



Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão
Programa de pós-graduação em Química
Unidade acadêmica especial de química



**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO EM
FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR E ULTRASSOM
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Cd^{2+} UTILIZANDO PÓ DE CAFÉ
MAGNETIZADO COMO ADSORVENTE**

Jussara dos Santos Muniz

Catalão - GO

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

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

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Jussara dos Santos Muniz

3. Título do trabalho

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR E ULTRASSOM PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Cd²⁺ UTILIZANDO PÓ DE CAFÉ MAGNETIZADO COMO ADSORVENTE

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

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO*

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

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professor do Magistério Superior**, em 12/01/2022, às 22:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **JUSSARA DOS SANTOS MUNIZ, Discente**, em 14/01/2022,



Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão
Programa de pós-graduação em Química
Unidade acadêmica especial de química



**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO EM
FASE SOLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR E ULTRASSOM
PARA ADSORÇÃO DE Cd^{2+} UTILIZANDO PÓ DE CAFÉ
MAGNETIZADO COMO ADSORVENTE**

Jussara dos Santos Muniz

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Catalão - GO

2021

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

Muniz, Jussara dos Santos

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR E ULTRASSOM PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Cd^{2+} UTILIZANDO PÓ DE CAFÉ MAGNETIZADO COMO ADSORVENTE [manuscrito] / Jussara dos Santos Muniz. - 2021.

85 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2021.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Cádmio. 2. SPE. 3. Derivatização Magnética. 4. Meio ambiente. 5. Íons metálicos. I. Alves, Vanessa Nunes, orient. II. Título.

CDU 543



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 13 da sessão de Defesa de Dissertação de Jussara dos Santos Muniz, que confere o título de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Regional Catalão

Ao primeiro dia do mês de outubro de dois mil e vinte e um, a partir das 08:30 horas, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada "DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR E ULTRASSOM PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Cd²⁺ UTILIZANDO PÓ DE CAFÉ MAGNETIZADO COMO ADSORVENTE" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora Vanessa Nunes Alves (UAEQ/UFG-RC) com a participação do Professor Doutor Fábio Souza Dias (UFBA), membro titular externo; Professora Doutora Sílvia de Sousa Freitas (UAEQ/UFG-RC), membro titular interno, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, sendo assim **aprovado** o candidato pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora Vanessa Nunes Alves, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professor do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 18:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sílvia De Sousa Freitas, Professora do Magistério Superior**, em 13/10/2021, às 14:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2374742** e o código CRC **F656B285**.

Referência: Processo nº 23070.051666/2021-31

SEI nº 2374742

ANEXO I - NOTA NAS TESES/DISSERTAÇÕES

As teses/dissertações deverão conter uma folha posterior aos elementos pré-textuais constando o seguinte texto informativo:

Os Programas de Pós-Graduação *stricto sensu* em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, me dando saúde e força para superar as dificuldades.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Vanessa Nunes Alves, pela amizade, pelo empenho dedicado, pelas suas correções, incentivos e oportunidades proporcionadas ao longo da realização do trabalho.

Agradeço aos meus pais Francisca e Genivaldo e aos meus irmãos Fernanda, Jurema e Jorbem por me darem apoio e incentivo nas horas difíceis.

Sou grata também aos meus amigos, Jordana, Marina, Deborah, Wagner e aos meus colegas de laboratório que de alguma forma sempre me apoiaram e contribuíram para o desenvolvimento da minha pesquisa e não me deixaram ser vencida pelo cansaço. Aos colegas do grupo de pesquisas do GPSAAT, pelos momentos de conversa, descontração e pelo conhecimento partilhado.

Obrigada ao meu marido Joel Marques, que me acompanhou, estimulou e compreendeu minha ausência pelo tempo dedicado aos estudos.

Agradeço também Universidade Federal de Goiás/ Universidade Federal de Catalão que ao longo da minha formação ofereceu um ambiente de estudo agradável, motivador e repleto de oportunidades, permitindo a realização deste projeto.

Agradeço também a Universidade Federal de Uberlândia – UFU, pela disposição do aparelho para realização das análises feitas neste trabalho. Aos órgãos de fomento, FAPEG, CAPES e CNPq, em especial a CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Íons metálicos são espécies químicas não-biodegradáveis, e que podem ser absorvidos e penetrar no organismo dos seres vivos, ocasionando sérios riscos, que muitas vezes podem ser letais. Deste modo, técnicas de microextração combinadas à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) vem sendo empregadas com sucesso na determinação destes íons, mesmo em quantidades traço, visando contribuir com o desenvolvimento da química verde. Portanto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um método analítico para determinação de íons metálicos em nível traço através da técnica de microextração dispersiva assistida por ar, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente. O pó de café utilizado foi obtido a partir de cápsulas descartáveis de café, contribuindo com uma destinação adequada desse resíduo. O material foi inicialmente lavado com água deionizada sob agitação por 30 minutos e posteriormente seco em temperatura ambiente. Para o procedimento de magnetização foi utilizado fluido magnético previamente sintetizado. Para os ensaios de adsorção, foi utilizada uma solução de Cd(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o pH que é um parâmetro que afeta a adsorção foi avaliado nos valores de 3 a 9. De acordo com a avaliação do ponto de carga zero do material adsorvente obtido após magnetização, em pH 4,5 a superfície do material adsorvente se encontra neutra. Assim, para o íon analisado, na faixa de pH de 6 a 9 não foi observada diferença significativa na porcentagem de adsorção, tendo sido o pH 7 selecionado para os estudos posteriores, apresentando uma adsorção de 83,2%. No procedimento de microextração dispersiva assistida por ar, as condições de extração (massa de adsorvente e tempo de adsorção) foram otimizadas através da construção de uma matriz Doehlert. A superfície de resposta obtida foi caracterizada como um ponto de sela. Entretanto, não tendo sido observada falta de ajuste e após análise do gráfico de curvas de nível, as melhores condições de adsorção foram obtidas com a utilização de 42,5 mg do adsorvente e agitação por 16 minutos. A adsorção se adequou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, atingindo o equilíbrio após 15 minutos. Na otimização das variáveis de dessorção, concentração de eluente e tempo de dessorção, foi obtida uma superfície de resposta caracterizada como um ponto de máximo. O qual, se ajustou aos dados experimentais, sendo obtidas como condições ótimas de dessorção a concentração do eluente HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de dessorção de 8 min. Os valores de limite de detecção e quantificação, sensibilidade, precisão (DPR) e fator de pré-concentração encontrados para validação do método foram respectivamente $4,36 \text{ ug L}^{-1}$, $14,6 \text{ ug L}^{-1}$, 0,0011, 0,02% e 5,5 com uma faixa linear de $14,6 - 1250 \text{ ug L}^{-1}$ para Cd(II). Os valores de repetibilidade e precisão intermediária (ou reprodutibilidade), foram respectivamente 1,6% e 4,2% indicando uma boa precisão do método, já que os resultados foram menores que 20%. A seletividade do método foi avaliada tanto na etapa de adsorção quanto na etapa de dessorção, permitindo identificar que a pouca interferência da maioria dos íons avaliados acontece na etapa de dessorção. A exatidão do método foi avaliada a partir de testes de recuperação em amostras aquosas, com uma recuperação na faixa de 80-120%. Neste contexto pode-se concluir que a técnica de microextração dispersiva assistida por ar empregando uma bomba de aquário, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente vem apresentando resultados promissores no processo de adsorção do íon Cd^{2+} , contribuindo para o desenvolvimento de metodologias analíticas limpas.

Palavra Chave: Café, SPE, Derivatização Magnética, meio ambiente, Íons metálicos, adsorção, Cd^{2+} .

ABSTRACT

Metal ions are non-biodegradable compounds that can be absorbed and penetrate the organism of living beings, causing serious risks, which can often be lethal. Thus, microextraction techniques combined with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) have been used successfully in the determination of metallic ions even in trace quantities, aiming to contribute to the development of green chemistry. Therefore, this work aims to develop a methodology for the determination of trace-level metal ions through the air-assisted dispersive microextraction technique, using magnetized coffee powder as an adsorbent material. The coffee powder used was obtained from disposable coffee capsules, contributing to an adequate disposal of this residue. The material was initially washed with deionized water under stirring for 30 minutes and then dried at room temperature. For the magnetization procedure, previously synthesized magnetic fluid was used. For the adsorption tests, a solution of Cd(II) $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ and the pH, which is a parameter that affects adsorption, was evaluated in values from 3 to 9. According to the evaluation of the zero charge point of the adsorbent material obtained after magnetization, at pH 4,5 the surface of the adsorbent material is neutral. Thus, for the ion analyzed, in the pH range from 6 to 9 there was no significant difference in the percentage of adsorption, and pH 7 was selected for further studies, presenting an adsorption of 83.2%. In the air-assisted dispersive microextraction procedure, the extraction conditions (adsorbent mass and adsorption time) were optimized through the construction of a Doehlert matrix. The response surface obtained was characterized as a saddle point. However, as no lack of adjustment was observed and after analysis of the contour graph, the best adsorption conditions were obtained with the use of 42.5 mg of adsorbent and stirring for 16 minutes. The adsorption was better suited to the pseudo-second order kinetic model, reaching an equilibrium after 15 minutes. In optimizing the variables eluent concentration and desorption time, a response surface characterized as a maximum point was obtained. In which, it was adjusted to the experimental data, being obtained as optimal conditions for desorption the concentration of the eluent HCl 0.5 mol L^{-1} and desorption time of 8 min. The detection and quantification limit, sensitivity, precision (DPR) and pre-concentration factor values found for method validation were respectively $4.36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $14.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 0.0011, 0.02% and 5.5 with a linear range $0.01 - 1250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd(II). The repeatability and intermediate precision (or reproducibility) studies were respectively 1.6% and 4.2% indicating a good precision of the method, since the results were less than 20%. The selectivity of the method, which was performed both in the adsorption step and in the desorption step of the method, allowed to identify that the little interference of most of the ions evaluated happens in the desorption step. In the analytical performance a sensitivity of 0.0011 was obtained, linear working range of $15.6 - 1250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, a detection limit of $4.36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, a quantification limit of $14.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and a preconcentration factor of 5.5. Method accuracy was evaluated from recovery tests on aqueous samples, with a recovery in the range of 80-120%. In this context, it can be concluded that the air-assisted dispersive microextraction technique using an aquarium pump and magnetized coffee powder as adsorbent material has been showing promising results in the process of adsorption of the Cd^{2+} ion, contributing to the development of clean analytical methodologies.

Key Word: Coffee, SPE, Magnetic Derivatization, environment, Metal ions, adsorption, Cd^{2+} .

