e MnO_2 como catodo. O anodo é composto por um recipiente de zinco em pó, sendo a pasta eletrolítica uma solução de KOH (pH ~ 14) (BERNARDES *et al.*, 2004).

A composição média em porcentagem dos metais foi verificada em estudos realizados para a análise dos componentes eletroativos de pilhas comuns e alcalinas, tais como catodo, anodo e pasta eletrolítica, apresentando os resultados verificados conforme demonstrado na Tabela 1 (QUINTANILHA *et al.*, 2014).

Tabela 1: Composição média em porcentagem em massa (% m/m) dos metais presentes nos componentes de pilhas comuns e alcalinas (Adaptado de QUINTANILHA *et al.*, 2014)

| Elemento | Pilha Comum | Pilha Alcalina | Elemento | Pilha Comum | Pilha Alcalina |
|-----------------|--------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| Mn | 38,0 | 48,0 | Al | 7×10^{-2} | 1×10^{-2} |
| Zn | 31,0 | 20,0 | Ni | 2×10^{-3} | 6×10^{-2} |
| Si | 0,9 | 0,3 | Cu | 5×10^{-3} | 5×10^{-2} |
| Fe | 0,5 | 0,4 | Cr | 3×10^{-3} | 1×10^{-2} |
| K | 0,5 | 4,5 | Ti | 7×10^{-3} | 2×10^{-2} |
| Pb | 2×10^{-2} | ND | C | 27,0 | 25,5 |
| Ca | 5×10^{-2} | 8×10^{-2} | | | |

*ND = Não Detectável

2.2 Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis

A espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na quantificação de espécies químicas devido à robustez, ao baixo custo operacional, instrumentação relativamente simples e ao elevado número de aplicações desenvolvidas para as análises, quando comparada a outras técnicas espectroscópicas. Esta técnica se baseia na absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta em comprimentos de onda específicos por moléculas ou íons em solução (ROCHA e TEIXEIRA, 2004; SALDANHA *et al.*, 1999).

O espectro eletromagnético é o conjunto formado por radiações eletromagnéticas divididas em função de suas energias (frequências) com os seus comprimentos de onda (SKOOG, 2009).

Tabela 2: Regiões do espectro eletromagnético (Adaptado de SKOOG, 2009).

| Região | Faixa de comprimento de onda |
|-------------------|-------------------------------------|
| UV | 180 – 380 nm |
| Visível | 380 – 780 nm |
| IV-Próximo | 0,78 – 2,5 μm |
| IV-Médio | 2,5 – 50 μm |

Cada espécie molecular é capaz de absorver frequências características correspondentes da radiação eletromagnética, resultando na atenuação da intensidade do feixe de radiação incidente devido à transferência de energia para a molécula (SKOOG, 2009). Na análise quantitativa, o decréscimo da radiação é, dentro de certos limites, proporcional à concentração da espécie química a ser determinada (FILHO et al., 2010).

A transmitância T da solução é descrita em relação à fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na Equação 1.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Onde, P_0 é a potência do feixe de radiação incidente e P é a potência do feixe de radiação após atravessar a solução de análise.

A espectrofotometria é fundamentada na Lei de Beer, a qual é a base matemática para medidas de absorção (A) de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético (ROCHA e TEIXEIRA, 2004).

De acordo com a Lei de Lambert-Beer, a absorção da radiação dependerá do caminho óptico percorrido no meio absorvente e da concentração das espécies

absorventes que interagem com o feixe de radiação. A absorvância de uma solução está relacionada com a transmitância a partir de uma função logarítmica. (SKOOG, 2009; FILHO *et al.*, 2010).

$$A = \log(P_0/P) = \epsilon bc \quad (2)$$

Onde c é a concentração da espécie absorvente; b é o caminho óptico da cela de medida e a absorvidade molar de um determinado analito é ϵ .

2.3 Métodos colorimétricos na quantificação de metais

Os métodos colorimétricos são caracterizados pela sua elevada sensibilidade e precisão, diante da sua ampla aplicabilidade e versatilidade, para a determinação de elementos químicos a partir da utilização de instrumentação para análise de baixo custo operacional na obtenção de resultados com significativa confiabilidade (MARCZENKO, 2000).

As análises são fundamentadas na identificação e na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies químicas não absorventes a partir de reações seletivas desses analitos com reagentes cromogênicos específicos, os quais possibilitam a formação de compostos coloridos que absorvem na região do ultravioleta e visível (NASCIMENTO, 2010). Entre os reagentes cromogênicos, destacam-se a ditizona, formaldoxima e 1,10-fenantrolina para a quantificação de Zn, Mn e Fe, respectivamente.

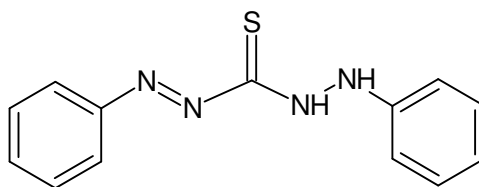
2.3.1 Ditizona

Difeniltiocarbazona ou ditizona ($C_{13}H_{12}N_4S$), H_2Dz , é um sólido preto-violeta o qual foi sintetizado primeiramente pelo químico alemão Emil Fischer, que observou as reações desse composto com diferentes metais formando produtos coloridos. Entretanto, nenhum uso analítico era realizado até que Hellmut Fischer demonstrou grande utilidade para a detecção e determinação de traços de diversos metais com a ditizona (ARMELAO *et al.*, 2006; APHA, 1992). A ditizona é um dos mais importantes

reagentes quelantes que são usados na complexação de metais para formar ditizonatos metálicos (RAUF *et al.*, 2015).

A H₂Dz apresenta um elevado grau de solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, dissolvendo facilmente em clorofórmio e em tetracloreto de carbono. Esses dois solventes são usados exclusivamente na preparação de soluções de ditizona para fins analíticos (MARCZENKO, 2000; RAUF *et al.*, 2015).

Figura 1: Estrutura molecular da ditizona (H₂Dz) (Adaptado de ARMELAO *et al.*, 2006).



O espectro eletrônico visível de H₂Dz é caracterizado por duas absorções intensas em $\lambda = 440\text{--}450\text{ nm}$ e $605\text{--}625\text{ nm}$, cuja posição depende da natureza do solvente e da concentração (ARMELAO *et al.*, 2006; APHA, 1992).

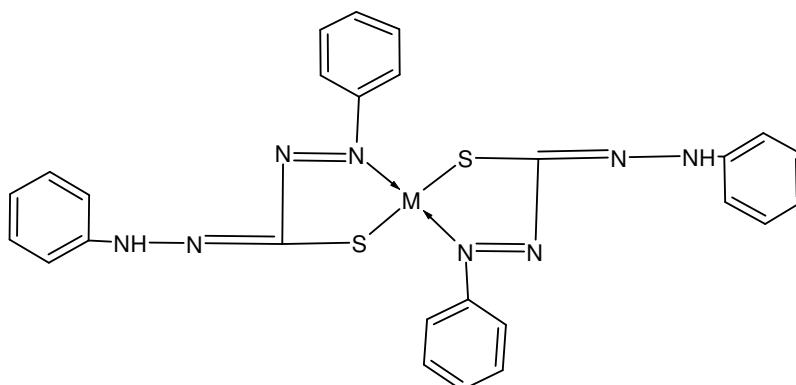
Os ditizonatos metálicos, M(HDz)_n (onde M = Zn, Cd, Hg, Pt, entre outros), são complexos facilmente obtidos pela reação entre a ditizona (H₂Dz) e um íon metálico, resultando em intensa absorção na região visível do espectro em $\lambda = 520\text{--}540\text{ nm}$ para o Zn(HDz)₂. O íon metálico central influencia diretamente a estabilidade fotoquímica e, em alguns casos, as cores dos complexos (BARROS *et al.*, 2018). Diferentes compostos de coordenação com a espécie aniônica, HDz⁻, podem ser sintetizados e caracterizados em geometria tetraédrica ou quadrado-planar (ARMELAO *et al.*, 2006).

Tabela 3: Comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) dos complexos de ditizona-metal (Adaptado de MERIWETHER, L. S. *et al.*, 1965).

| Complexo - $M(\text{HDz})_2$ | $\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) |
|------------------------------|------------------------------|
| Zn | 520 - 540 |
| Cu | 545 |
| Hg | 490 |
| Cd | 514 |
| Mn | 515; 608 |
| Pb | 518; 608 |
| Pd | 450; 570; 640 |
| Ni | 480; 565; 665 |

Na análise química para quantificação de zinco em amostras, ao agitar uma solução aquosa desse analito com uma solução de ditizona em CCl_4 , ocorre a formação do complexo de $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, molécula tetraédrica, a qual contém dois grupos de ligantes coordenados ao zinco através do enxofre e nitrogênio, formando dois anéis quelatos de cinco membros em torno do átomo de metal (MARCZENKO, 2000; ARMELAO *et al.*, 2006).

Figura 2: Estrutura molecular do ditizonato metálico, $M(\text{HDz})_n$, ($M = \text{Zn}^{2+}$, Hg^{2+} , entre outros) (Adaptado de MARCZENKO, 2000).



No entanto, devido à capacidade do reagente cromogênico formar compostos de coordenação estáveis com uma variedade de outros metais, são necessários mecanismos que minimizem os efeitos desses interferentes durante o processo de análise.

A seletividade do método da ditizona para o Zn pode ser obtida mediante o controle da acidez do meio reacional e a utilização de agentes mascarantes. Em pH 4,0 - 5,5, as reações de complexação da ditizona com Cu, Ag, Hg, Bi, Pb, Cd, Ni e Co em pequenas quantidades são desfavorecidas devido à formação de complexos mais estáveis desses íons metálicos com o tiosulfato (MARCZENKO, 2000; APHA, 1992).

O método da ditizona pode ser aplicado na quantificação de zinco em água, solo, resíduos líquidos, materiais biológicos, entre outros. De acordo com a *American Public Health Association* (APHA) em *Standard methods for the examination of water and wastewater* (1992), a aplicação do método é demonstrada a partir da descrição experimental para a determinação desse analito em amostras de água potável, apresentando limite de quantificação (LQ) igual a 0,06 mg L⁻¹ na faixa de concentração de até 0,3 mg L⁻¹ de Zn.

2.3.2 Formaldoxima

Em 1898, Dunstan e Bossi verificaram que a formaldoxima (ou formaldeído oxima) (H₂C=NOH) promovia o surgimento de espécies intensamente coloridas a partir da reação, em soluções alcalinas, com sais de metais de transição (como Mn, Fe, Ni, entre outros) (GOLOVANOV *et al.*, 2021).

O método com formaldoxima tornou-se uma das técnicas mais confiáveis para determinação espectrofotométrica de manganês na região do visível na presença de outros metais (GOLONAVOV *et al.*, 2021). O método da formaldoxima tem sido amplamente aplicado na determinação espectrofotométrica de manganês devido à alta sensibilidade e rápida formação de complexo colorido estável. Esse método colorimétrico baseia-se na complexação de Mn(II) com formaldoxima em solução alcalina, formando um produto de coloração avermelhada (MORAIS *et al.*, 2005).

O complexo colorido formado na solução apresenta uma relação Mn:CH₂NOH no complexo igual a 1:6, [Mn(ON=CH₂)₆]²⁻. Esse composto apresenta uma absorção intensa em $\lambda = 450$ nm, possibilitando, portanto, a sua quantificação nesse comprimento de onda característico do complexo (MARCZENKO, 2000).