Lista de Figuras

Figura 1- Fruto do Café (<i>Coffea</i>)	21
Figura 2 – Esquema do processo de adsorção em fase solida dispersiva assistida por ar com separação magnética.....	27
Figura 3 – Esquema do processo de dessorção.	30
Figura 4 - Processo de microextração em fase solida dispersiva assistida por ar com separação magnética associada ao banho ultrassônico.	33
Figura 5 - Difrátograma de raios- X do café puro e do café magnetizado.....	37
Figura 6 - Espectro de IV do resíduo de café puro e resíduo de café magnetizado.	39
Figura 7 - Avaliação da fluutuabilidade do resíduo de café magnetizado.	39
Figura 8 - Ponto de Carga Zero (pHPCZ) do resíduo de café magnetizado.	41
Figura 9 - Avaliação do potencial de extração de Cd^{2+} pelo resíduo de café magnetizado em função da variação do pH.....	42
Figura 10 - Gráfico da distribuição das espécies de Cádmiio em função do pH.	43
Figura 11 - Avaliação do potencial de adsorção do café magnetizado em pH 7 utilizando diferentes procedimentos de agitação.	43
Figura 12 - Microextração em Fase Sólida Dispersiva Assistida por Ar utilizando a Bomba de Aquário.....	45
Figura 13 - Teste de vazão de ar da bomba de aquário alterando o diâmetro interno da mangueira.	46
Figura 14 - Influência do tempo de contato na remoção $Cd(II)$	48
Figura 15 - Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de $Cd(II)$	49
Figura 16 - Classificação das isotermas de adsorção.	51
Figura 17 - Ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e sips não-lineares para a adsorção de $Cd(II)$	54
Figura 18 - Superfície de resposta para otimização das condições de extração de Cd^{2+} por microextração em fase sólida dispersiva magnética assistida por ar.	56

Figura 19 - Gráfico de valores observados vs. valores preditos para otimização das condições de extração de Cd ²⁺	57
Figura 20 - Ponto de sela entre dois máximos topográficos (ponto vermelho).	58
Figura 21 - Gráfico de curvas de nível para otimização das condições de extração de Cd(II).	59
Figura 22 - Diagrama de Pareto para otimização das condições de dessorção de Cd(II).	61
Figura 23 - Superfície de resposta para otimização das condições de extração de Cd ²⁺ por microextração em fase sólida dispersiva magnética assistida por ar.	62
Figura 24 - Gráfico de valores observados vs. valores preditos para otimização das condições de extração de Cd ²⁺	63
Figura 25 - Avaliação do potencial de adsorção empregando o método de agitação com bomba de aquário e o método associado ao ultrassom.....	64
Figura 26 - Avaliação da dessorção de Cd ²⁺ empregando o método de agitação com bomba de aquário e o método associado ao ultrassom.	65
Figura 27 - Influência do tempo de contato na remoção Cd(II) quando o método é associado ao ultrassom.....	66
Figura 28 - Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de Cd(II) com o método é associado ao ultrassom.	66
Figura 29 - Ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e sips não-lineares para a adsorção de Cd(II) com o método associado ao ultrassom.	68
Figura 30 - Estabilidade do resíduo de café em relação a extração de Cd(II).	72
Figura 31 - Curva analítica de Cd(II) com pré-concentração.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1- Trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa GPSAAT aplicados à determinação de íons metálicos que utilizam a extração em fase sólida empregando processos adsorptivos.	19
Tabela 2- Matriz Doehlert para duas variáveis com os valores codificados e decodificados.	29
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 apresentando os fatores níveis aplicados ao sistema.	31
Tabela 4 - Matriz Doehlert para otimização da concentração do eluente e tempo de dessorção.	32
Tabela 5 - Concentração de Cd(II) em relação à concentração dos interferentes.	34
Tabela 6 - Teores dos elementos encontrados no resíduo de café puro e magnetizado.	38
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd(II) utilizando o resíduo de café magnetizado como adsorvente.	50
Tabela 8 - Parâmetros ajustados para os modelos de isothermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II).	55
Tabela 9 - Matriz Doehlert para duas variáveis com os valores codificados e decodificados da região de máximo rendimento estudada.	59
Tabela 10 - Planejamento fatorial 2^3 para a dessorção do íon Cd(II) e sinal analítico.	60
Tabela 11 - Valores ótimos para as variáveis do sistema de extração.	63
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd(II) utilizando o resíduo de café magnetizado como adsorvente.	67
Tabela 13 - Parâmetros ajustados para os modelos de isothermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II) com o método associado ao ultrassom.	69
Tabela 14 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados após a etapa de adsorção de Cd(II).	70
Tabela 15 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados na eluição de Cd(II).	71
Tabela 16 - Parâmetros analíticos obtidos para extração de Cd (II).	76
Tabela 17 - Teste de precisão (Repetibilidade e precisão intermediária).	76

Tabela 18 - Testes de recuperação de Cd(II) em amostras de água.	77
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE POR ÍONS METÁLICOS	17
2.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	18
2.3 CAFÉ (<i>COFFEA</i>)	21
3. OBJETIVOS	23
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4. METODOLOGIA	23
4.1 PADRÕES, REAGENTES E AMOSTRAS	23
4.2 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS	24
4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	24
4.3.1 PREPARO DO ADSORVENTE	20
4.3.2 MODIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE CAFÉ POR MEIO DA REAÇÃO COM FLUÍDO FERROMAGNÉTICO	20
4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	21
4.3.3.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH PCZ)	21
4.3.3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	21
4.3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	22
4.3.3.4 ENERGIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDX).....	22
4.3.3.5 FLUTUABILIDADE	22
4.4 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO	26
4.4.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH NA EXTRAÇÃO DE Cd^{2+}	22
4.4.2 PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR COM SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	23
4.4.3 AVALIAÇÃO DO TIPO DE PROCEDIMENTO DE INSERÇÃO DE AR NO SISTEMA DE MICROEXTRAÇÃO DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR	23
4.4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE VAZÃO DE AR NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO ..	24
4.4.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO.....	24
4.4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	25
4.4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	26
4.4.8 PROCEDIMENTO DE DESSORÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR COM SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	26
4.4.9 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO	26
4.5 PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR ASSOCIADA AO BANHO ULTRASSÔNICO COM SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	32
4.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO	29
4.6.1 SELETIVIDADE	29
4.6.2 ESTABILIDADE.....	31
4.6.3 FAIXA LINEAR DE TRABALHO, SENSIBILIDADE, PRECISÃO, LIMITE DE DETECÇÃO (LD), LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ), FATOR DE PRÉ-CONECTAÇÃO (FPC)	31

4.6.4	PRECISÃO.....	32
4.6.5	EXATIDÃO	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	36
5.2	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH NA EXTRAÇÃO DE Cd^{2+}	41
5.3	AVALIAÇÃO DO TIPO DE PROCEDIMENTO DE INSERÇÃO DE AR NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR.....	43
5.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR NO SISTEMA DE EXTRAÇÃO	45
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	46
5.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	50
5.7	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO	55
5.8	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO.....	60
5.9	PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR ASSOCIADA AO BANHO ULTRASSÔNICO COM SEPARAÇÃO MAGNÉTICA.....	59
5.10	DESEMPENHO ANALÍTICO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.10.1	SELETIVIDADE	65
5.10.2	ESTABILIDADE.....	68
5.10.3	FIGURAS DE MÉRITO - FAIXA LINERA DE TRABALHO, SENSIBILIDADE, PRECISÃO, LIMITE DE DETECÇÃO (LD), LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ), FATOR DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (FPC)	69
5.10.4	TESTE DE PRECISÃO	72
5.10.5	TEXTE DE EXATIDÃO	73
6.	CONCLUSÕES.....	773
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	795

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma consequência do constante crescimento populacional e industrial, devido principalmente ao uso inadequado da água e dos solos (STRINGHETA et al., 1999). O aumento das atividades antropogênicas introduz quantidades significativas de resíduos químicos, tais como os íons metálicos no meio ambiente. Vale ressaltar, que, a contaminação do meio ambiente por íons metálicos provenientes de atividades antropogênicas é normalmente 3 a 10 vezes maior que à contaminação natural (emissões de gases de atividade vulcânica, queima de florestas, e partículas de fuligem transportadas pelo vento e solo) (GUIMARÃES et al., 2008). A emissão desses íons metálicos torna-se uma preocupação, já que esses elementos, mesmo em quantidades traços, tendem a ser absorvidos no meio ambiente e a se concentrarem nos organismos, incluindo os seres humanos, alcançando algumas vezes, efeitos letais (COQUEIRO, 2016).

O cádmio, assim como os demais íons metálicos, é potencialmente tóxico para os seres vivos (CHAVES et al., 2009). É um elemento bastante utilizado em baterias, fungicidas, na indústria de galvanoplastia, no tratamento da borracha e na produção de pigmentos (MOORE et al., 1984). A exposição a este metal pode ocasionar complicações como, hipertensão, doenças no fígado e estômago, enfisema, formação de catarata, atrofia muscular, porosidade nos ossos, doenças do coração, câncer, alteração na memória e alterações cognitivas (FERNANDES et al., 2014). Sendo que, devido a esses e outros efeitos, o teor de cádmio, como também de outros íons metálicos, deve ser controlado.

As técnicas espectroscópicas apresentam alta seletividade e sensibilidade, e com isso, têm sido amplamente utilizadas na determinação de íons metálicos. Contudo, em alguns casos devido à presença desses íons em baixas concentrações, e aos possíveis efeitos causados pela matriz, torna-se necessário o preparo da amostra, utilizando técnicas de separação e pré-concentração. Este procedimento envolve diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, extração em fase sólida, precipitação, troca iônica, co-precipitação, etc (TABRIZI, 2007).

A técnica de extração em fase sólida é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e alta eficiência de extração. Diante disto, pesquisadores têm buscado aprimorar a técnica SPE, para que esta, seja cada vez mais ecológica. Neste ponto, se enquadram as técnicas de microextração, que permitem extrair e enriquecer o analito até

níveis acima do limite de detecção (LOD), além de isolar o analito da matriz da amostra quando necessário (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

A microextração dispersiva em fase sólida (DMSPE, do inglês dispersive micro solid phase extraction) permite uma maior interação do adsorvente com o analito, para obter uma maior eficiência de extração, podendo utilizar como energia externa para promover a dispersão do adsorvente, a inserção de ar, a sonicação e agitação mecânica. Nos últimos tempos, a inserção de ar vem sendo aplicada para aumentar a transferência de massa do analito para a superfície do adsorvente e levar a uma maior eficiência de extração. Além disto, adsorventes com características magnéticas ganham destaque, pois permitem a separação por meio do uso de um campo magnético (ímã), não sendo necessário o uso de etapas de centrifugação ou filtração (ADLNASAB et al, 2018).

Portanto, este trabalho propõe desenvolver uma metodologia de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente, para adsorção de íons cádmio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação do meio ambiente por íons metálicos

A poluição ambiental é uma consequência do constante crescimento populacional e industrial em razão do uso inadequado da água e dos solos. Materiais poluentes que por muitas vezes acabam sendo lançados pelas indústrias, sem um programa adequado de controle de emissão, provocam um processo de degradação ambiental acentuado, ocasionando danos à fauna e à vegetação (VIRGA et al., 2007).

Um dos aspectos mais graves da contaminação do meio ambiente por resíduos químicos é a bioacumulação na cadeia alimentar, existente nos ambientes aquáticos e terrestres (MARKERT, 1998). A contaminação e intoxicação por metais são responsáveis por alterações das estruturas celulares e por substituir os metais cofatores de atividades enzimáticas. O excesso ou a carência de metais no organismo pode levar a distúrbios, visto que alguns são considerados essenciais ao metabolismo, e em alguns casos devido à toxicidade pode levar a morte (FERNANDES et al., 2014).

Metais como mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, cromo, manganês, zinco e alumínio são considerados os mais comuns em termos de intoxicação.

O cádmio é considerado um agente cancerígeno, devido aos inúmeros casos de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos (FERNANDES et al., 2014).

É um dos metais mais utilizados nas indústrias de eletrônicos, cimento e fertilizantes fosfatados. Está presente principalmente na produção de baterias e em indústrias de galvanoplastia, onde, depositam uma fina camada do metal sobre uma superfície, com o intuito de conferir resistência à corrosão, durabilidade e melhorar as propriedades superficiais (SANTANA et al., 2020).

A doença de Itai-itai é a forma mais grave de envenenamento crônico por cádmio, provocado pela ingestão via oral prolongada. A contaminação ambiental por cádmio pode ser proveniente principalmente de efluentes. Na china, por exemplo, mais de 10% das terras das plantações foram contaminadas por cádmio, conseqüentemente, as culturas colhidas em solo contaminado, contém excesso deste metal que acaba entrando no corpo humano através da cadeia alimentar, resultando em sérios problemas de saúde (WAN et al., 2019).

Portanto, o teor de Cádmio deve ser monitorado, pois, segundo o Ministério da Saúde do Brasil (2011), o valor máximo estabelecido de Cádmio em água potável é de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ e em virtude disto, diversas técnicas analíticas estão disponíveis para sua determinação, como, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, e a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (CARLETTO et al., 2011).

Dentre essas, a FAAS é uma opção atraente para determinação de metais, no entanto, essas determinações tornam-se difíceis quando esses íons são encontrados em concentrações traço, devido à baixa seletividade e/ou sensibilidade da técnica. Desse modo, faz-se necessário o uso de uma etapa de separação e/ou pré-concentração antes da determinação desses elementos (CARLETTO et al., 2011).

Nesse sentido, métodos analíticos de eletrodeposição, co-precipitação, precipitação, extração líquido-líquido e extração líquido-sólido são os principais utilizados para a pré-concentração de íons metálicos (ARAÚJO, 2009).

2.2 Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida tem sido uma das técnicas mais empregadas na extração e pré-concentração. A técnica está baseada na transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, na qual o analito presente na matriz líquida é extraído, após passar por um cartucho contendo o adsorvente (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2007).

A SPE é uma técnica de fácil manipulação, baixo risco de contaminação, permitindo a separação e pré-concentração do analito para que possa ser detectado (CAMEL, 2003). Foi inicialmente desenvolvida para a cromatografia, no qual, o processo de extração acontecia pela interação da fase extratora, que era formada por um composto orgânico ligado quimicamente a um suporte de sílica, ou seja, os analitos presentes em uma matriz aquosa seriam extraídos, após passarem por um cartucho que contém o sorvente. Contudo, a SPE possui algumas limitações, mesmo apresentando vantagens com relação aos métodos mais clássicos. Uma dessas limitações refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de SPE, na qual geralmente se utiliza solventes tóxicos (BARRIONUEVO et al., 2001).

No entanto, a técnica de SPE se tornou mais atrativa quando passou a ser empregada em processos adsorptivos utilizando como sistema de detecção o FAAS, GF AAS, ICP OES e ICP MS principalmente na determinação de íons metálicos. A Tabela 1 apresenta trabalhos desenvolvidos e publicados pelo grupo de pesquisa GPSAAT (Grupo de Pesquisa em Separações Analíticas e Análise de Traços – IQ/UFCAT), utilizando SPE para pré-concentração e extração de íons metálicos.

Tabela 1- Trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa GPSAAT aplicados à determinação de íons metálicos que utilizam a extração em fase sólida empregando processos adsorptivos.

Título	Referência
Selective Extraction and Determination of Chromium Concentration Using <i>Luffa cylindrica</i> Fibers as Sorbent and Detection by FAAS	SOUSA NETO et al., 2019
Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using <i>Moringa oleifera</i> husks as a biosorbent	OLIVEIRA et al., 2017
Development of a methodology for determination of Pb ²⁺ in aqueous matrices using magnetic nanoparticles	SILVA, 2018

Uma das variações da SPE é a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), ela permite o contato imediato entre as fases, pois ao contrário da SPE, a fase extratora é

adicionada diretamente na matriz para extração, sem a necessidade de pré-condicionar cartuchos ou a demora na percolação de grande volume de amostra (SOCAS-RODRÍGUEZ et al., 2015). A separação do adsorvente da matriz na d-SPE pode ser feita através de centrifugação, filtração ou por meio de separação magnética (SILVA et al., 2016).

A separação magnética tem chamado bastante atenção dos pesquisadores nos últimos anos, pois simplifica o processo de extração através da manipulação do adsorvente utilizando um campo magnético externo. A separação magnética aliada a d-SPE foi chamada de extração em fase sólida magnética (magnetic solid phase extraction, m-SPE ou MSPE) (SILVA et al., 2020).

Essas técnicas de extração em fase sólida, quando miniaturizadas, como as técnicas de microextração em fase sólida dispersiva e a microextração em fase sólida magnética permitem um alto contato entre os analitos e o adsorvente, além de um tempo de extração curto (OLIVEIRA, 2019). Essas técnicas possibilitam que o processo de dispersão possa ser realizado com o uso de energias externas, como, agitação mecânica, inserção de ar, sonicação e pressão de gás, melhorando a eficiência de extração (RAJABI et al., 2017).

Recentemente, o uso do ar para promover a dispersão vem ganhando destaque, com alguns trabalhos já publicados. Adlnasab e colaboradores (2019) usaram a técnica de microextração em fase sólida dispersiva promovendo o processo de dispersão utilizando o ar para extração e pré-concentração de diazinon e metalaxil em amostras de suco de frutas. Rajabi e colaboradores (2017) também utilizaram essa técnica assistida por ar para extração e determinação dos íons metálicos em diferentes fluidos biológicos e amostras de água encanada.

Geralmente, adsorventes comerciais são utilizados em trabalhos de extração/pré-concentração de metais. A sílica modificada, o carvão ativado e resinas de troca iônica, são os adsorventes comerciais mais comumente utilizados (TARLEY et al., 2009). Além disso, nas técnicas de extração em fase sólida magnética utiliza-se como adsorvente, óxidos magnéticos que são materiais nanoestruturados, que possuem elevado potencial de adsorção e fortes propriedades magnéticas (SILVA et al., 2020).

Contudo, os materiais adsorventes convencionais são caros, e de caráter não renovável, o que dificulta o processo. Portanto, a utilização de adsorventes provenientes de biomassa vegetal e animal surge como uma opção viável, principalmente por serem de caráter renovável, facilmente biodegradável e de baixo custo. Além disso, os

bioadsorventes possuem alto potencial adsorptivo por apresentarem propriedades altamente hidrofóbicas e elevada porosidade (FURLAN et al., 2018).

Sendo assim, o pó de café e seus derivados como casca, borra e folha se enquadram como materiais com elevado potencial adsorvente, principalmente na adsorção de íons metálicos, por terem em sua composição grupos funcionais presentes nas estruturas de polissacarídeos, proteínas, lignina, celulose e hemicelulose (RODRIGUES et al., 2016)

2.3 Café (*Coffea*)

O café é uma planta perene pertencente à família *Rubiaceae*, de porte arbustivo que produz frutos do tipo baga (Figura 1). Suas sementes depois de processadas são consumidas na forma de infusão, resultando em uma bebida nutritiva, estimulante e dotada de aroma e sabor característicos (NIKHIL et al., 2019).

Figura 1- Fruto do Café (*Coffea*)



Fonte: <https://www.hsnstore.pt/blog/cafe-verde/>

(acessado em 28/06/2020, 14:25 hrs)

O Brasil é um dos maiores produtores de café, com participação média de 24% na exportação mundial (SAES et al., 2004). E em maio de 2020 as exportações brasileiras de café bateram o recorde de 3 milhões de sacas. Além disso, o consumo de café, no Brasil e no mundo faz parte do cotidiano de milhares de pessoas, e de acordo com a Organização Internacional do Café, somente no ano-cafeeiro de 2019-2020 foram consumidas mais de 169,34 milhões de sacas de café, e esse consumo tende a aumentar cada vez mais com o passar dos anos.

No entanto, a maneira de se preparar o café foi repensada, pois a sociedade se tornou bastante sobrecarregada e com isso, tarefas simples e diárias passaram a ser

modificadas para que se tornassem cada vez mais práticas, ágeis e fáceis. Com isso a primeira cápsula de café foi desenvolvida em 1970, e somente no Brasil o consumo de café em cápsulas alcançou 7 mil toneladas em 2015 (TRINDADE et al., 2020).

Esse consumo expressivo de café em cápsulas trouxe consigo reflexões jurídicas e ambientais, já que essas cápsulas são feitas geralmente de uma mistura de plástico e alumínio, o que já torna o possível processo de reciclagem bastante difícil devido a essa mistura. Embora, exista uma alternativa teórica para tratamento e reutilização das cápsulas descartadas, na prática essas cápsulas são descartadas de forma inadequada no lixo comum (PINTARELLI, 2017).

Como em toda atividade humana, independente do seguimento econômico, existe a geração de resíduos que, quando dispostos inadequadamente, provocam agressões, que em muitas das vezes, são irreparáveis ao meio ambiente. Resíduos agrícolas são bastante ricos em materiais lignocelulósicos, e, portanto, podem ser utilizados na geração de diferentes produtos, como papel e celulose, compósitos, adsorventes, carvão ativado, etc. (FEIZI & JALALI, 2015).

Neste sentido, os resíduos processados do café são potenciais candidatos para uso como adsorventes naturais, pois são produzidos em grande escala (FEIZI & JALALI, 2015), são renováveis, não poluentes, altamente porosos, além de apresentar em sua composição hemicelulose (31,51%), celulose (43,805%) e lignina (24,35%) (SILVA, 2012).

Santos (2013) utilizou a casca do café como material adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. Silva e colaboradores (2016) utilizaram um carvão ativado produzido a partir do café torrado para atuar no tratamento do corante azul de metileno. Porém, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura que utilizam o café e seus derivados como adsorvente são mais aplicados à remoção de substâncias orgânicas, como efluentes têxteis, corantes, compostos fenólicos, etc. e poucos são encontrados para íons metálicos.

Em um trabalho recentemente desenvolvido pelo grupo de pesquisa em Separações Analíticas e Análise de Traços (GPSAAT), do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão, a capacidade adsorptiva do resíduo de café proveniente de cápsulas de café expresso, foi avaliada em relação à adsorção de íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II), apresentando resultados promissores no processo de adsorção, que seria aplicado no tratamento de resíduos laboratoriais (MUNIZ, 2018). Além disso, Soares (2017) desenvolveu um método de extração e pré-concentração em fluxo para

determinação de cádmio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente, mostrando-se satisfatório para a pré-concentração de íon Cd(II), por ser um método simples, de baixo custo, eficiente por utilizar um adsorvente que pode ser encontrado na natureza com facilidade. KYZAS em 2012 estudou a remoção de Cu(II) e Cr(VI) utilizando resíduos comerciais de café como adsorvente.

No entanto, até o momento nenhum trabalho foi publicado utilizando o resíduo de café magneticamente impregnado como adsorvente na extração de íons Cd(II).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método analítico de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente, para pré-concentração e determinação de íons cádmio em amostras de água (Água mineral, água de poço e água de torneira).

3.2 Objetivos Específicos

- Utilizar o resíduo de café proveniente de cápsulas, visando o reaproveitamento desse material orgânico como adsorvente alternativo, além de contribuir com processo de reciclagem das cápsulas (recipiente).
- Caracterizar o adsorvente por espectroscopia na região do infravermelho (IV), difração de raios-X (DRX), EDX, Flutuabilidade e ponto de carga zero.
- Analisar os parâmetros que possam influenciar no processo de extração, tais como pH, massa de adsorvente, tempo de contato e concentração de eluente.
- Analisar o sistema de adsorção através de estudo cinético e isothermas.
- Validar o método desenvolvido através do estudo das figuras de mérito.