No entanto, o método pode apresentar significativa interferência ocasionada pela presença de Fe(II), devido à formação do complexo de ferro-formaldoxima, o qual pode acarretar em resultados equivocados dos sinais de absorção na determinação de manganês. Entretanto, estudos demonstraram que o complexo de ferro-formaldoxima pode ser decomposto na presença de agente redutor e de agente mascarante, dos quais se destacam, respectivamente, hidroxilamina e EDTA, sem afetar o sinal relacionado ao composto de Mn-formaldoxima (MORAIS *et al.*, 2005; MARCZENKO, 2000).

A formaldoxima tem sido aplicada na determinação de manganês em água, materiais biológicos, plantas, minerais de silicato e carbonato, entre outros. Conforme estudo realizado por MORAIS *et al.* (2005), o método colorimétrico com a formaldoxima foi aplicado na análise de amostras de águas naturais por injeção em fluxo (FIA, do inglês *flow injection analysis*) para a quantificação de manganês na faixa de concentração de até 4,0 mg L⁻¹, obtendo como limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) valores iguais a 0,24 mg L⁻¹ e 0,48 mg L⁻¹, respectivamente. Já, em pesquisa desenvolvida por Liu e Jiang (2000), a determinação desse elemento foi realizada na análise de amostras de ração animal, tendo a sua quantificação no intervalo de 0,5 – 10 mg L⁻¹. Além disso, os parâmetros analíticos de LD e LQ demonstrados pelo estudo para o método apresentaram valores iguais a 0,04 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente.

2.3.3 1,10-fenantrolina

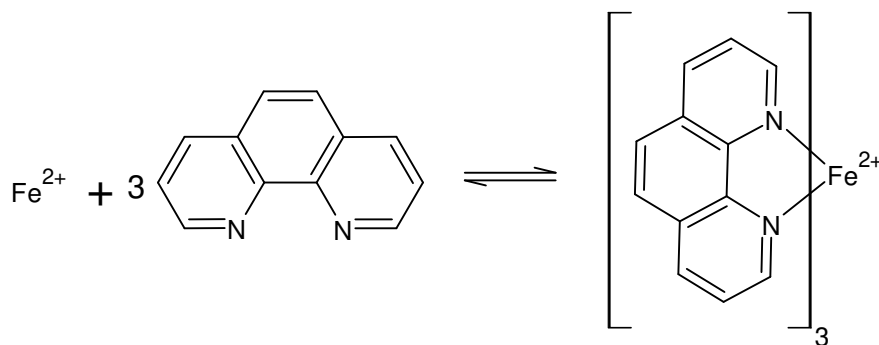
Na literatura, existe uma variedade de técnicas analíticas que são comumente empregadas para a determinação de ferro em diferentes tipos de amostras. No entanto, na espectrometria na região do visível, poucos métodos são adequados para a quantificação de traços desse metal, nos quais pode-se destacar a 1,10-fenantrolina como o reagente mais comumente utilizado, devido aos complexos estáveis e

seletivos que são formados com espécies iônicas desse metal (APHA, 1992; TEXEIRA *et al.*, 2006).

Esse método colorimétrico é fundamentado na formação de um complexo alaranjado, $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3\text{Fe}^{2+}$, a partir da reação entre íons de Fe(II) com a 1,10-fenantrolina em meio reacional tamponado a pH 4 – 5. Essa faixa de pH é adotada, conforme a literatura, devido à maior tolerância do método com a minimização dos efeitos ocasionados pela presença de interferentes, tais como Zn e Cd, os quais podem formar complexos coloridos estáveis (MARCZENKO, 2000; MORAIS *et al.*, 2005). Neste experimento, o Fe(III) é reduzido a Fe(II) empregando um agente redutor, como por exemplo o ácido ascórbico (REITKREITZ *et al.*, 2014; TEXEIRA *et al.*, 2006).

O complexo formado pelo Fe(II) apresenta uma composição de três ligantes para um centro metálico, conforme a Figura 3. O pH da reação é importante uma vez que, em valores de pH muito baixos, a espécie desprotonada da 1,10-fenantrolina pode não estar presente na concentração necessária para a formação quantitativa do complexo com o Fe(II) (BREITKREITZ *et al.*, 2014).

Figura 3: Reação de formação do complexo de Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina (Adaptado de BREITKREITZ *et al.*, 2014).



O método da 1,10-fenantrolina pode ser empregado para a determinação de ferro em amostras de água natural, minerais, materiais biológicos, entre outros (MARCZENKO, 2000). Em estudo realizado por Teixeira *et al.* (2006), esse método colorimétrico foi aplicado para a quantificação desse metal por meio da

espectrofotometria simultânea de cobre e ferro em amostras de álcool etílico combustível na faixa de concentração de 0,030 mg L⁻¹ até 3,0 mg L⁻¹. Outra aplicação desse reagente cromogênico pode ser verificada em trabalho realizado por Morais *et al.* (2005) na análise de amostras de água, com os parâmetros analíticos de LD e de LQ iguais a 0,012 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente, para o método.

2.4 Avaliação do desempenho de um método analítico

Com o surgimento de novos métodos analíticos, uma quantidade cada vez maior de dados é produzida, possibilitando o desenvolvimento de novos procedimentos analíticos para a determinação de propriedades de interesse dentro de sistemas relativamente complexos (VALDERRAMA *et al.*, 2009).

No Brasil, a metodologia para a avaliação do desempenho de métodos analíticos pode ser realizada como descrito por meio de guias e de resoluções, tais como estabelecidos pela ANVISA (Resolução nº 166, de 24/07/2017) e pelo INMETRO (DOQ-CGCRE-008, de abril/2020).

A validação parcial da aplicabilidade de um método analítico é definida como a demonstração, por meio de alguns parâmetros (tais como precisão, exatidão e seletividade), da obtenção de resultados suficientemente satisfatórios e confiáveis conforme suas características analíticas nas condições em que é aplicado (ANVISA, 2017).

Neste trabalho para a avaliação do desempenho dos métodos aplicados para a matriz em estudo será realizada pela determinação de alguns parâmetros tais quais: linearidade/ faixa de trabalho, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão.

2.4.2 Linearidade/ Faixa de trabalho/ Faixa linear de trabalho/ Sensibilidade

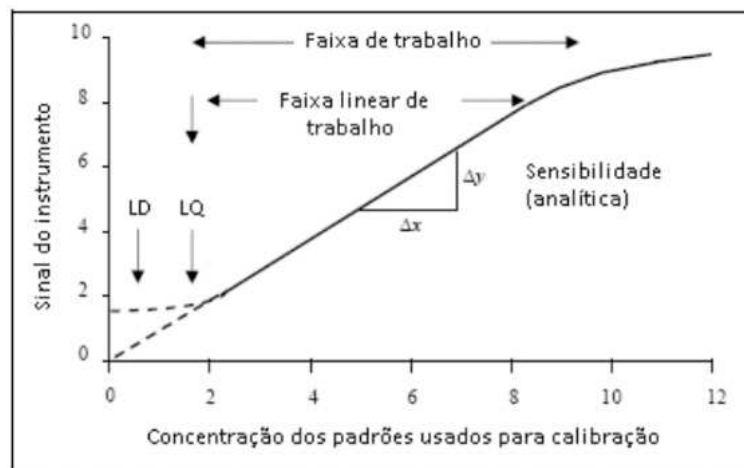
Linearidade de um método analítico é, dentro de uma determinada faixa, a capacidade em obter respostas analíticas que são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (ANVISA, 2017; ICH, 2005).

Faixa de trabalho é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra para o qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade (ICH, 2005).

A faixa linear de trabalho é definida, conseqüentemente, como a faixa de concentração em que os resultados do método são proporcionais à concentração do analito. A determinação da faixa de trabalho é realizada a partir da escolha de uma faixa preliminar, a qual deve abranger a faixa de aplicação para a qual o ensaio será utilizado e a concentração esperada da amostra, sendo essa, sempre que possível, situar-se no centro do intervalo (INMETRO, 2022).

Sensibilidade é a mudança na resposta do instrumento que corresponde a uma mudança na quantidade medida (EURACHEM, 2014). Graficamente, esse parâmetro está relacionado à inclinação da curva analítica, no qual o método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, maior inclinação (INMETRO, 2022).

Figura 4: Descrição gráfica da faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, sensibilidade, LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação) em uma curva analítica (Adaptado de INMETRO, 2022).



A linearidade de um método deve ser verificada a partir da homocedasticidade das variâncias dos dados coletados de resposta em função da concentração do analito. A homogeneidade da variância para a curva pode ser determinada a partir da

aplicação do teste estatístico de Cochran (C), o qual avalia a relação entre a maior variância com o somatório de todas as variâncias constituintes do conjunto de dados, conforme descrito pela Equação 3 (MILLER; MILLER, 2010).

$$C = \frac{s_{máx}^2}{\sum_i s_i^2} = \frac{\text{maior variância}}{\text{soma de todas as variâncias}} \quad (3)$$

O método é dito homocedástico quando $C < C_{crítico}$, sendo o $C_{crítico}$ valor tabelado a um dado nível de significância. Dessa maneira, a equação para a descrição dos dados pode ser determinada a partir da regressão linear simples a partir do modelo de mínimos quadrados ordinários não ponderados (INMETRO, 2022).

A quantificação requer a relação entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é formulada como expressão matemática para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra a partir da equação da reta na curva analítica que relaciona as duas variáveis (INMETRO, 2022).

$$y = a + bx \quad (4)$$

Onde y é a resposta medida (sinal instrumental); x é a concentração; a é coeficiente linear (interseção com o eixo y , quando $x = 0$) e b é coeficiente angular (inclinação da curva analítica).

Os coeficientes da equação da reta são calculados conforme as equações descritas abaixo:

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Onde x_i são valores individuais de concentração; y_i são valores individuais de sinal instrumental; \bar{x} é a média de valores de x ; \bar{y} é a média de valores de y .

2.4.3 Limite de detecção (LD)

Limite de detecção (LD) de um procedimento analítico individual é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio (ICH, 2005; INMETRO, 2020).

O cálculo do limite de detecção pode ser estimado conforme descrito pela Equação 7:

$$LD = \frac{3,3s}{b} \quad (7)$$

Onde: s = desvio padrão da resposta do branco.

b = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

2.4.4 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) de um procedimento analítico individual é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis (ICH, 2005).

O cálculo do limite de quantificação pode ser estimado conforme descrito pela Equação 8:

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (8)$$

Onde: s = desvio padrão da resposta do branco.

b = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

2.4.5 Recuperação

Para avaliar a tendência nas respostas analíticas, os processos normalmente utilizados são: uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais, comparação com método de referência (ou método validado) e realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2020).

A tendência na resposta analítica pode ser definida conforme descrito na Equação 9:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Valor observado experimental}}{\text{Valor de referência}} \times 100\% \quad (9)$$

Os critérios de aceitação para recuperação estão, normalmente, relacionados ao nível de concentração. A Tabela 4 apresenta os critérios de aceitação, sugeridos pela AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*), aplicados nesse presente trabalho (INMETRO, 2020).

Tabela 4: Critérios de aceitação para recuperação sugeridos pela AOAC (Adaptado de INMETRO, 2020).

| Analito (%) | Fração Mássica (C) | Unidade | Recuperação média (%) |
|-------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| 100 | 1 | 100% | 98 – 102 |
| 10 | 10 ⁻¹ | 10% | 98 – 102 |
| 1 | 10 ⁻² | 1% | 97 – 103 |
| 0,1 | 10 ⁻³ | 0,1% | 95 – 105 |
| 0,01 | 10 ⁻⁴ | 100 ppm (mg/kg) | 90 – 107 |
| 0,001 | 10 ⁻⁵ | 10 ppm (mg/kg) | 80 – 110 |
| 0,0001 | 10 ⁻⁶ | 1 ppm (mg/kg) | 80 – 110 |
| 0,00001 | 10 ⁻⁷ | 100 ppb (µg/kg) | 80 – 110 |
| 0,000001 | 10 ⁻⁸ | 10 ppb (µg/kg) | 60 – 115 |
| 0,0000001 | 10 ⁻⁹ | 1 ppb (µg/kg) | 40 – 120 |

2.4.6 Precisão

A precisão deve avaliar a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado. De modo geral, a precisão é expressa por meio da repetibilidade (mesmas condições e um curto intervalo de tempo), precisão intermediária (diferentes dias ou diferentes analistas, por exemplo) e reprodutibilidade (ensaios interlaboratoriais) (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020; VALDERRAMA *et al.*, 2009).

A precisão deve ser demonstrada através da dispersão dos resultados, calculando-se o desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV), da série de medições, conforme a Equação 10.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100\% \quad (10)$$

Onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

Os critérios de aceitação para o desvio padrão relativo (RSD) também podem ser relacionados ao nível de concentração do analito de interesse. A Tabela 5 estabelece os critérios, sugeridos pela AOAC, aplicados nesse presente trabalho (INMETRO, 2020).

Tabela 5: Critérios de aceitação para repetibilidade sugeridos pela AOAC (Adaptado de INMETRO, 2020).

| Analito (%) | Fração Mássica (C) | Unidade | RSD (%) |
|--------------------|---------------------------|-----------------|----------------|
| 100 | 1 | 100% | 1,3 |
| 10 | 10 ⁻¹ | 10% | 1,9 |
| 1 | 10 ⁻² | 1% | 2,7 |
| 0,1 | 10 ⁻³ | 0,1% | 3,7 |
| 0,01 | 10 ⁻⁴ | 100 ppm (mg/kg) | 5,3 |
| 0,001 | 10 ⁻⁵ | 10 ppm (mg/kg) | 7,3 |
| 0,0001 | 10 ⁻⁶ | 1 ppm (mg/kg) | 11 |
| 0,00001 | 10 ⁻⁷ | 100 ppb (µg/kg) | 15 |
| 0,000001 | 10 ⁻⁸ | 10 ppb (µg/kg) | 21 |
| 0,0000001 | 10 ⁻⁹ | 1 ppb (µg/kg) | 30 |

2.4.7 Ferramentas estatísticas para comparação de métodos analíticos

Ao aplicar um novo método de análise para a determinação de uma variável de interesse é necessário determinar a sua precisão e exatidão, através da comparação com um método de referência, com o objetivo de avaliar se o método pode reproduzir os mesmos resultados analíticos (MILLER; MILLER, 2010).

Primeiramente, a análise da consistência dos dados coletados tem como objetivo avaliar a existência de possíveis *outliers*, dados discrepantes em relação ao conjunto de resultados obtidos. Essa avaliação permite determinar, estatisticamente, valores que devem ser descartados ou desconsiderados em uma análise, ocasionados por erros durante o processo de obtenção. Dentre os testes estatísticos implementados para a identificação de valores inconsistentes, pode-se de destacar o Teste de *Grubbs* (G), o qual é determinado a partir da comparação do valor suspeito com a média do conjunto de dados conforme demonstrado pela Equação 11, tendo um valor considerado como outlier quando $G > G_{\text{crítico}}$ num dado nível de significância (MILLER; MILLER, 2010).

$$G = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (11)$$

Onde x_i é o valor suspeito de discrepância, \bar{x} e s são a média e o desvio padrão, respectivamente, do conjunto de dados analisados.

Para verificação na diferença entre os valores medidos e os de referência, teste estatístico pode ser empregado para indicar se a diferença entre os dois resultados é significativa ou se pode ser explicada meramente por variações aleatórias nas análises (MILLER; MILLER, 2010).

Os testes estatísticos avaliam hipóteses a respeito da população, sendo a primeira uma hipótese da nulidade (H_0), a qual afirma não existir diferença entre grupos de dados, e a segunda hipótese denominada alternativa (H_1), que contradiz a primeira (VIEIRA, 2011).

Uma maneira de verificar os resultados de um novo método analítico com um método de referência é a partir da comparação dos desvios padrão e das médias experimentais obtidas para a mesma variável por meio do teste F de Snedecor e teste t de Student, respectivamente.

2.4.7.1 Teste F de Snedecor

O teste F utiliza a razão entre as suas variâncias para a comparação dos desvios padrão entre dois métodos analíticos. O valor de F experimental é calculado conforme demonstrado pela Equação 12, de forma que $F \geq 1$ para $s_1 \geq s_2$ (MILLER; MILLER, 2010).

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (12)$$

Quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é menor que o valor de $F_{\text{crítico}}$, a hipótese nula (H_0 : $s_1^2 = s_2^2$) é aceita e a diferença entre as variâncias dos métodos não é significativa para o nível de confiança empregado. Caso contrário, as variâncias dos métodos são

diferentes e a H_0 é rejeitada, sendo, portanto, aceita a hipótese alternativa (H_1): $s_1^2 \neq s_2^2$.

2.4.7.2 Teste t de Student

Para a comparação das médias entre dois métodos analíticos, é necessário considerar os resultados obtidos para as hipóteses do teste F. Caso as variâncias dos métodos não sejam significativamente diferentes, o valor de t pode ser estimado conforme descrito pela Equação 13, sendo associado ao $t_{\text{crítico}}$ de $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de liberdade.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (13)$$

Onde s é calculado como:

$$s = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (14)$$

Já, para o caso de as variâncias dos métodos serem diferentes entre si, o t é calculado conforme a Equação 15.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (15)$$

O valor de t é comparado com o $t_{\text{crítico}}$, o qual é associado ao número de graus de liberdade determinado pela Equação 16.

$$\text{graus de liberdade} = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}} \quad (16)$$

A hipótese nula diz que os dois métodos produzem o mesmo resultado, isto é, $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$. Portanto, para o nível de confiança empregado, se $t_{\text{calculado}}$ é menor que o $t_{\text{crítico}}$, H_0 é aceita e conclui-se que a diferença entre as médias não é significativa, indicando que o método novo é aceitável. Caso contrário, as médias dos métodos são diferentes e a H_0 é rejeitada. Aceita-se a hipótese alternativa (H_1): $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$ (MILLER; MILLER, 2010).

3 OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo a aplicação de métodos analíticos fundamentados na técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível para a determinação de metais, tais como Zn, Mn e Fe, em amostras de lixiviados acéticos provenientes de solos contaminados por resíduos de pilhas irregulares a partir de cenários previamente simulados.

4 METODOLOGIA

4.1 Equipamentos

Para a obtenção dos espectros de absorção e o ajuste no pH do meio reacional na implementação dos métodos analíticos, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Thermo Fisher Scientific modelo Genesys 10S e o potenciômetro digital Edge modelo HI2002-02 combinado com eletrodo de vidro, respectivamente. Ambos localizados no Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (LabITAn) -IQ/UFRJ.

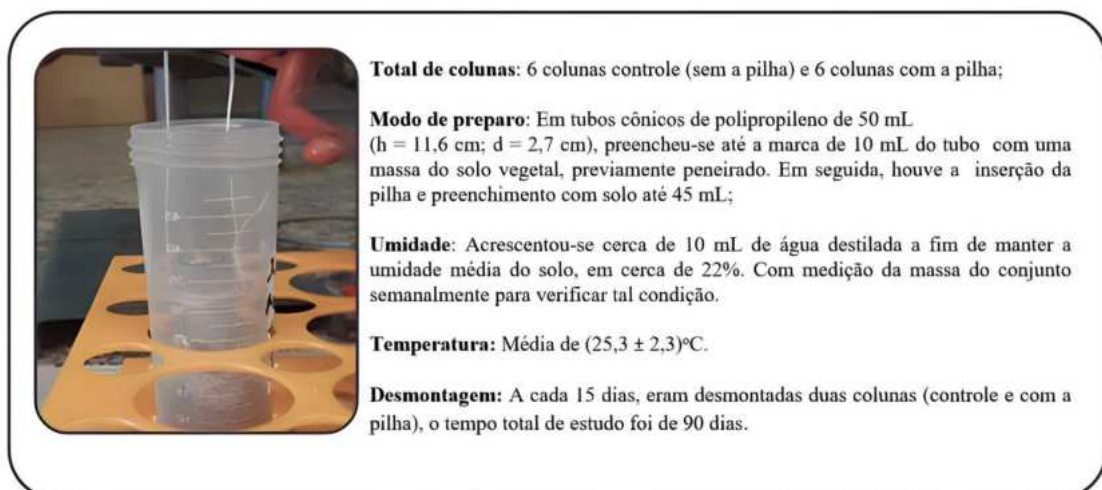
4.2 Obtenção das amostras de trabalho

As determinações dos metais (Zn, Mn e Fe) pela aplicação dos métodos colorimétricos propostos neste presente trabalho foram realizadas a partir da análise de amostras coletadas e extraídas diante de cenários simulados de contaminação de colunas de solo com resíduos de pilhas irregulares previamente gastas, preparadas em trabalhos anteriores pelo grupo de pesquisa, conforme descrito por Santos (2023).

Esse estudo teve como objetivo a avaliação da disponibilidade de metais potencialmente tóxicos (Zn, Mn e Fe), constituintes desses dispositivos, simulando condições ambientais de exposição dos resíduos à chuva ácida, a qual é uma das ações químicas presentes na natureza mais comuns de os acometerem, quando descartados de maneira inadequada.

A montagem das colunas de solo foi realizada a partir da utilização de um produto comercial de terra vegetal, conforme demonstrado por Santos (2023) na Figura 5.

Figura 5: Descrição da montagem das colunas de solo (Adaptado de SANTOS, 2023).



Para a simulação da contaminação das amostras, os resíduos de pilhas irregulares e a terra foram compactados em seis colunas. Os ensaios foram realizados durante o período de 90 dias, tendo o desmonte de uma coluna a cada quinze dias.

O solo contido na coluna desmontada foi homogeneizado manualmente, transferindo-se alíquotas de 1,0 g para tubos cônicos de polipropileno em triplicata, nos quais foram tratadas com 40 mL de solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator, procedimento correspondente à primeira etapa do protocolo BCR (*Community Bureau of Reference*), que consiste no protocolo de extrações sequenciais para a simulação de condições ambientais para avaliação da mobilidade dos componentes da amostra. A Figura 6 apresenta o esquema que ilustra este processo. Os extratos produzidos foram analisados em espectrômetro de absorção atômica em chama (método de referência) por Santos (2023) para determinação de Zn, Mn e Fe. Os resultados obtidos nesta análise foram tomados como valores de referência para este trabalho.