4. METODOLOGIA

4.1 Padrões, reagentes e amostras

Para eliminar possíveis contaminantes os tubos e as vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente descontaminados em banho de HNO₃ 10% v/v por um período de 24 horas, e, posteriormente, lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

As soluções de trabalho do íon cádmio, foram obtidas pela diluição apropriada de padrão 1000 mg L^{-1} (Dinâmica, Brasil) em solução aquosa. Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e/ou solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando um pHmetro previamente calibrado da marca Edge®, modelo Hanna HI2002.

4.2 Determinação dos íons metálicos

Todas as determinações de íons metálicos neste trabalho, foram realizadas utilizando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS), modelo SpectrAA 220, Varian. Este equipamento está disponível no laboratório pertencente ao GRISA – Grupo de Instrumentação e Separações Analíticas, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

As condições operacionais do equipamento foram aquelas recomendadas pelo fabricante que para a determinação dos íons cádmio, foram: comprimento de onda de 228,8 nm, corrente da lâmpada de 4 mA, chama de ar/acetileno, com fluxo de acetileno de 1 L min^{-1} e fluxo de ar sintético de 10 L min^{-1} .

4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.3.1 Preparo do adsorvente

O resíduo de café utilizado foi retirado de cápsulas de café após o uso. As cápsulas utilizadas são de plásticos, contendo 5-6 g de pó de café. É importante salientar que apenas cápsulas de café puro foram utilizadas. O resíduo de café foi retirado de dentro das cápsulas e lavado com água deionizada.

O processo de lavagem com água deionizada consistiu em submeter os resíduos das cápsulas de café a agitação com água deionizada em mesa agitadora por 30 minutos a 150 rpm. Posteriormente, material foi filtrado e seco na estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2 Modificação do Resíduo de Café por meio da reação com fluido ferromagnético

Inicialmente foi realizada a síntese do ferro fluído utilizado na modificação do resíduo de café. A metodologia utilizada para essa síntese foi de MASSART (1981), que consistiu em misturar 40,0 mL de cloreto férrico (FeCl_3) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,0 mL de cloreto ferroso (FeCl_2) na concentração $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em contato com 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Com a mistura em agitação, foi adicionado 500,0 mL de

solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) na concentração de $0,70 \text{ mol L}^{-1}$, formando um precipitado gelatinoso, que foi agitado por 1,0 h e posteriormente separado da solução por decantação magnética utilizando um ímã, e lavado com água deionizada. O precipitado obtido foi colocado em contato com 70 mL de uma solução de ácido perclórico (HClO_4) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, agitado por 10 min e depois separado por decantação magnética. O processo de peptização foi concluído adicionando água ao precipitado (MASSART, 1981), dando origem ao fluido ferromagnético utilizado neste trabalho.

Após a síntese do ferro fluido, 15g do resíduo de café inicialmente lavado, foram colocadas em contato com 150 mL de metanol e 30 mL de fluido ferromagnético. A mistura foi agitada por 1 hora e posteriormente filtrada, lavada com metanol e seca à temperatura ambiente (MASSART, 1981).

4.3.3 Caracterização do Adsorvente

O material obtido após o procedimento de magnetização foi caracterizado segundo as técnicas descritas adiante.

4.3.3.1 Determinação do Ponto de Carga Zero ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$)

As medições do Ponto de Carga Zero ($\text{pH}_{(\text{PCZ})}$) foram executadas para melhorar o entendimento do comportamento superficial elétrico das partículas do adsorvente, ou seja, compreender o comportamento do material quando em contato com soluções de caráter ácido e básico.

A metodologia empregada na determinação do $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ consistiu em misturar 50 mg do adsorvente com 10 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH na faixa de 1 a 12 e determinar o pH após 24 horas. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e com pH básico a partir de diluições de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (BALISTRERI, et al., 1998).

4.3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de grupos funcionais presentes no material adsorvente. Para isso, pastilhas de KBr contendo o adsorvente foram preparadas na proporção 100:1 e analisadas em um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestige 21, associada à transformada de Fourier, sendo irradiadas na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. O equipamento utilizado estava disponível no Laboratório de Instrumentação da Unidade Acadêmica Especial de Química da Universidade Federal de Catalão.

4.3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é um método que permite identificar as fases presentes em um material. Nesta análise, os materiais com arranjo ordenado apresentam difratogramas contendo picos de difração definidos (CULLITY, 1956). Neste trabalho, os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um Difratorômetro de raios-X Shimadzu XDR 6000 do Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) da Unidade Acadêmica Especial de Química (UAEQ) da Universidade Federal de Catalão, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ variando de 5° a 80° . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 KV e 30 mA, respectivamente.

4.3.3.4 Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)

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

4.3.3.5 Flutuabilidade

A metodologia utilizada para determinação da flutuabilidade do adsorvente, consistiu em colocar 250 mL de água destilada em um béquer de 500 mL. Posteriormente, 1,0 g de resíduo de café foi colocada no béquer sem agitação, permanecendo em repouso por 15 minutos. Esse estudo foi realizado em triplicata.

4.4 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO

4.4.1 Avaliação do efeito do pH na extração de Cd^{2+}

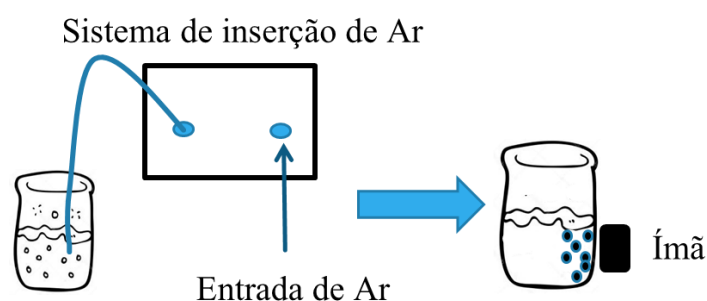
A fim de avaliar a influência do pH na adsorção do íon metálico, foram preparadas soluções padrão de Cd(II) de concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em valores de pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

Posteriormente, 50,0 mg do resíduo de café magnetizado foi colocado em contato com 10,0 mL da solução padrão do íon. A mistura foi submetida à agitação durante 10 minutos no vórtex. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um campo magnético (ímã) e o sobrenadante analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS). As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.2 Procedimento de adsorção em fase sólida dispersiva assistida por ar com separação magnética

O procedimento de adsorção em fase sólida dispersiva assistida por ar com separação magnética consiste em utilizar um sistema de inserção de ar para promover a dispersão e o contato do adsorvente com analito. Após o processo de adsorção, o adsorvente é separado da solução utilizando uma força magnética externa (ímã). Assim, o adsorvente permanece no recipiente, facilitando a eluição do analito adsorvido pelo mesmo e a amostra levada para análise no FAAS. A Figura 2 esquematiza o processo da técnica utilizada.

Figura 2 – Esquema do processo de adsorção em fase solida dispersiva assistida por ar com separação magnética.



Fonte: Autoria Própria

4.4.3 Avaliação do Tipo de Procedimento de inserção de ar no sistema de microextração dispersiva assistida por Ar

A inserção de ar no sistema em estudo promove a agitação do sistema solução/adsorvente, que é um dos principais parâmetros que influênciam esse processo.

A agitação do sistema influencia a adsorção uma vez que reduz a resistência da camada ao redor da partícula do adsorvente. Quando agitadas, as partículas de adsorvente e as moléculas do analito adquirem movimentação na solução, ocasionando um aumento na taxa de adsorção (NANDI et al., 2009).

A mistura foi submetida a agitação proveniente de dois tipos de inserção de ar diferentes, sendo eles por meio do uso de uma bomba peristáltica, e utilizando uma bomba de aquário comercial (Air-Pump – Modelo SC-7500), a fim de identificar se o tipo de agitação poderia interferir no potencial adsorptivo do material em questão.

Portanto, inicialmente foi preparada uma solução padrão de Cd(II) com concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7. Posteriormente, 50,0 mg do resíduo de café magnetizado foi colocado em contato com 10,0 mL da solução padrão do íon. A mistura

foi submetida à agitação durante 10 minutos utilizando os sistemas descritos anteriormente. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um ímã e o sobrenadante analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS). As análises foram realizadas em triplicata. A título de comparação o mesmo procedimento foi realizado utilizando agitação em vórtex.

4.4.4 Avaliação da influência da vazão de ar no sistema de extração

A avaliação da vazão de ar foi realizada alternando o diâmetro interno da mangueira conectada na bomba de aquário que promove a agitação da mistura. Os diâmetros internos estudados foram 0,7, 1,6, 2,0, 2,4, 3,0, 3,2 mm. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada diâmetro interno estudado.

Diante disto, 10 mL de uma solução padrão de Cd(II) de concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7, foi colocada em contato com 42,5 mg do resíduo de café magnetizado. A mistura foi submetida a agitação durante 16 minutos utilizando uma bomba de aquário. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um ímã e o sobrenadante analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS).

4.4.5 Otimização das condições de extração

A otimização das condições de extração foi realizada empregando um planejamento Doehlert. Portanto, para avaliar as variáveis selecionadas (tempo de adsorção e massa de adsorvente), utilizou-se 10 mL de uma solução contendo o íon cádmio na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 7, que foi colocada em contato com o resíduo de café magnetizado (adsorvente). A mistura foi submetida a agitação (tempo de adsorção) utilizando uma bomba de aquário (Air-Pump - modelo SC-7500), com vazão de ar de $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um ímã e o sobrenadante analisado por Espectroscopia de Absorção com atomização por chama (FAAS). Os valores utilizados para as variáveis estudadas foram obtidos através de cálculos a partir da equação 1 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (1)$$

onde, x_i é a variável codificada; z_i é o seu valor experimental; z_i^0 é o valor experimental no ponto central; Δz_i é a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior; β_d é o maior valor limite codificado na matriz para cada fator;

Para entender o procedimento do planejamento Doehlert, a Tabela 2 mostra a matriz para duas variáveis com os valores codificados entre parênteses e os valores decodificados que foram obtidos através do cálculo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 2- Matriz Doehlert para duas variáveis com os valores codificados e decodificados.

Tempo adsorção (min)	Massa adsorvente (mg)
13 (0)	35 (0)
20 (1)	35 (0)
16,5 (0,5)	50 (0,866)
6 (-1)	35 (0)
9,5 (-0,5)	20 (-0,866)
16,5 (0,5)	20 (-0,866)
9,5 (-0,5)	50 (0,866)

Fonte: Autoria Própria

4.4.6 Cinética de adsorção

O experimento para avaliação do comportamento cinético do sistema foi realizado colocando-se 42,5 mg do resíduo de café magnetizado em contato com 10,0 mL de solução aquosa de Cd(II) 1,0 mgL⁻¹ em pH 7,0, com tempos de adsorção de 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 30 e 60 min. Após o processo de adsorção, o adsorvente foi magneticamente separado e o sobrenadante obtido foi levado para análise no FAAS. A cinética do processo foi determinada e avaliada em relação aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

4.4.7 Isoterma de adsorção

O estudo das isoterma de adsorção foi realizado, com o intuito de compreender o processo de adsorção e qual a capacidade máxima de adsorção do adsorvente pelo analito, segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

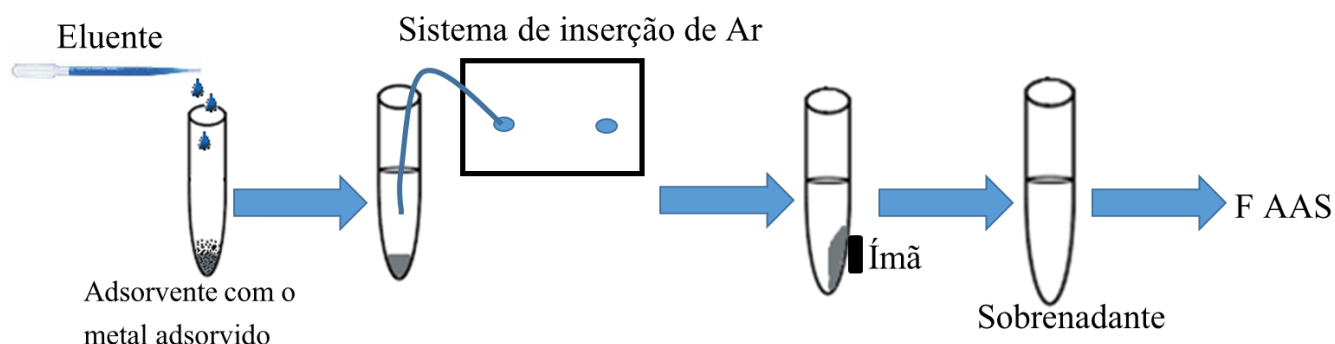
Portanto, para a construção das isotermas, o experimento foi realizado no sistema de microextração em fase sólida dispersiva, utilizando uma bomba de aquário para promover a dispersão e um ímã para realizar a separação magnética.

Para esse estudo 42,5 mg de resíduo de café em contato com 10 mL de solução aquosa de Cd(II) em pH 7, com as concentrações variando de 0,1 a 100 mg L⁻¹, por um período de 15 min, o adsorvente foi separado utilizando um ímã e o sobrenadante obtido foi analisado por FAAS. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.4.8 Procedimento de dessorção em fase sólida dispersiva assistida por ar com separação magnética

O procedimento de dessorção é empregado após a etapa de adsorção do íon metálico e consiste em colocar o adsorvente contendo o íon, adsorvido na superfície, em contato com um eluente adequado. A dispersão que é onde acontece o contato do adsorvente com o eluente é realizado utilizando um sistema de inserção de ar. Após essa dispersão o adsorvente é separado utilizando uma força magnética externa (ímã) e o eluato levado para análise no FAAS. A Figura 3 esquematiza o processo de dessorção da técnica.

Figura 3 – Esquema do processo de dessorção.



Fonte: Autoria Própria

4.4.9 Otimização das condições de dessorção

Para avaliar a influência dos fatores: tipo de eluente, concentração do eluente e tempo de dessorção e suas interações no sistema, foi usado um planejamento fatorial 2^3 o que significa que 8 experimentos foram realizados.

Para avaliar os fatores selecionados, foi inicialmente realizado o processo de adsorção, onde, 10 mL de uma solução padrão de Cd(II) de concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7, foi colocada em contato com 42,5 mg do resíduo de café magnetizado. A mistura foi submetida a agitação durante 16 minutos utilizando uma bomba de aquário. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um campo magnético (Ímã).

Para avaliação do processo de dessorção, o resíduo de café magnetizado contendo Cd(II) adsorvido foi colocado em contato com o 1 mL de eluente e agitado utilizando a bomba de aquário. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um campo magnéticos (ímã). Os experimentos foram feitos em triplicata e o eluato (eluente + analito) levado para análise no FAAS. A Tabela 3 apresenta os fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2^3 aplicados ao sistema.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 apresentando os fatores níveis aplicados ao sistema.

Experimento	Tipo de Eluente	Concentração do Eluente (mol L^{-1})	Tempo de dessorção (min)
1	(-) HCl	(-) 0,1	(-) 1,0
2	(+) HNO ₃	(-) 0,1	(-) 1,0
3	(-) HCl	(+) 1,0	(-) 1,0
4	(+) HNO ₃	(+) 1,0	(-) 1,0
5	(-) HCl	(-) 0,1	(+) 10
6	(+) HNO ₃	(-) 0,1	(+) 10
7	(-) HCl	(+) 1,0	(+) 10
8	(+) HNO ₃	(+) 1,0	(+) 10

Fonte: Autoria Própria

Após a verificação das variáveis pelo planejamento fatorial, a concentração do eluente e tempo de dessorção foram otimizadas utilizando uma matriz Doehlert (Tabela 4).

Tabela 4 - Matriz Doehlert para otimização da concentração do eluente e tempo de dessorção.

Exp	Concentração do eluente (mol L ⁻¹)	Tempo de dessorção (min)
1	0,4 (0)	8 (0)
2	0,6 (1)	8 (0)
3	0,5 (0,5)	10 (0,866)
4	0,2 (-1)	8 (0)
5	0,3 (-0,5)	6 (-0,866)
6	0,5 (0,5)	6 (-0,866)
7	0,3 (-0,5)	10 (0,866)

Fonte: Autoria Própria

Os experimentos foram realizados em triplicata e o eluato levado para análise no FAAS.

4.5 PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA ASSISTIDA POR AR ASSOCIADA AO BANHO ULTRASSÔNICO COM SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Todos os experimentos feitos para avaliar o desempenho analítico foram realizados utilizando um método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar com separação magnética, no qual, as condições foram otimizadas no decorrer do trabalho, sendo: 10 mL de solução padrão de Cd(II) 1,0 mg L⁻¹ em pH 7, massa de adsorvente de 42,5 mg, tempo de adsorção 15 min, vazão da bomba de aquário de 0,5 L min⁻¹, 1,0 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ como eluente e tempo de dessorção de 8 min.

No entanto, esse sistema foi associado ao ultrassom (Figura 4), com a finalidade de melhorar ainda mais a capacidade de extração do método proposto. Portanto, um teste para verificar como a associação do sistema ao ultrassom afetava o procedimento de extração foi realizado.

Figura 4 - Processo de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar com separação magnética associada ao banho ultrassônico.



Fonte: Autoria Própria

O teste foi realizado colocando, 42,5 mg do resíduo de café magnetizado em contato com 10,0 mL da solução padrão de Cd(II) 1,0 mg L⁻¹. A mistura foi submetida à agitação durante 15 minutos utilizando uma bomba de aquário e banho ultrassom, como mostrado na figura 4. Em seguida, foi realizada a separação do adsorvente empregando um ímã e o sobrenadante analisado por Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS). As análises foram realizadas em triplicata.

O processo de dessorção também foi avaliado e para isso o resíduo de café magnetizado contendo Cd(II) adsorvido foi colocado em contato com o 1 mL de eluente (HCl 0,5 mol L⁻¹) e agitados utilizando a bomba de aquário e ultrassom como mostrado na figura 3. Em seguida, a separação do adsorvente foi feita empregando um ímã. Os experimentos foram feitos em triplicata e o eluato (eluente + analito) levado para análise no FAAS.

Além disto, foram avaliados a cinética e a isoterma de adsorção para verificar se haveria alguma mudança no processo e mecanismo de adsorção após a associação do ultrassom ao método.

4.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO

4.6.1 Seletividade

O teste de seletividade possibilita avaliar o desempenho de adsorção do resíduo de café magnetizado pelo analito na presença de interferentes. Esses interferentes podem preencher os sítios ativos disponíveis no adsorvente afetando a adsorção do analito.

Portanto, para avaliar a seletividade, foi preparada uma solução de Cd(II) 1,0 mgL⁻¹ e soluções binárias contendo o Cd(II) 1,0 mgL⁻¹ (analito) juntamente com quantidades conhecidas do íon metálico interferente (Pb(II), Fe(II), Co(II), Zn(II) e Cr(II)). As proporções avaliadas foram 1:1 e 1:0,5 (Analito:Interferente) e aplicadas ao método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar, utilizando as condições otimizadas (pH 7, tempo de adsorção 15 min, massa de adsorvente 42,5 mg, 1 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ como eluente, tempo de dessorção de 8 min) associada ao ultrassom.

Na Tabela 5 está descrito a concentração de cada íon metálico interferente utilizada em cada experimento.

Tabela 5 - Concentração de Cd(II) em relação à concentração dos interferentes.

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

Fonte: Autoria Própria

4.6.2 Estabilidade

O estudo da estabilidade foi realizado utilizando apenas uma massa de 42,5 mgL⁻¹ de resíduo de café magnetizado. Foram feitas 15 consecutivas extrações (Adsorção e Dessorção) de Cd(II) 1,0 mgL⁻¹ utilizando a mesma porção de adsorvente. Esse experimento foi realizado no sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associado ao ultrassom, utilizando os parâmetros já otimizados: pH 7, 1,0 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, tempo de adsorção de 15 min e tempo de dessorção de 8 min. Após o fim de cada ciclo de extração (Adsorção e Dessorção) o eluato foi coletado e analisado no FAAS.

4.6.3 Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e fator de pré-concentração (FPC)

Os principais parâmetros analíticos, ou também chamados de figuras de mérito, avaliados durante o desenvolvimento da validação para garantir a qualidade analítica do método são a faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC}) e eficiência de concentração (EC).

A faixa linear de trabalho foi determinada através da análise de soluções preparadas a partir de uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹ Cd(II). O intervalo estudado foi de 0,01 – 2000 µg L⁻¹ Cd(II). Outro parâmetro que pode ser determinado a partir da curva analítica que foi submetida ao procedimento de pré-concentração, feita para o estudo da faixa linear de trabalho é a sensibilidade, que é representada pelo valor do coeficiente angular. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

A precisão foi avaliada através de 15 consecutivas análises de soluções de Cd(II) na concentração de 500 µg L⁻¹, e obtida pelo cálculo do Desvio Padrão Relativo (D.P.R.) da curva de calibração com pré-concentração. As 15 consecutivas análises de soluções de Cd(II) na concentração de 500 µg L⁻¹ foram aplicadas ao sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associada ao ultrassom.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados através de 15 consecutivas análises do branco submetidas ao sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associada ao ultrassom e relacionados com a sensibilidade do método proposto.

O FPC foi calculado relacionando os coeficientes angulares (sensibilidade) das curvas de calibração com e sem etapas de pré-concentração, conforme mostra a equação 2 (SÁ et al., 2019).

$$FPC = \frac{\text{sensibilidade da curva com pré-concentração}}{\text{sensibilidade da curva sem pré-concentração}} \quad [2]$$

4.6.4 Precisão

A precisão pode ser expressa através da repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. Neste caso, a precisão foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária.

A repetibilidade foi feita realizando 9 extrações de Cd(II) 1,0 mg L⁻¹ (Adsorção e Dessorção) no mesmo dia, em horários distintos (manhã, tarde e noite), utilizando o sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associada ao ultrassom.

Para avaliar a precisão intermediária, foi realizada as extrações de Cd(II) 1,0 mg L⁻¹ (Adsorção e Dessorção) no sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associada ao ultrassom, em 3 dias diferentes e consecutivos com as condições otimizadas (ANVISA, 2021).

4.6.5 Exatidão

Foram realizados testes de recuperação para avaliar a exatidão do método. Neste caso, o método de adição de padrão (Cd (II)) foi aplicado em 4 diferentes amostras de água.