Figura 6: Resumo experimental do preparo da amostra com ácido acético a $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator – primeira etapa do protocolo BCR (Adaptado de SANTOS, 2023).



Neste trabalho, as amostras utilizadas para análise e quantificação de Zn, Mn e Fe na aplicação de métodos espectroscópicos na região do visível consistem nos

extratos obtidos a partir das colunas desmontadas nos 45^o e 90^o dias, denominadas como amostras A e B, respectivamente.

4.3 Métodos aplicados na quantificação dos analitos

4.3.1 Determinação de Zn – Método espectrofotométrico com ditizona

4.3.1.1 Reagentes e soluções

Neste estudo o método espectrofotométrico utilizado para a determinação de Zn foi conforme descrito por APHA (1992), e empregam as seguintes soluções:

- Solução padrão de Zn (II) 10 mg L⁻¹ e 1,5 mg L⁻¹ (preparadas a partir de uma solução padrão comercial de 1000 mg L⁻¹);
- Solução tampão de ácido acético/acetato de sódio 2,0 mol L⁻¹;
- Solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃.5H₂O) 1,0 mol L⁻¹;
- Solução de ditizona 0,001% (m/v) em clorofórmio.

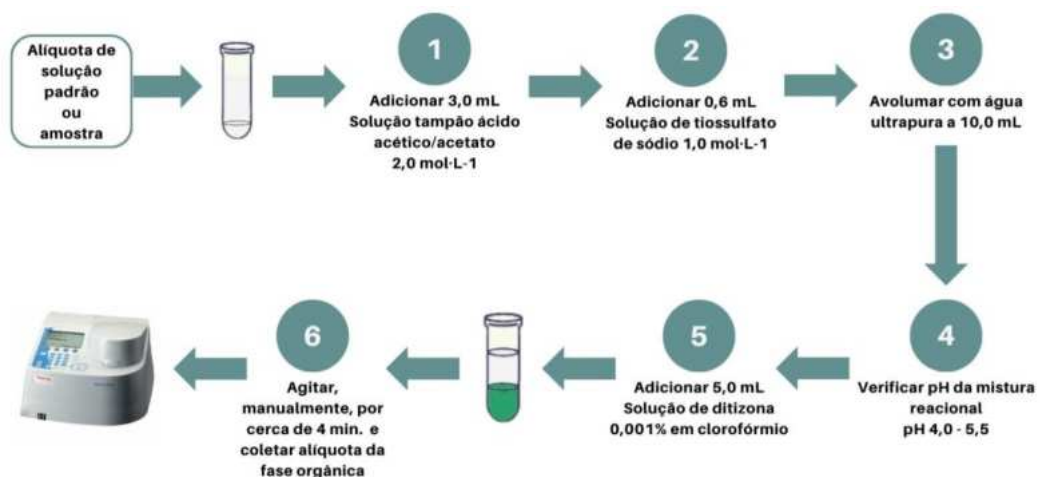
4.3.1.2 Influência da presença de ferro e manganês na determinação de zinco

Para a avaliação dos efeitos da presença de manganês e de ferro na determinação de zinco, o método colorimétrico foi aplicado em dois diferentes cenários simulados, tendo as concentrações dos metais definidas a partir da faixa de trabalho utilizada na literatura. A análise foi realizada primeiramente a partir de alíquota contendo solução padrão de zinco sem a presença dos demais metais, apresentando concentração de 0,02 mg L⁻¹ desse metal no meio reacional. Em seguida, foi analisada alíquota de solução padrão da mistura contendo 0,02 mg L⁻¹ de Zn, Mn e Fe.

Em tubo cônico de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL contendo alíquota da solução padrão correspondente ao cenário simulado, foram adicionados 3,0 mL de solução tampão e 0,6 mL de solução de tiosulfato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O pH da mistura reacional foi verificado, pois, de acordo com o método descrito por APHA (1992), deveria estar entre pH 4,0 – 5,5. O volume total da fase aquosa foi avolumado com água ultrapura a 10,0 mL. Um volume de 5,0 mL da solução de ditizona (fase orgânica) foi adicionado, e agitou-se vigorosamente, de forma manual, por cerca de 4 min.

Após o término do tempo de agitação e separação das fases, coletou-se alíquotas da fase orgânica e, posteriormente, para ambos os cenários simulados, determinou-se os espectros de varredura da absorvância do complexo de zinco-ditizona na região do visível, utilizando a solução de ditizona em clorofórmio como o branco.

Figura 7: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Zn.



4.3.1.3 Curva de calibração

Para a determinação de zinco foi construída uma curva analítica na faixa de 0,2 – 0,6 mg L^{-1} de zinco, onde foram distribuídos cinco pontos nesse intervalo, com triplicata em cada ponto.

Em tubos cônicos de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL, adicionou-se alíquotas da solução padrão de zinco 10 mg L^{-1} correspondente a cada ponto e, em seguida, os reagentes foram adicionados, realizando-se o procedimento experimental conforme descrito no item 4.3.1.2. A fase orgânica formada foi coletada e determinou-se a absorvância do complexo de zinco-ditizona no comprimento de onda correspondente ao método, 524 nm, utilizando a solução de ditizona em clorofórmio como o branco durante o procedimento de análise.

Os dados de absorvância obtidos foram analisados e possibilitaram a construção de uma curva analítica de Absorvância *versus* Concentração de Zn.

4.3.1.4 Quantificação de Zn nas amostras de extratos de colunas de solo

Primeiramente, para a implementação do método colorimétrico, realizou-se a diluição das triplicatas dos extratos de coluna de solo na razão de 1:80. As alíquotas das amostras diluídas foram adicionadas nos tubos cônicos de 15,0 mL, de maneira que suas concentrações estivessem localizadas no ponto central no intervalo da faixa de trabalho. Em seguida, adicionou-se os reagentes, tanto seus volumes quanto a ordem de adição, como descrito anteriormente conforme o item 4.3.1.2.

Após a mistura dos reagentes e, conseqüentemente, a formação dos complexos, foram obtidas as absorvâncias para as amostras na região do visível com o auxílio do espectrofotômetro no comprimento de onda correspondente ao método, 524 nm. Utilizou-se a solução de ditizona em clorofórmio como o branco durante o procedimento de análise.

4.3.2 Determinação de Mn – Método espectrofotométrico com formaldoxima

4.3.2.1 Reagentes e soluções

Neste estudo o método espectrofotométrico utilizado para a determinação de Mn foi conforme descrito por Chiswell (1991), e empregam as seguintes soluções:

- Solução padrão de Mn (II) 10 mg L⁻¹ e 3 mg L⁻¹ (preparadas a partir de uma solução padrão comercial de 1000 mg L⁻¹);
- Solução de amônia 1:1;
- Solução de formaldoxima;
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/v);
- Solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹,

O preparo de 50 mL da solução de formaldoxima foi realizado a partir da mistura da solução de 2,0 g de cloridrato de hidroxilamina com 1,0 mL de solução de formaldeído 37% (m/m).

4.3.2.2 Influência da presença de zinco e ferro na determinação de manganês

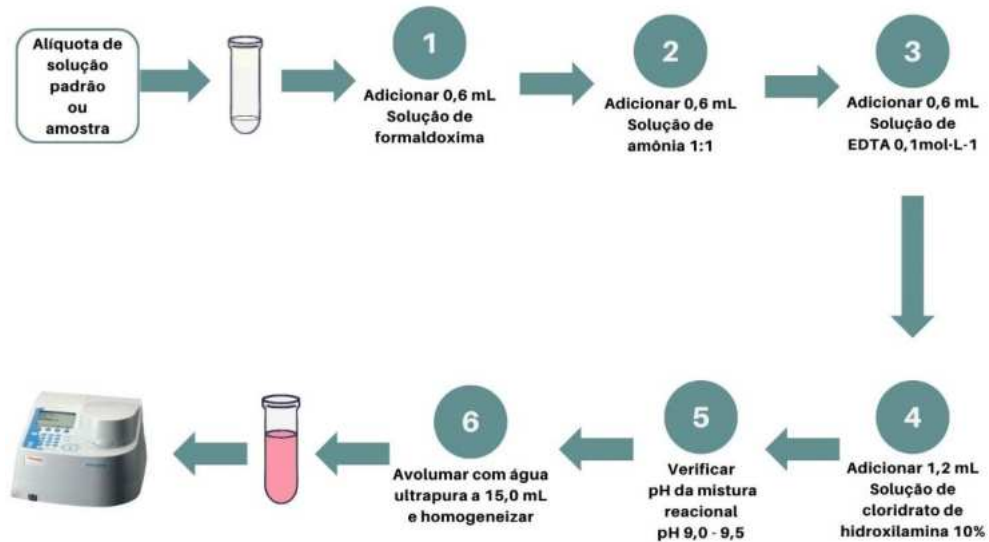
Para a avaliação dos efeitos da presença de zinco e de ferro na determinação de manganês, o método colorimétrico foi aplicado em dois diferentes cenários simulados, tendo as concentrações dos metais definidas a partir da faixa de trabalho utilizada na literatura. Primeiramente, a análise foi realizada a partir de amostra contendo solução padrão de manganês sem a presença dos demais metais, apresentando concentração de 1,5 mg L⁻¹ desse metal no meio reacional. Em seguida, foi analisada alíquota de solução padrão da mistura contendo 1,5 mg L⁻¹ de Zn, Mn e Fe.

Para esse procedimento, em tubo cônico de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL contendo alíquota da solução padrão correspondente ao cenário simulado, foram adicionados 0,6 mL de solução de formaldoxima e 0,6 mL de solução de amônia 1:1, agitando para a homogeneização. Adicionou-se 0,6 mL de solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹ e 1,2 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/v).

Para o método descrito por Chiswell (1991), o pH do meio deve estar entre 9,0-9,5. Após a verificação do pH da mistura reacional, avolumou-se com água ultrapura a 15,0 mL e, decorridos cerca de 10 min, determinou-se os espectros de varredura da

absorvância do complexo de manganês-formaloxima na região do visível, utilizando um branco do reagente preparado da mesma forma que as soluções de trabalho sem a adição dos analitos.

Figura 8: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Mn.



4.3.2.3 Curva de calibração

Para a determinação de manganês, foi construída uma curva analítica na faixa de trabalho de 0,3 – 1,1 mg L⁻¹ de manganês, onde foram distribuídos cinco pontos nesse intervalo, com triplicata em cada ponto.

Em tubos cônicos de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL, adicionou-se alíquotas de solução padrão de manganês 10 mg L⁻¹ correspondente a cada ponto e, em seguida, os reagentes foram adicionados e realizou-se o procedimento experimental conforme descrito no item 4.3.2.2. A absorvância do complexo de manganês-formaloxima foi determinada no comprimento de onda correspondente ao método, 450 nm, utilizando um branco do reagente preparado da mesma forma que as soluções de trabalho sem a adição dos analitos.

Os dados de absorvância obtidos foram analisados e possibilitaram a construção de uma curva analítica de Absorvância *versus* Concentração de Mn.

4.3.2.4 Quantificação de Mn nas amostras de extratos de colunas de solo

Na análise das amostras em triplicatas, alíquotas não diluídas foram adicionadas nos tubos cônicos de 15,0 mL de maneira que suas concentrações estivessem localizadas no ponto central no intervalo da faixa de trabalho. Em seguida, procedeu-se a adição dos reagentes, tanto seus volumes quanto a ordem de adição, como descrito anteriormente conforme o item 4.3.2.2.