Portanto, curvas de calibração foram preparadas para cada amostra, e cada curva submetida ao sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar e ultrassom nas condições já otimizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material adsorvente

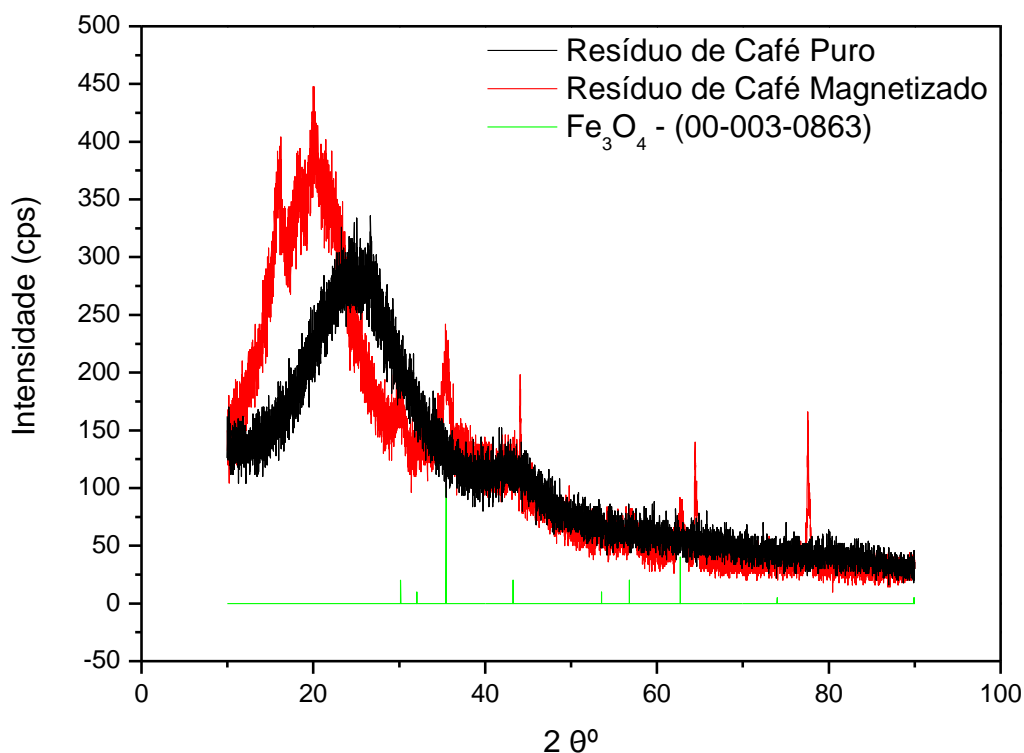
Após a magnetização do resíduo de café foi realizada a caracterização utilizando a técnica de DRX, com a finalidade de avaliar se houve mudança na estrutura do adsorvente após a funcionalização magnética. A difração de raios X (DRX) é uma técnica rápida, simples e que possuiu confiabilidade dos resultados, e é utilizada na determinação de fases presentes em materiais, consistindo em incidir um feixe de raios

X em um material, onde os átomos presentes irão interagir com o feixe de raios X, originando o fenômeno de difração (ALBERS, et al., 2002).

Na Figura 5 é possível observar o difratograma do resíduo de café antes e após o procedimento de magnetização. O pó de café é composto por celulose, hemicelulose, óleos, proteínas, entre outros, e diante disso, é possível notar que este material apresenta formas amorfas, com a presença de sinais mal resolvidos. Um pico largo em torno de 20° está provavelmente associado a difração de componentes proteicos que apresenta um padrão mais amorfo (MALTA et al., 2003; FIFIELD et al., 2000).

No difratograma do resíduo de café magnetizado, é possível observar a presença de picos de difração característicos de Fe_3O_4 (Magnetita), indicando que ocorreu a impregnação da magnetita nas formas amorfas do pó de café. Com isso, através da ficha cristalográfica 00-003-0863 foi possível confirmar a presença da magnetita impregnada no adsorvente, conferindo a característica magnética ao material.

Figura 5 - Difratograma de raios- X do café puro e do café magnetizado.



Fonte: Autoria Própria

A análise no EDX teve por finalidade a identificação dos elementos presentes no resíduo de café antes e após o procedimento de magnetização. Na Tabela 6 é possível observar os resultados obtidos da análise.

Tabela 6 - Teores dos elementos encontrados no resíduo de café puro e magnetizado.

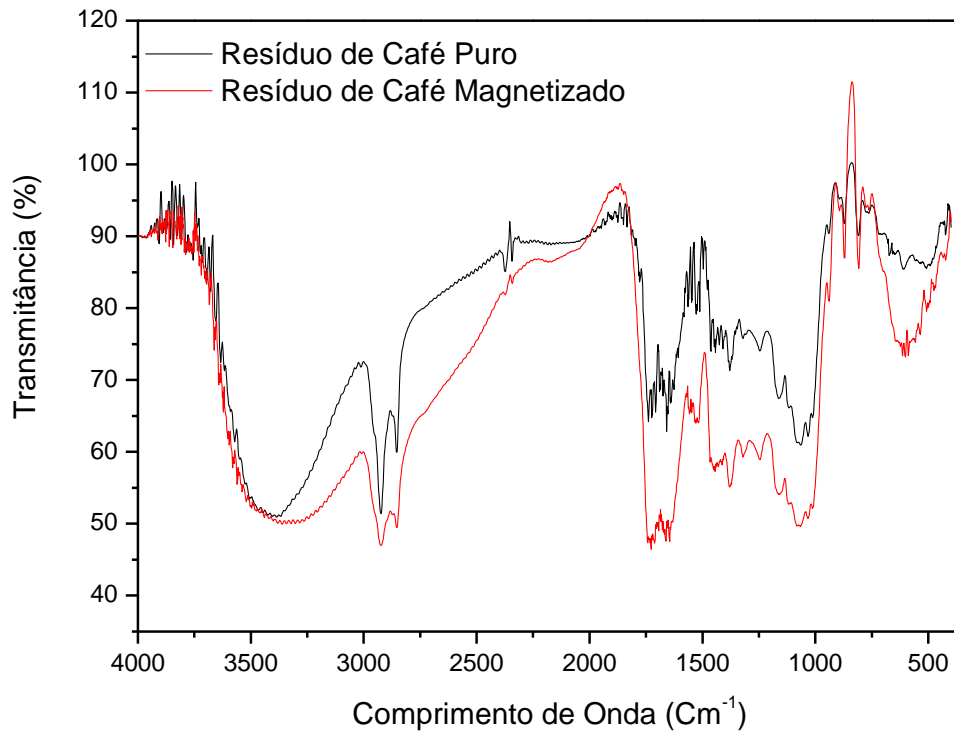
Elemento	Resíduos de Café Puro	Resíduo de Café Magnetizado
Fe	2,877%	93,021%
S	30,945%	2,895%
Ca	38,186%	1,434%
K	21,027%	1,101%
Zn	2,745%	0,393%
Cu	3,159%	0,284%
Mn	1,060%	0,231%

Fonte: Autoria Própria

Portanto, como esperado, quando o resíduo de café passa pelo processo de magnetização a porcentagem de ferro presente em sua composição aumenta, indicando assim que a impregnação do fluido em sua superfície ocorre, aumentando a presença de ferro de 2,877% para 93,021%.

A análise de absorção na região do infravermelho (IV) foi realizada com a finalidade de avaliar possíveis mudanças na estrutura do resíduo de café após a magnetização, através da identificação de grupos funcionais presentes. O espectro de infravermelho (Figura 6) do resíduo de café puro apresentou bandas característica de estiramento de O-H em torno de 3.400 e 3.000 cm^{-1} que pode ser atribuída a presença de água no material ou fenóis presentes na estrutura celulósica do resíduo de café. Estiramentos de vibrações simétricas e assimétricas de C-H na região de 2953 e 2830 são referentes a presença de carboidratos (BRIANDET et al., 1996). Estiramento de C-O referente à éteres aromáticos e os estiramentos da carbonila (C=O), característicos de lipídios, ésteres e ácidos carboxílicos, também são observados (MORAIS et al, 2007). Enquanto a banda entre 1180 a 1280 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento de ligações C-N, presentes em traços de cafeína, teofilina, teobromina, dentre outros (MUNIZ et al, 2020).

Figura 6 - Espectro de IV do resíduo de café puro e resíduo de café magnetizado.



Fonte: Aatoria Própria

Comparando o espectro de infravermelho do resíduo de café magnetizado com o espectro do resíduo de café puro, a principal alteração pode ser observada nas bandas em torno de 660 e 415 cm^{-1} , que podem ser associadas à vibração da ligação de Fe–O da magnetita (MAITY et al., 2007).

A fluuabilidade estudada avalia o comportamento do material adsorvente em condições estáticas, a fim de conhecer o melhor as características do material adsorvente. Na Figura 7 é possível observar os resultados obtidos nos estudos de fluuabilidade, onde, o resíduo de café magnetizado apresentou uma fluuabilidade de aproximadamente 100% em sistema estático.

Figura 7 - Avaliação da fluuabilidade do resíduo de café magnetizado.



Fonte: Autoria Própria

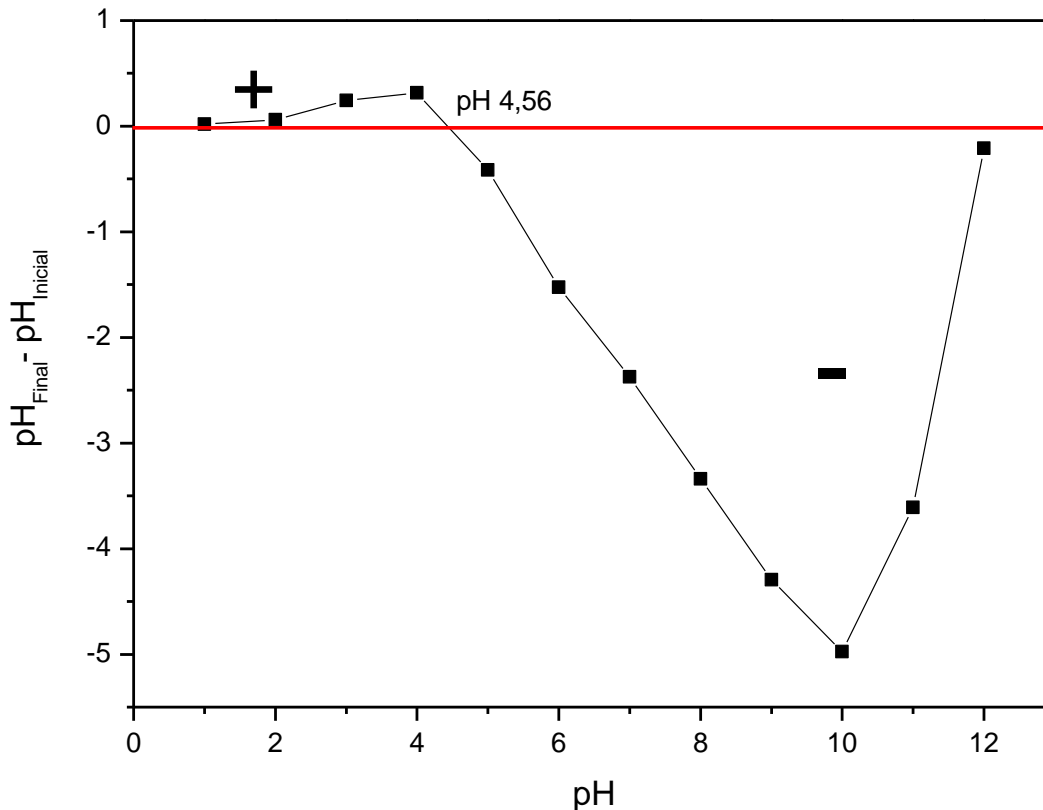
Esta boa fluabilidade pode estar associada à presença de lipídios que se concentram na superfície do adsorvente formando uma camada protetora (KARMEE, 2018). No entanto, para este trabalho o adsorvente apresentar alta fluabilidade em sistema estático, não afeta na extração de Cd(II) aplicadas ao sistema de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar, pois o procedimento na qual esse adsorvente será aplicado é bastante dinâmico, no qual se utiliza a inserção de ar para promover o contato do adsorvente com o analito em solução.

Posteriormente, a fim de entender como pH afeta o mecanismo de extração foi necessário determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente (WANG et al., 2008). As cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser preferencialmente opostas para que a interação eletrostática entre ambos aconteça. Neste sentido, se as cargas do adsorvato e do adsorvente forem iguais, o processo de adsorção é prejudicado, devido a repulsão eletrostática (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

Portanto, a adsorção de cátions é favorecida à medida que o pH se torna maior que o pH_{PZC} do material adsorvente, enquanto a adsorção de ânions é favorecida à medida que o pH caminha para valores menores que o pH_{PCZ} (WANG et al., 2008).

Assim, a fim de conhecer o comportamento superficial das cargas do material adsorvente, a figura 8 mostra os resultados obtidos no estudo de pH_{PCZ} .

Figura 8 - Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do resíduo de café magnetizado.



Fonte: Autoria Própria

É possível verificar que o pH_{PCZ} do resíduo de café magnetizado encontra-se em 4,56. Sendo assim, a carga superficial do resíduo de café magnetizado é nula e conseqüentemente, em valores de pH menores que este, a carga superficial do resíduo de café magnetizado está predominantemente positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} a carga superficial do adsorvente está predominantemente negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO, 2014).

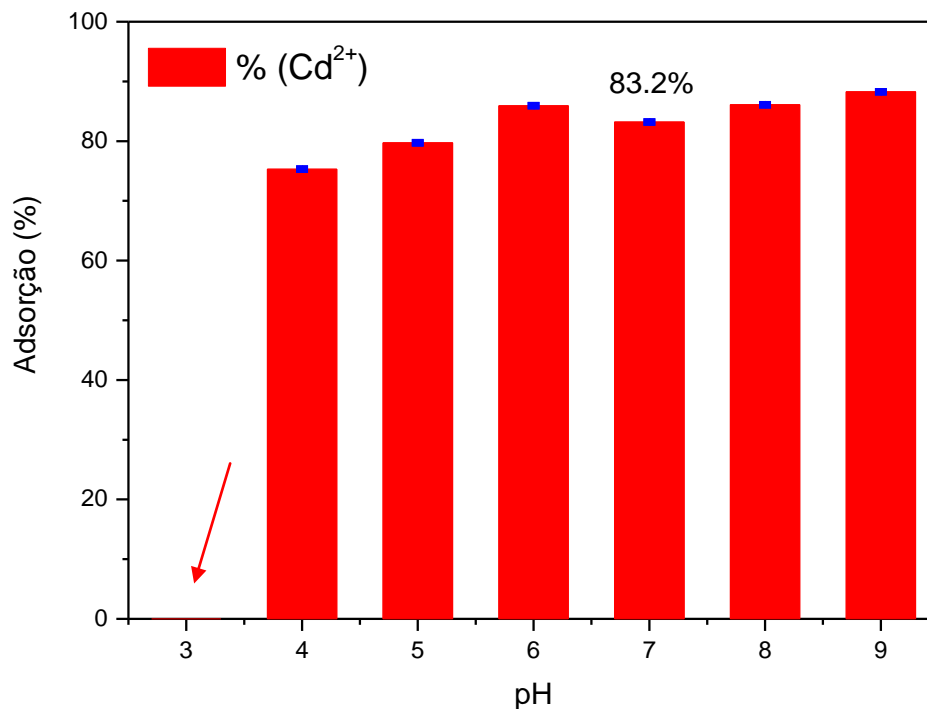
5.2 Avaliação do efeito do pH na extração de Cd^{2+}

O pH é um parâmetro importante a ser avaliado no processo de extração de espécies metálicas, porque determina o grau de distribuição das espécies presentes em solução. Portanto, um processo de extração eficaz depende das cargas da superfície do adsorvente e da forma iônica do metal em solução (APPEL et al., 2003).

Os resultados obtidos na avaliação do potencial de extração de Cd(II) (Figura 9) demonstra que melhores resultados foram obtidos em valores de pH 6 a 9, sem diferença significativa na porcentagem de adsorção. Através do pH_{PCZ} do resíduo de

café magnetizado foi possível identificar que nessa faixa de pH, a carga superficial do adsorvente se encontra predominantemente negativa, adsorvendo principalmente cátions.

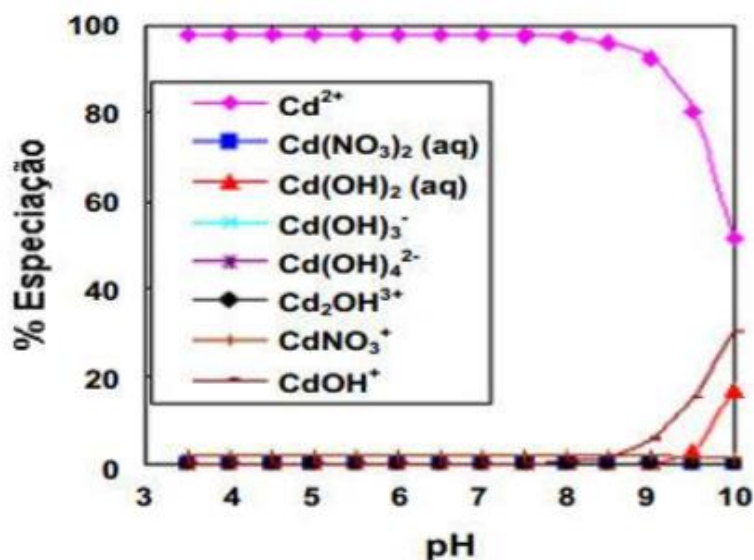
Figura 9 - Avaliação do potencial de extração de Cd^{2+} pelo resíduo de café magnetizado em função da variação do pH.



Fonte: Autoria Própria

Nesse sentido, através da análise do gráfico de distribuição de espécies de cádmio (Figura 10), percebe-se que em valores de pH entre 6-9 o íon se encontra predominantemente na sua forma catiônica (Cd^{2+}), interagindo assim com a carga superficial do resíduo de café magnetizado, favorecendo a adsorção.

Figura 10 - Gráfico da distribuição das espécies de Cádmiu em função do pH.



Fonte: citado por SOARES, 2017.

Além disso, a presença de óxidos de ferro na superfície do adsorvente provenientes da magnetização com fluido ferromagnético provoca um aumento nas cargas negativas, o que poderia explicar a alta porcentagem de adsorção de Cd^{2+} em pH 4 (Garcia-Miragaya & Page, 1978), mesmo sendo o pH_{PCZ} 4,56.

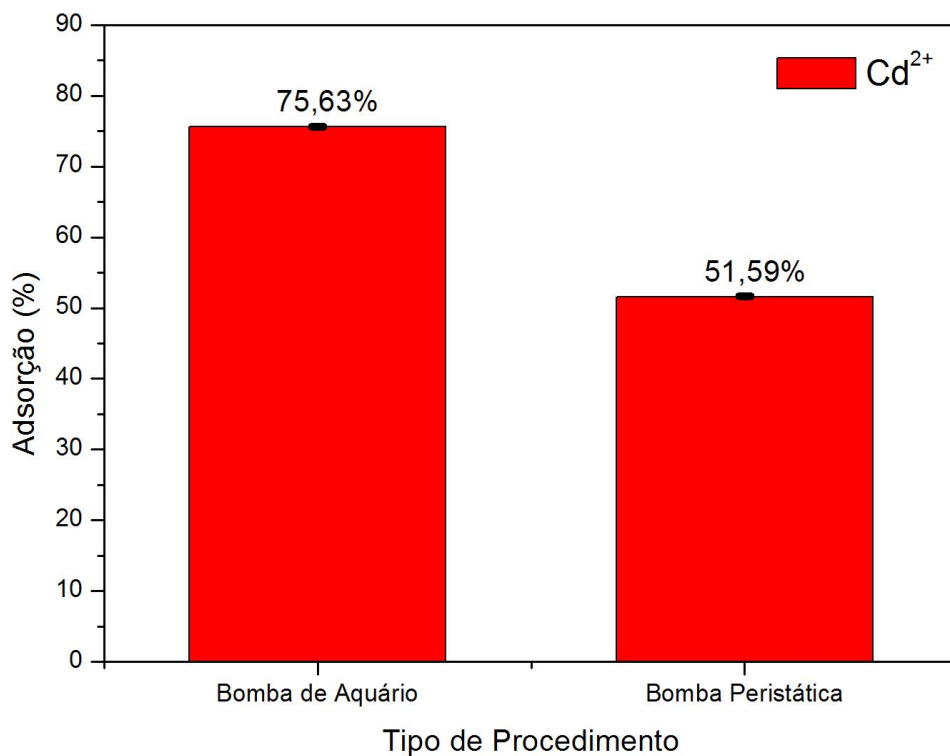
Sendo assim, o pH 7 foi adotado para os demais ensaios por ser um pH neutro e de fácil ajuste, com 83,2% de adsorção.

5.3 Avaliação do Tipo de Procedimento de inserção de ar no sistema de extração dispersiva assistida por Ar

No desenvolvimento de um método, diversos fatores podem influenciar na resposta desejada. Como o propósito é desenvolver uma metodologia de microextração em fase sólida dispersiva assistida por agitação com ar, foi realizada a avaliação do potencial de extração de Cd^{2+} usando diferentes procedimentos de inserção por ar no sistema.

Pode-se notar (Figura 11) que a inserção de ar com a bomba de aquário comercial apresentou uma melhor porcentagem de adsorção do que as obtidas quando a agitação é realizada por bomba de aquário.

Figura 11 - Avaliação do potencial de adsorção do café magnetizado em pH 7 utilizando diferentes procedimentos de agitação.



Fonte: Autoria Própria

Durante a realização do experimento foi observado que a agitação com a bomba de aquário comercial permitia que o resíduo de café magnetizado tivesse melhor contato com toda a solução, conseqüentemente um maior contato do adsorvente com o analito, favorecendo a adsorção.

Portanto, a bomba de aquário comercial foi adotada como procedimento de agitação para a metodologia de microextração dispersiva desenvolvida (Figura 12). Além de ser um método de dispersão alternativo, mais barato e por permitir realizar a dispersão de até duas amostras simultaneamente.

Figura 12 - Microextração em Fase Sólida Dispersiva Assistida por Ar utilizando a Bomba de Aquário.