Após a mistura dos reagentes e, conseqüentemente, a formação dos complexos, foram obtidas as absorvâncias para as amostras com o auxílio do espectrofotômetro no comprimento de onda correspondente ao método, 450 nm.

4.3.3 Determinação de Fe – Método espectrofotométrico com 1,10-fenantrolina

4.3.3.1 Reagentes e soluções

Neste estudo o método espectrofotométrico utilizado para a determinação de Fe foi conforme descrito por Teixeira *et al.* (2006), e empregam as seguintes soluções:

- Solução padrão de Fe (III) 3 mg L⁻¹ (preparada a partir de uma solução padrão comercial de 1000 mg L⁻¹);
- Solução tampão de ácido acético/ acetato de sódio 1,0 mol L⁻¹ (pH 4,5);
- Solução de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v) em álcool etílico;
- Solução de ácido ascórbico 1% (m/v).

4.3.3.2 Influência da presença de zinco e manganês na determinação de ferro

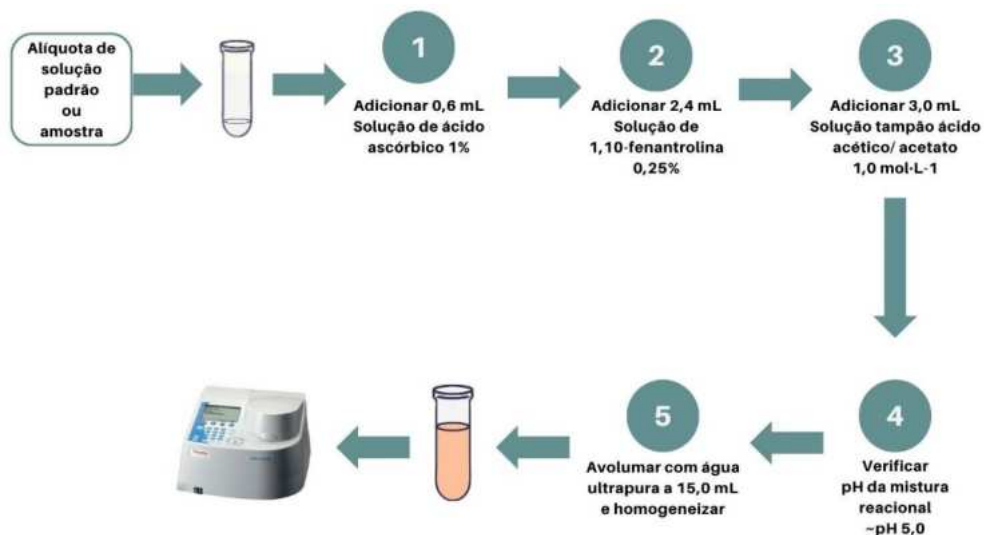
Para a avaliação dos efeitos da presença de manganês e de zinco na determinação de ferro, o método colorimétrico foi aplicado em dois diferentes cenários simulados, tendo as concentrações dos metais definidas a partir da faixa de trabalho

utilizada na literatura. Primeiramente, a análise foi realizada a partir de alíquota de solução padrão de ferro sem a presença dos demais metais, apresentando concentração de $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ desse metal no meio reacional. Em seguida, foi analisada alíquota de solução padrão da mistura $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn, Mn e Fe.

Para esse procedimento, em tubo cônico de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL contendo alíquota da solução padrão correspondente ao cenário simulado, transferiu-se 0,6 mL de solução de ácido ascórbico 1% (m/v) e agitou-se para homogeneização do ambiente redutor. Posteriormente, foram adicionados 2,4 mL de solução de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v) e 3,0 mL da solução tampão.

O pH da mistura reacional foi verificado para valor próximo a 5, o qual corresponderia ao descrito por Morais *et al.* (2005) para o método, sendo em seguida avolumado com água ultrapura a 15,0 mL. Os espectros de varredura das absorvâncias do complexo de ferro-fenantrolina na região do visível foram coletados, utilizando um branco do reagente preparado da mesma forma que as soluções de trabalho sem a adição dos analitos.

Figura 9: Resumo experimental do método colorimétrico de quantificação de Fe.



4.3.3.3 Curva de calibração

Para a construção da curva analítica correspondente ao método espectrofotométrico com 1,10-fenantrolina na faixa de trabalho de 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ de ferro, foram distribuídos cinco pontos nesse intervalo, com triplicata em cada ponto.

Em tubos cônicos de polipropileno (do tipo Falcon) de 15,0 mL, adicionou-se alíquotas de solução padrão de ferro 3 mg L⁻¹ correspondente a cada ponto e, em seguida, os reagentes foram adicionados e realizou-se o procedimento experimental conforme descrito no item 4.3.3.2. A absorvância do complexo de ferro-fenantrolina formado foi determinada no comprimento de onda correspondente ao método, 510 nm, utilizando um branco do reagente preparado da mesma forma que as soluções de trabalho sem a adição dos analitos.

Os dados de absorvância obtidos foram analisados e possibilitaram a construção de uma curva analítica de Absorvância *versus* Concentração de Fe.

4.3.3.4 Quantificação de Fe nas amostras de extratos de colunas de solo

Na análise das amostras em triplicatas, as alíquotas não diluídas foram adicionadas nos tubos cônicos de 15,0 mL, de maneira que suas concentrações estivessem localizadas no ponto central no intervalo da faixa de trabalho. Em seguida, procedeu-se a adição dos reagentes, tanto seus volumes quanto a ordem de adição, como descrito anteriormente conforme o item 4.3.3.2.

Após a mistura dos reagentes e, conseqüentemente, a formação dos complexos, foram obtidas as absorvâncias para as amostras com o auxílio do espectrofotômetro no comprimento de onda correspondente ao método, 510 nm.

4.4 Determinação dos limites de detecção (LD) e dos limites de quantificação (LQ) dos métodos

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os métodos aplicados na determinação de Zn, Mn e Fe foram estimados a partir das absorvâncias dos respectivos brancos nos comprimentos de onda específicos. Nesse procedimento,

preparou-se dez brancos conforme as descrições experimentais realizadas em cada método empregado, coletando as respostas das absorções em seus respectivos comprimentos de onda.

A partir dos resultados coletados, determinou-se os LD e LQ de acordo com as Equações 7 e 8, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da aplicação dos métodos colorimétricos para cada metal na presença dos demais analitos

As amostras ambientais se constituem como matrizes complexas, e a presença desses diversos componentes podem acarretar interferências nas determinações químicas. Dessa maneira, foram obtidos os espectros de varredura na região do visível aplicando os métodos espectrofotométricos propostos para o metal em estudo, e para esse metal na presença dos demais considerados neste trabalho. As Figuras 10, 11 e 12 demonstram os espectros de varredura.

Figura 10: Espectro de absorção na região do visível – Análise da influência de Mn e Fe no método de quantificação de Zn com ditizona, para os metais com concentração $0,02 \text{ mg L}^{-1}$.

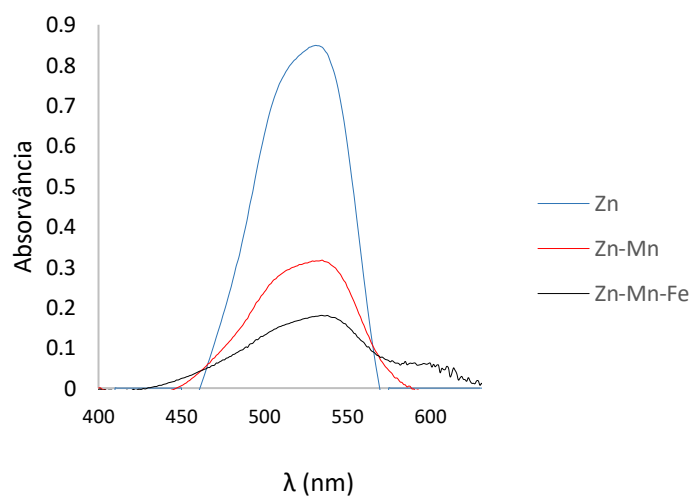


Figura 11: Espectros de absorção na região do visível na quantificação de Fe com 1,10-fenantrolina, com os metais na concentração $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ – (a) Análise de Fe isolado; (b) Análise de mistura Fe-Zn-Mn.

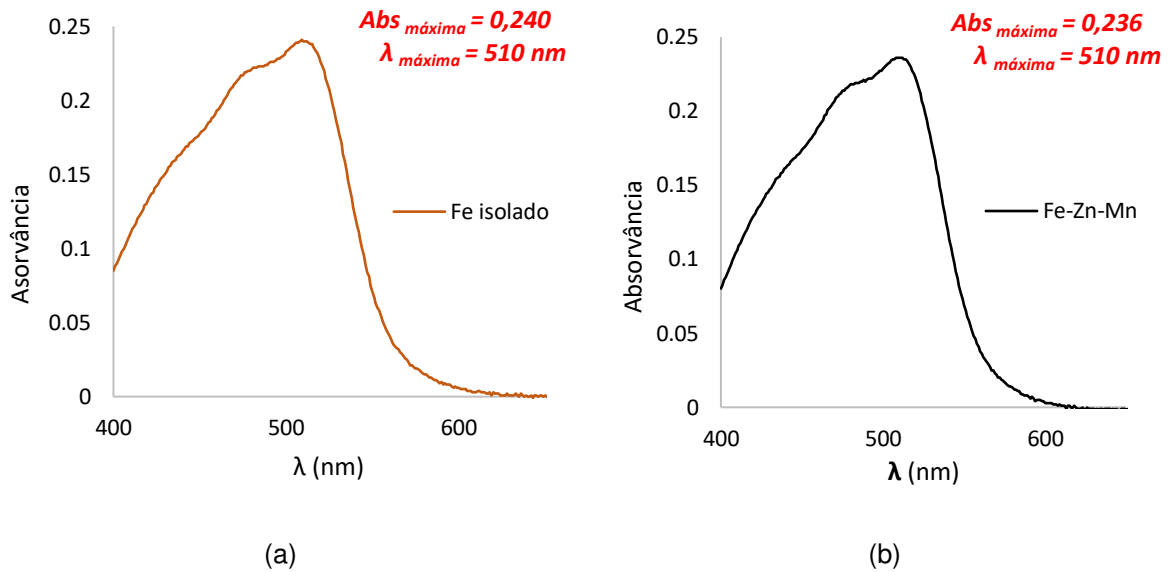
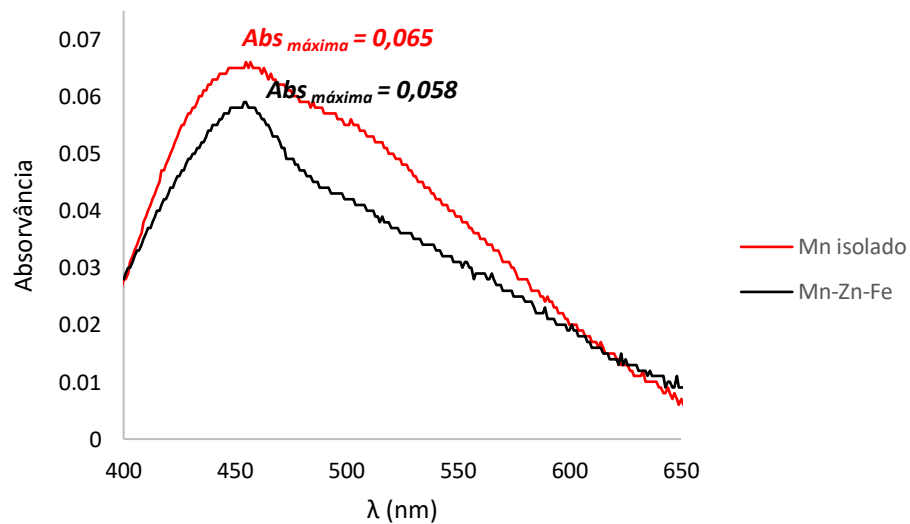


Figura 12: Espectros de absorção na região do visível – Análise da influência de Mn e Zn na quantificação de Mn com formaldoxima, para os metais com concentração $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.



A partir da avaliação dos espectros de absorção no visível obtidos experimentalmente para cada método foi possível verificar os comprimentos de onda nos quais as absorções correspondentes aos compostos formados foram máximas. Para as determinações de zinco, de manganês e de ferro, os valores de $\lambda_{m\acute{a}x.}$ foram

iguais a 524 nm, 450 nm e 510 nm, respectivamente, sendo esses valores correspondentes aos encontrados na literatura.

Os resultados obtidos possibilitaram verificar o comportamento nas respostas analíticas diante das condições reacionais implementadas. Segundo os espectros de varredura, observou-se que o método de quantificação de Zn com ditizona (Figura 10) sofreu influência da presença dos demais metais, sendo, portanto, verificada uma diminuição da absorção do complexo de ditizonato de Zn(II), $Zn(HDz)_2$, primeiramente na presença de Mn(II), devido à possível competição existente pela formação do $Mn(HDz)_2$ com o reagente, a qual dificulta a disponibilidade de HDz^- no meio reacional. Já, para o caso da presença de Fe, a atenuação na absorção é ocasionada também pela oxidação da ditizona por Fe^{3+} (APHA, 1992; SANDELL, 1959; MERIWETHER *et al.*, 1965).

Para a quantificação de Fe (Figuras 11a e 11b), constatou-se que a presença dos demais metais não apresentou variação significativa na resposta das absorções máximas, tendo, em ambos os casos, as amplitudes semelhantes em mesmo comprimento de onda máximo.

Já, para a determinação de Mn (Figura 12), as absorções máximas não apresentaram diferenças significativas em suas intensidades na análise da mistura dos metais, sendo verificado apenas mudança em determinada região do espectro obtido. Essa variação pode ser justificada pela presença de Fe na mistura, o qual é dito na literatura como sendo um dos principais interferentes do método colorimétrico de manganês com formaldoxima, devido à possibilidade de formação de complexo com o reagente, $[Fe(ONCH_2)_6]^{2-}$ (HATAT-FRAILE, 2019; GOLOVANOV *et al.*, 2021).

5.2 Avaliação das curvas de calibração dos métodos colorimétricos

A linearidade dos métodos nas respectivas faixas de trabalho foi realizada a partir da verificação da ausência de valores *outliers* para cada nível de concentração pelo teste de Grubbs (Equação 11) e da homocedasticidade dos dados pelo teste de Cochran (C) (Equação 3).

Na avaliação da homocedasticidade, os valores calculados na aplicação do teste aos dados coletados foram menores do que o valores tabelados, $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$, ao nível de confiança de 95%. Dessa forma, é aceita a hipótese de igualdade das variâncias independente da concentração e os métodos analíticos empregados são ditos como homocedásticos nas faixas de trabalho empregadas.

A partir da avaliação, a equação da regressão linear é determinada usando o método dos mínimos quadrados ordinários. As análises de regressão linear foram realizadas a partir da plotagem dos resultados obtidos para a curva de calibração das absorvâncias versus concentração de Zn; de Mn e de Fe em mg L^{-1} , conforme demonstrado nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

Figura 13: Curva de calibração para análise de Zn, na faixa de trabalho 0,2 – 0,6 mg L^{-1} .

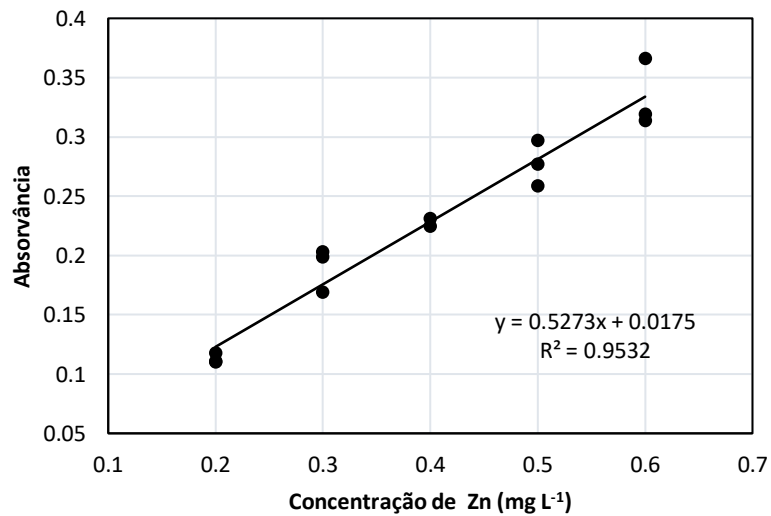


Figura 14: Curva de calibração para análise de Mn, na faixa de trabalho 0,3 – 1,1 mg L⁻¹.

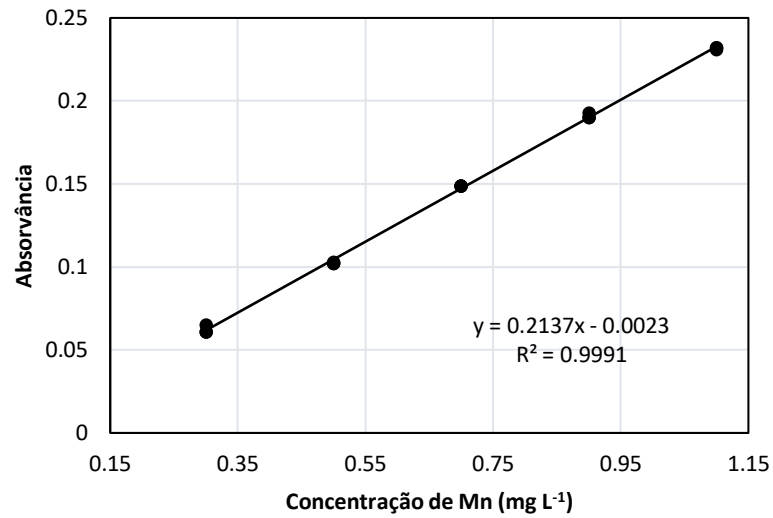
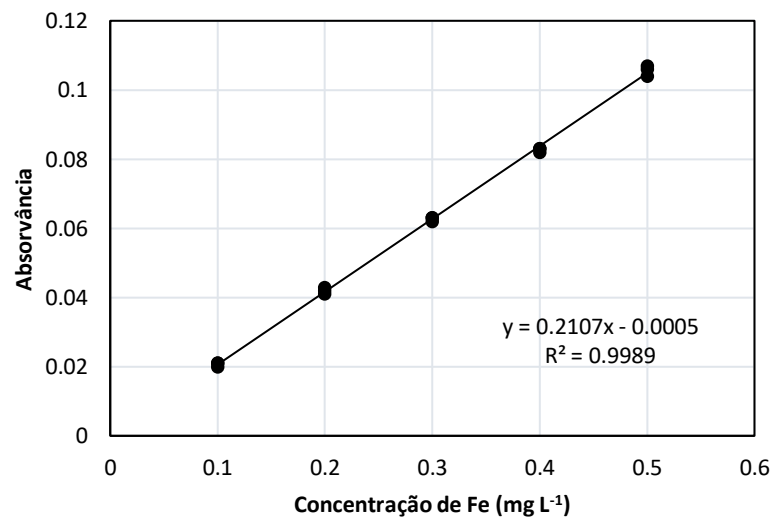


Figura 15: Curva de calibração para análise de Fe, na faixa de trabalho 0,1 – 0,5 mg L⁻¹.



A partir dos coeficientes angulares obtidos para cada curva analítica, é possível determinar a sensibilidade para cada método. Dessa forma, o método para a determinação de Zn, de Mn e de Fe apresentaram valores de sensibilidade iguais a 0,5273 UA mg⁻¹ L; 0,2137 UA mg⁻¹ L e 0,2107 UA mg⁻¹ L, respectivamente, onde UA é a unidade de absorvância.

A Tabela 6 demonstra as relações matemáticas obtidas através das curvas de calibração para o Zn, o Mn e o Fe, respectivamente, as quais estabelecem correlações linearmente proporcionais entre os sinais de absorção obtidos experimentalmente (y) com as concentrações dos analitos (x) diante das faixas de trabalho estabelecidas para análise, sendo 0,2 – 0,6 mg L⁻¹ de Zn; 0,3 – 1,1 mg L⁻¹ de Mn e 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ de Fe. Essas faixas de trabalho foram definidas com base nas análises apresentadas pela literatura consultada e a partir das concentrações previstas dos analitos nas amostras empregadas.

Tabela 6: Parâmetros analíticos dos métodos propostos para determinação de Zn, Mn e Fe

| Curva analítica | Faixa de trabalho (mg L⁻¹) | Equação | Coefficiente de determinação (R²) | Sensibilidade (UA mg⁻¹ L) |
|------------------------|--|------------------------|---|---|
| Zn | 0,2 – 0,6 | $y = 0,5273x + 0,0175$ | 0,9532 | 0,5273 |
| Mn | 0,3 – 1,1 | $y = 0,2137x - 0,0023$ | 0,9991 | 0,2137 |
| Fe | 0,1 – 0,5 | $y = 0,2107x - 0,0005$ | 0,9989 | 0,2107 |

5.3 Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

A partir das Equações 7 e 8, determinou-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), respectivamente, para os métodos colorimétricos aplicados na determinação de Zn, Mn e Fe, conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7: LD e LQ para os métodos colorimétricos.

| Método | LD (mg L⁻¹) | LQ (mg L⁻¹) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Zn | 0,0013 | 0,071 |
| Mn | 0,034 | 0,080 |
| Fe | 0,034 | 0,098 |

De acordo com a literatura, os valores de LQ dos métodos para Zn, Mn e Fe correspondem a 0,06 mg L⁻¹; 0,5 mg L⁻¹ e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente (APHA, 1992; LIU & JIANG, 2000; MORAIS *et al.*, 2005). Sendo assim, os resultados obtidos foram compatíveis para a quantificação de Zn e de Fe. Para o Mn o valor encontrado neste trabalho foi menor que o citado na referência.

Já, os limites de detecção dos métodos para o Mn e Fe resultaram em valores próximos ao apresentado pela literatura, 0,04 mg L⁻¹ e 0,01 mg L⁻¹, respectivamente (LIU & JIANG, 2000; MORAIS *et al.*, 2005). Para o Zn, valores de referência não foram mencionados.

5.4 Avaliação do desempenho analítico dos métodos propostos

A determinação das concentrações dos analitos nas amostras foi realizada através da aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, na qual a quantificação dos metais de interesse nas amostras foi viabilizada a partir da formação de compostos de coordenação coloridos na reação dos cátions metálicos (Zn, Fe e Mn) com reagentes cromogênicos específicos (ditizona; 1,10-fenantrolina e formaldoxima, respectivamente), os quais apresentam absorções máximas em comprimentos de onda característicos.

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias de Zn, Mn e Fe nas amostras analisadas a partir da implementação dos métodos colorimétricos propostos e os valores de referência obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) por Santos (2023).

Tabela 8: Concentração média e desvio padrão para os metais nas amostras obtidos pelos métodos colorimétricos, e seus valores de referência (n=3).

| Amostra | Concentração | | |
|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| | experimental (mg L ⁻¹) | referência (mg L ⁻¹) | |
| A | Zn | 570 ± 111 | 459 ± 5 |
| | Mn | 9,54 ± 0,15 | 9,57 ± 0,12 |
| | Fe | 1,06 ± 0,14 | 0,90 ± 0,03 |
| B | Zn | 406 ± 78 | 357 ± 6 |
| | Mn | 3,04 ± 0,18 | 3,00 ± 0,25 |
| | Fe | 1,77 ± 0,17 | 1,77 ± 0,12 |

5.4.1 Precisão dos métodos aplicados

A Tabela 9 apresenta o desvio padrão relativo correspondente a cada método, com análise em triplicata. Os resultados obtidos foram verificados por meio da repetibilidade das respostas de acordo com os critérios utilizados por INMETRO (2020), conforme a Tabela 5. Para as concentrações dos analitos, considerando as diluições necessárias das amostras, o RSD deveria ser de até 11%, para se atestar uma boa repetibilidade.

Tabela 9: Desvio padrão relativo, em %, dos métodos empregados na quantificação de cada analito nas amostras.

| Metal | RSD (%) | |
|-------|-----------|-----------|
| | Amostra A | Amostra B |
| Zn | 19,4 | 19,2 |
| Mn | 5,1 | 6,1 |
| Fe | 4,2 | 9,8 |

Dessa maneira, é possível verificar que os métodos para a quantificação de manganês e de ferro podem ser considerados suficientemente precisos diante da matriz na qual os analitos estão presentes, o que não é observado para o método implementado na determinação de zinco, apresentando valores superiores ao tabelado.

A falta de repetibilidade observada pelo método com ditizona pode estar relacionada à distinção de contato entre as fases, ocasionando variabilidade durante o procedimento de extração realizado. Além disso, a volatilização e a interação do clorofórmio com a fase aquosa podem ter ocasionado variações nas condições reacionais implementadas, alterando a concentração de Zn na fase orgânica em cada réplica.

5.4.1 Teste F – Comparação dos métodos analíticos

O teste F foi realizado para comparar as variâncias dos métodos em um nível de confiança de 95%. Os valores de F foram calculados de acordo com a Equação 12 e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de F na comparação dos métodos analíticos (P=0,05).

| Amostra | F _{calculado} | | | F _{crítico} |
|----------|------------------------|------|------|----------------------|
| | Zn | Mn | Fe | |
| A | 539 | 1,50 | 16,2 | 39,0 |
| B | 196 | 1,87 | 1,92 | 39,0 |

Para o Mn e o Fe em ambas as amostras, o valor $F_{\text{calculado}}$ foi menor que o $F_{\text{crítico}}$, indicando que a diferença entre as variâncias dos métodos não foi significativa. Já, para o zinco, foi verificada a rejeição da hipótese nula, sendo, portanto, significativa a diferença das variâncias.

5.4.2 Teste t – Comparação dos métodos analíticos

Na Tabela 11, encontram-se os valores do teste t de Student para avaliar se os resultados obtidos pelos métodos analíticos utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível (métodos propostos) e de FAAS (método de referência) são estatisticamente semelhantes, para um nível de confiança de 95%. Os valores de t para o método de quantificação de Mn e de Fe foi calculado pelas Equações 13 e 14, por não apresentarem diferenças significativas nas suas variâncias. Para o valor de t no método para Zn, foram utilizadas as Equações 15 e 16.

Tabela 11: Valores de t para comparação dos resultados utilizando os métodos propostos e o método de referência (P=0,05).

| Amostra | | t_{calculado} | t_{crítico} |
|----------------|----|------------------------------|----------------------------|
| A | Zn | 1,74 | 4,30 |
| | Mn | 1,75 | 2,78 |
| | Fe | 19,6 | 2,78 |
| B | Zn | 1,10 | 4,30 |
| | Mn | 1,12 | 2,78 |
| | Fe | 0,02 | 2,78 |

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que o valor de $t_{\text{calculado}}$ é menor que $t_{\text{crítico}}$ na determinação de Fe na amostra B e de Zn e Mn em ambas as amostras, indicando que as médias experimentais determinadas pelos métodos são estatisticamente iguais para estes metais, com um nível de confiança de 95%.

5.4.3 Recuperação – Comparação dos métodos analíticos

Os valores para as recuperações dos metais nas amostras analisadas foram calculados a partir da Equação 9, das concentrações experimentais obtidas neste trabalho e dos valores de referências obtidos por Santos (2023) e apresentados na Tabela 8. As recuperações são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Recuperação de Zn, Mn e Fe nas amostras analisadas.

| Amostra | Recuperação (%) | |
|----------------|------------------------|------|
| A | Zn | 124 |
| | Mn | 99,7 |
| | Fe | 118 |
| B | Zn | 114 |
| | Mn | 102 |
| | Fe | 100 |

O conjunto de resultados obtidos para cada amostra foi avaliado pelo teste de Grubbs (G), ao nível de confiança de 95%, a fim de que pudessem ser identificados possíveis valores aberrantes. No entanto, nenhum resultado foi rejeitado, pois $G_{\text{calculado}} < G_{\text{crítico}}$ para todos os dados obtidos a partir dos métodos.

De acordo com a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1987) uma faixa de recuperação satisfatória para matrizes ambientais inorgânicas, tal como a desse estudo, é de 75 -125%. A recuperação para o todos os elementos em cada amostra A e B para os três métodos propostos encontram-se dentro dessa faixa.

Os percentuais médios de recuperação calculados para as amostras em relação aos dados de referência também foram avaliados conforme o critério de aceitação demonstrado em INMETRO (2020) na Tabela 4, no qual orienta que, para as concentrações dos analitos de estudo, o intervalo de recuperação é de 80 – 110%.

Dessa forma, os resultados dos métodos colorimétricos aplicados para a quantificação de Mn, em ambas as amostras e de Fe na amostra B foram considerados satisfatórios diante da matriz ambiental a qual os analitos estão presentes, sendo os métodos considerados suficientemente exatos. Já os percentuais médios de recuperação de Zn, em ambas as amostras, e de Fe na amostra A apresentaram valores maiores do que os esperados para as concentrações desse

metal segundo esse critério, indicando a existência de possíveis interferentes na matriz de análise que acarretaram o superdimensionamento das absorções na mesma região do espectro.

Em relação às amostras empregadas neste estudo, é esperado que a complexidade de uma matriz de origem ambiental tenha a capacidade de interferir nos métodos propostos devido à composição significativamente variada do solo e dos resíduos eletrônicos provenientes de pilhas. As pilhas de uso doméstico podem apresentar em sua composição diversos metais, tais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), cobre (Cu) e cromo (Cr), além dos estudados nesse trabalho (Zn, Mn e Fe), os quais também representam um risco ao meio ambiente devido às suas capacidades de migração, bioacumulação e biomagnificação resultantes da biodisponibilidade desses metais no solo (AGOURAKIS *et al.*, 2006).

Na determinação de Fe pelo método com 1,10-fenantrolina na amostra A de extrato de solo contaminado por pilha irregular, o aumento na recuperação pode ser justificado pela maior interferência ocasionada por constituintes presentes na matriz, tais como zinco e outros metais (níquel, cobre, cádmio, entre outros), os quais são ditos na literatura como possíveis interferentes do método (MARCZENKO, 2000; APHA, 1992). Como o teor de zinco é expressivamente maior na amostra A quando comparado ao encontrado na amostra B, é possível inferir que a recuperação tenha valor acima do esperado devido à ocorrência de maior formação de complexos estáveis de zinco e de outros possíveis metais interferentes com a fenantrolina. Apesar do pH do meio reacional (pH 4,0 – 4,5) apresentar valor dentro da faixa estipulada, a elevada concentração de outros metais dificulta a minimização da formação de interferentes, como de $[\text{Zn}(\text{fen})_3]^{2+}$. Nessa faixa de pH, ocorre uma diminuição da concentração do complexo em solução pela formação de $[\text{Hfen}]^+$ em pH menores que 5,0 (TEIXEIRA *et al.*, 2005).

O elevado percentual de recuperação obtido para a quantificação de Zn nas amostras, quando comparados com os valores de referência, reflete a presença de possíveis interferências de outros metais. Na Figura 10, observou-se uma diminuição da absorvância para o complexo zinco-ditizona na presença de Mn e Fe, devido aos efeitos descritos no item 5.1. Porém, a ditizona apresenta a possibilidade de reação com uma variedade de metais, tais como Pb, Cd, Ni, Cu, Hg, entre outros, presentes

na composição das pilhas, para a formação de seus respectivos ditizonatos, os quais podem absorver em comprimentos de onda próximos ao verificado para o complexo com o Zn, conforme demonstrado pela Tabela 3 (MARCZENKO, 2000; APHA, 1992).

Segundo INMETRO (2011) em análise de pilhas irregulares, a determinação das composições das amostras para elementos como Hg, Pb e Cd resultou na obtenção de teores, para todos os metais, em não conformidade aos limites máximos estabelecidos pela Resolução do Conama nº 401, alcançando, para o Hg, valores de até dezoito vezes comparado ao permitido. Dessa forma, tornam-se produtos prejudiciais ao meio ambiente e aos consumidores, na medida em que são confeccionados com um excesso de metais potencialmente tóxicos.

A presença de outros elementos nas amostras também pode ser corroborada conforme realizado por Lisboa (2020). Nesse estudo, a avaliação da disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos presentes em resíduos de pilhas irregulares gastas foi realizada a partir da aplicação do esquema de extração sequencial do protocolo BCR, no qual constatou que, na primeira etapa de extração (utilizada também para geração das amostras desse presente trabalho), diferentes metais foram extraídos em quantidades significativas, tais como Zn, Ni, Cu e Mn.

No entanto, esperava-se que as análises realizadas para a quantificação de Zn e de Fe em ambas as amostras apresentassem comportamentos similares em relação às interferências resultantes de possíveis constituintes da matriz, podendo ter sido maior esse efeito para a amostra B, já que é originária de uma coluna de solo com maior período de contaminação por resíduos de pilhas. Essa diferença observada também pode ser justificada pelo fato de as pilhas irregulares apresentarem variadas composições devido à falta de padronização na fabricação desses dispositivos, os quais não seguem os critérios previstos em legislação, principalmente no que diz respeito aos limites máximos dos teores de constituintes químicos presentes.

6 CONCLUSÃO

Os métodos espectrofotométricos empregando a formaldoxima, 1,10-fenantrolina e ditizona para a determinação de Mn, Fe e Zn, respectivamente, foram avaliados quanto ao seu desempenho para análise de extratos acéticos contendo majoritariamente Mn e Zn, simulando uma matriz ambiental contaminada por resíduos de pilhas gastas.

Os métodos para a determinação de Mn e Fe mostraram resultados satisfatórios para as duas amostras estudadas (A e B), ou para pelo menos uma delas, quanto aos parâmetros testados (teste t, recuperação e repetibilidade), levando em consideração os valores de referência estabelecidos em trabalho anterior. Desta forma, estes dois métodos mostraram-se aplicáveis para a análise de matrizes tais quais as estudadas aqui.

Apesar de não atender a todos os critérios o método com ditizona se mostrou promissor, pois as recuperações estão na faixa considerada pela USEPA (1987), que é de 75-125% para matrizes deste tipo, além dos valores para o teste t verificarem semelhanças estatísticas entre os resultados obtidos neste estudo e o de referência. Dessa forma, para consolidação desse método se faz necessária a análise de um maior número de amostras, uma caracterização mais abrangente de forma a identificar os possíveis interferentes e o estabelecimento de tratamentos para a sua eliminação ou minimização. O desvio padrão relativo apresentou valores próximos de 20%, por isso, estudos complementares devem ser realizados a fim de contornar os possíveis efeitos da evaporação do solvente na falta de repetibilidade.

Os métodos colorimétricos empregados para a determinação de Zn, de Mn e de Fe apresentaram comportamento linear nas faixas de trabalho implementadas, sendo 0,2 – 0,6 mg L⁻¹ para Zn; 0,3 – 1,1 mg L⁻¹ para Mn e 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ para Fe.

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) foram, respectivamente, 0,0013 mg L⁻¹ e 0,071 mg L⁻¹ para o Zn; 0,034 mg L⁻¹ e 0,080 mg L⁻¹ para o Mn; 0,034 mg L⁻¹ e 0,098 mg L⁻¹ para o Fe. Os resultados obtidos de LQ foram compatíveis com os valores apresentados pela literatura apenas nos métodos para Zn e Fe. Já, os valores de LD dos métodos para Mn e Fe apresentaram valores próximos aos referenciados.

7 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. I. *et al.* **The automatic determination of manganese in silicate rocks and sediments.** Anal. Chim. Acta, v. 40, p. 526-530, 1968.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR 10004, ABNT:** Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR ISO/ IEC 17025, ABNT:** 2017.
- AGOURAKIS, D. C. *et al.* **Comportamento de Zinco e Manganês de Pilhas Alcalinas em uma Coluna de Solo.** Química Nova, v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 19. ed. New York: American Public Health Association, 1992.
- ARAÚJO, Emiliane Rodrigues de. **Validação de método espectrofotométrico UV-VIS e espectrofluorimétrico para determinação de corante vermelho de origem biotecnológica associado a nanocarreadores.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
- ARGEKAR, Anant P.; SHETTY, Ashok K. **Extraction of Manganese(II) with Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic Acid and Its Spectrophotometric Determination with Formaldoxime.** Analytical Sciences, v. 13, p. 131-135, 1997.
- ARMELAO, L. *et al.* **Molecular photochromic systems: a theoretical and experimental investigation on zinc(II) dithizonate.** Applied Organometallic Chemistry, v. 21, n. 4, p. 246-254, 2007.
- BARROS, Cristiane Lázara de *et al.* **Influência da rigidez do meio na cinética do fotocromismo de ditizonatos metálicos.** Química Nova, v. 41, ed. 9, p. 999-1005, 2018.
- BERNARDES, A. M. *et al.* **Recycling of batteries: a review of current processes and technologies.** Journal of Power Sources, v. 130, p. 291-298, 2004.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L.C.; BIAGGIO, S.R. **Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental.** Química Nova na Escola, v.11, p. 03-09, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº. 401**, de 4 de novembro de 2008 - In: Resoluções, 2008. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 09 maio 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA. **Resolução nº RDC Nº 166**, de 24 de julho de 2017. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 18 jul. 2023.

BREITKREITZ, Márcia Cristina *et al.* **Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. um tutorial, parte III.** Química Nova, v. 37, ed. 3, p. 564-573, 2014.

BREWER, P. G.; SPENCER, D. W. **Colorimetric determination of manganese in anoxic waters**, Limnology and Oceanography, 16, 1971.

BRITO, Natilene Mesquita *et al.* **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão.** Pesticidas: R. Ecotoxinol e Meio Ambiente, Curitiba, v. 12, p. 129-146, 2003.

CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C. **Simulação do Intemperismo Natural de Pilhas Zinco-Carbono e Alcalinas.** Química Nova, v.35, n.1, 2012.

CASTRO, Inae *et al.* **O descarte do lixo eletrônico e seus impactos ambientais.** 2020. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao27_Inae_Castro.pdf. Acesso em: 20 jun. 2023.

CHISWELL, B.; O'HALLORAN, K. R. **Comparison of three colorimetric methods for the determination of manganese in freshwaters.** Talanta, v. 38, n. 6, p. 641-647, 1991.

DE FARIAS, C.V.; PAULINO, J.F.; BARCELOS, D.A.; RODRIGUES, A.P.C., PONTES, F.V.M. **Is mercury in fluorescent lamps the only risk to human health? A study of environmental mobility of toxic metals and human health risk assessment.** Chemosphere, v. 261, 128107, 2020.

EURACHEM Guide: **The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.** ed. 2, 2014.

FILHO, Henrique Bengamin *et al.* **Espectrofotometria no ultravioleta e visível**. 2010. Disponível em:

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4275863/mod_resource/content/1/Apostila-espectrofotometria.pdf. Acesso em: 22 maio 2023.

FRANCO, Adriana dos Santos *et al.* **Danos causados à saúde humana pelos metais tóxicos presentes no lixo eletrônico**. *Diversitas Journal*, Santana do Ipanema/AL, v. 6, n. 2, p. 2025-2039, abr./jun. 2021.

GOLOVANOV, Ivan S. *et al.* **Revealing the structure of transition metal complexes of formaldoxime**. *Inorganic Chemistry*, v. 60, p. 5523-5537, 2021.

GOTO, Katsumi *et al.* **Rapid colorimetric determination of manganese in waters containing iron - a modification of the formaldoxime method**. *Anal. Chim. Acta*, v. 27, p. 325-331, 1962.

HATAT-FRAILE, M. M.; BARBEAU, B. **Performance of colorimetric methods for the analysis of low levels of manganese in water**. *Talanta*, v. 194, p. 786-794, 2019.

HOCH, P. A. **A obsolescência programada e os impactos ambientais causados pelo lixo eletrônico: o consumo sustentável e a educação ambiental como alternativas**. Seminário Nacional Demandas Sociais e Políticas Públicas na Sociedade Contemporânea, 2016.

ICH: International Conference on Harmonisation. **Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)**, nov.2005.

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQCGCRE-008**. 2020.

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - **Programa de análise de produtos - Relatório sobre análise em pilhas alcalinas e zinco-manganês (2011)**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/prodAnalizados.asp>>. Acesso em: 27 out. 2023.

LIU, Jing-Fu; JIANG, Gui-Bin. **Flow Injection Spectrophotometric Determination of Copper, Iron, Manganese, and Zinc in Animal Feeds Using a Common Manifold**. *Journal of AOAC International*, v. 83, n. 6, p. 1293-1298, 2000.

LISBOA, Vanessa Senna. **Avaliação da disponibilidade ambiental de metais potencialmente tóxicos em pilhas irregulares gastas através do procedimento de extração sequencial**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

MARCZENKO, Zygmunt; BALCERZAK, Maria. **Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis**. Analytical Spectroscopy Library, v. 10, 2000.

MCARTHUR, J. M.; OSBORN, A. T. **Manganese Analysis by the Formaldoxime Method: Problems with Iron Interference**. Marine Chemistry, v. 26, p. 81-85, 1989.

MERIWETHER, L. S. *et al.* **The Photochromism of Metal Dithizonates**. Journal of the American Chemical Society, v. 87, ed. 20, p. 4441-4448, 1965.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5. ed. Pearson Prentice Hall, 2010. 39-67 p.

MORAIS, Inês P. A. *et al.* **A double-line sequential injection system for the Spectrophotometric Determination of Copper, Iron, Manganese, and Zinc in Waters**. Journal of AOAC International, v. 88, n. 2, p. 639-644, 2005.

NASCIMENTO, Jaqueline Azevedo *et al.* **Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-Vis e quimiometria**. Química Nova, v. 33, n. 2, p. 351-357, 2010.

PARADKAR, Rajesh P.; WILLIAMS, Ron R. **Micellar colorimetric determination of dithizone metal chelates**. Anal. Chem., v. 66, p. 2752-2756, 1994.

QUINTANILHA, C.L *et al.* **Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc e MnO₂ dry cells after fusion with potassium hydrogenosulfate**. Journal of Power Sources. n.248, p.596-603, 2014.

RAUF, M. A. *et al.* **Effect of various solvents on the absorption spectra of dithizone and DFT calculations**. Journal of Molecular Liquids, v. 211, p. 332-337, 2015.

RICHTER, M. F.; OLIVEIRA, C. C.; MORBACH, J.; TAVARES, D. L. **Resíduos eletrônicos: efeitos na saúde humana, impacto ambiental e potencial econômico**. HOLOS. ano 38, v. 5, ed. e13979, 2022.

ROCHA, F. R. P; TEIXEIRA, L; S. G. **Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS**. Química Nova, v. 27, p. 807-812, 2004.

SALDANHA, Teresa Cristina B.; DE ARAÚJO, Mário César U. **Análise Multicomponente Simultânea por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis**. Química Nova, v. 22, ed. 6, p. 847-853, 1999.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of traces of metals**. New York: Interscience Publishers, INC, 1959. v. III.

SANTOS, Karoline Silva dos. **Avaliação da disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em colunas de solo contaminado com resíduos de pilhas**. Trabalho de conclusão de curso (Química - Atribuições Tecnológicas) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

SILVA, Bruno Oliveira da *et al.* **Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009**. Química Nova, v. 34, n. 5, p. 812-818, 2011.

SILVAS, Flávia P. C. *et al.* **Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching**. Waste Management. v. 46, p. 503-510, 2015.

SKOOG, D.A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª ed., São Paulo: CENGAGE LEARNING, 2009.

TEIXEIRA, Leonardo S. G. *et al.* **Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína**. Química Nova, v. 26, ed. 4, p. 741-745, 2006.

TEIXEIRA, Marcos F. S. *et al.* **Utilização de um eletrodo de grafite-epóxi recoberto com [zn(fen)3][tetratris(4- clorofenil) borato]2 sensível a zinco(ii) em meio 1,10-fenantrolina como eletrodo indicador em titulações potenciométricas de precipitação**. Química Nova. v. 28, n. 5, p. 817-821, 2008.

USEPA. U.S. EPA **Contract Laboratory Program statement of work for inorganic analysis, multi-media, multi-concentration**. SOW No.788. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1987.

VALDERRAMA, Patrícia *et al.* **Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada**. Química Nova, v. 32, ed. 5, p. 1278-1287, 2009.

VIEIRA, Leonardo H. C. *et al.* **Avaliação da qualidade de pilhas alcalinas e zinco-carbono de diferentes procedências.** *Eclética química*, v. 38, p. 9-24, 2013.

VIEIRA, Sonia. **Introdução à bioestatística.** 4.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011.p. 345.

WESTGARD, J. O.; HUNT, M. R. **Use and interpretation of common statistical tests in method comparison studies.** *Clinical Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 49–57, 1973.