Fonte: Autorial Própria

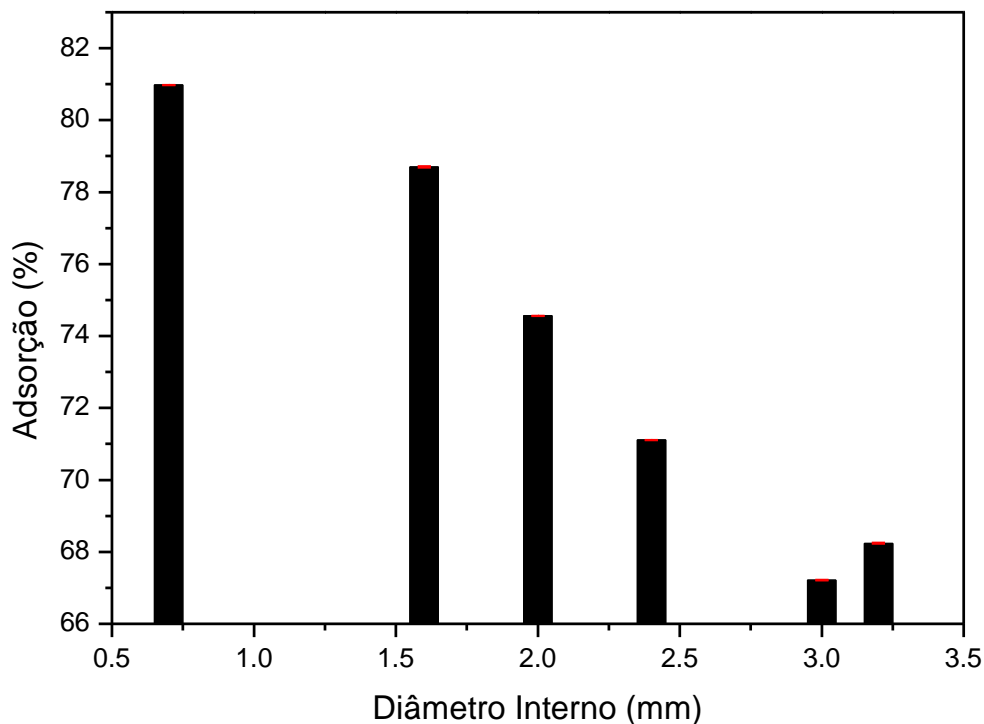
5.4 Avaliação da influência da vazão de ar no sistema de extração

A vazão de ar da bomba de aquário comercial (Air-Pump - modelo SC-7500) foi realizada por meio da alteração do diâmetro interno da mangueira de silicone que está conectada.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13, onde observa-se que a mangueira como menor diâmetro promoveu uma maior porcentagem de adsorção, indicando que o contato entre o adsorvente e o analito é favorecido nessa condição, permitindo uma boa transferência de massa, que é a capacidade de concentrar no adsorvente determinadas substâncias, possibilitando a extração desses componentes (NASCIMENTO, 2014), que neste caso é o Cd^{2+} . Além disso, a mangueira de silicone com um menor diâmetro interno provoca a formação de bolhas menores que facilita o processo de dispersão. Como o material adsorvente apresenta uma boa fluotabilidade o uso de mangueiras com maior diâmetro interno provoca a formação de bolhas maiores

ocasionando uma dispersão muito brusca o que faz com que o adsorvente suba pelas paredes do tubo falcon afetando o contato do adsorvente com a solução contendo o analito.

Figura 13 - Teste de vazão de ar da bomba de aquário alterando o diâmetro interno da mangueira.



Fonte: Autoria Própria

Portanto, a mangueira com diâmetro interno de 0,7 mm foi adotada para dar continuidade aos posteriores estudos, sendo que este diâmetro interno resulta em uma vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

5.5 Cinética de adsorção

A avaliação cinética do procedimento de extração foi feita com base nos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

A expressão do modelo cinético de Pseudo-primeira Ordem determina a velocidade de adsorção. Este modelo é representado pela equação 3 que foi formulada por Lagergren em 1898.

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t , obtida através da equação 4:

$$q_t = (C_I - C_F) V / m \quad (4)$$

q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t é o tempo (min);

C_I é a concentração inicial (mg L^{-1});

C_F é a concentração final (mg L^{-1});

V é o volume da amostra (mL);

m é a massa do adsorvente (mg);

Este modelo está baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. Portanto, a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (OLIVEIRA et al., 2018).

O modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem está baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. Ao contrário do modelo de Pseudo-primeira Ordem, o modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem prevê o comportamento cinético no decorrer de todo o processo de adsorção. Este modelo trata o processo de adsorção como sendo de natureza química (Quimissorção) (EZZEDDINE et al., 2016).

A equação deste modelo é dada pela equação 5:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / 1 + q_e k_2 t \quad (5)$$

q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min^{-1});

t é o tempo (min);

A taxa inicial de adsorção (h_0) para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser calculada através da Equação 6:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

O modelo cinético de Avrami considera o mecanismo de adsorção como sendo uma cinética de ordens múltiplas, ou seja, ao invés de seguir uma única ordem cinética de número inteiro, o mecanismo de adsorção pode seguir várias ordens cinéticas que mudam durante o contato do adsorvato com o adsorvente. Essa variação depende da

concentração inicial e o tempo de adsorção (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al., 2017). Este modelo é dado pela equação 7:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{AV} t})^{n_{AV}} \quad (7)$$

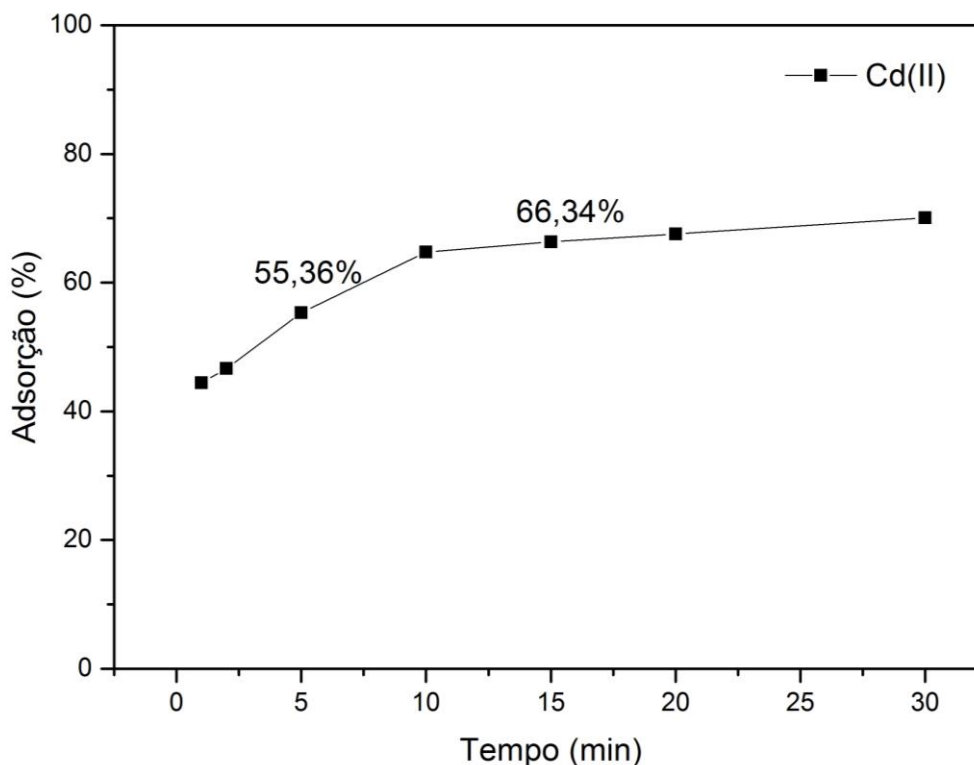
q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

k_{AV} constante cinética de Avrami (min^{-1});

n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

Os resultados apresentados na figura 14 mostram que o processo de adsorção do íon Cd(II) foi rápido, alcançando o equilíbrio após 15 min. Este equilíbrio acontece devido ao preenchimento gradual dos sítios ativos do adsorvente, pois, à medida que os sítios ativos são preenchidos, os locais propícios para adsorção se reduzem e consequentemente a velocidade de adsorção diminui até o equilíbrio, pois a adsorção passa a ocorrer nos sítios mais internos e o íon metálico excedente fica na solução (SCHWANTES et al., 2018).

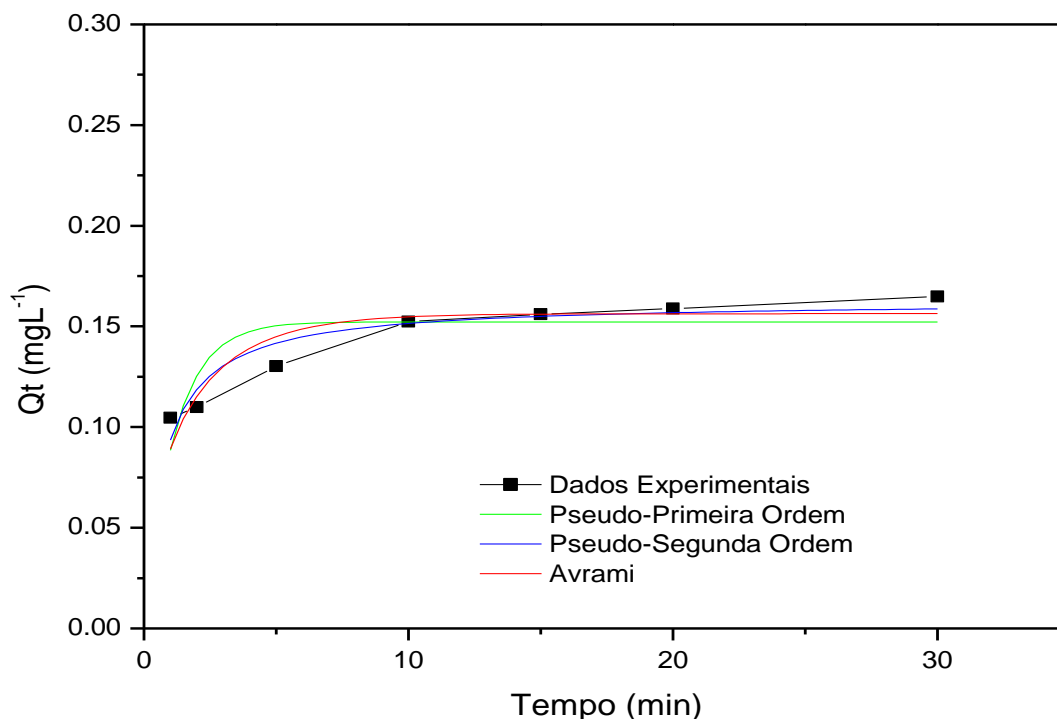
Figura 14 - Influência do tempo de contato na remoção Cd(II).



Fonte: Autoria Própria

A figura 15 apresenta os dados experimentais aplicados aos modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem e Avrami, através do método não linear.

Figura 15 - Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de Cd(II).



Fonte: Autoria Própria

Os resultados cinéticos mostram que os pontos experimentais se ajustam melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois este, apresenta coeficiente de determinação (R^2) de 0,89615 que para curvas não-lineares são consideradas um bom ajuste (OLIVEIRA, 2019; TAN, K.L.; HAMEED, B.H, 2017).

O Chi-square (X^2) é um parâmetro importante a ser observado, pois através dele é possível determinar se os dados experimentais se ajustam melhor aos modelos, ou seja, ele avalia a diferença entre a quantidade de analito adsorvido experimentalmente com a quantidade prevista pelos modelos. O valor de X^2 obtido foi de 8×10^{-5} que sugere que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta baixo erro na descrição do fenômeno. Portanto, menor valor de X^2 , indica menor erro, no qual, o valor de q_e experimental se aproxima mais do valor de q_e calculado (DA SILVA et al., 2018). Os parâmetros cinéticos para os modelos estudados estão listados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd(II) utilizando o resíduo de café magnetizado como adsorvente.

Pseudo-primeira Ordem				
k_1 (min ⁻¹) ± DP	q_e (mg g ⁻¹) ± DP	R^2	X^2	
0,86946 ± 0,2005	0,15227 ± 0,00685	0,69053	2,3x10 ⁻⁴	
Pseudo-segunda Ordem				
k_2 (min ⁻¹) ± DP	q_e (mg g ⁻¹) ± DP	R^2	X^2	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
8,3334 ± 1,96544	0,16259 ± 0,00517	0,89615	8x10 ⁻⁵	0,2203
Avrami				
k_{AV} (min ⁻¹) ± DP	q_e (mg g ⁻¹) ± DP	R^2	X^2	n_{AV}
0,39305 ± 0,08813	0,15632 ± 0,00542	0,84286	1,1x10 ⁻⁴	0,5 ± 0
DP = Desvio Padrão				

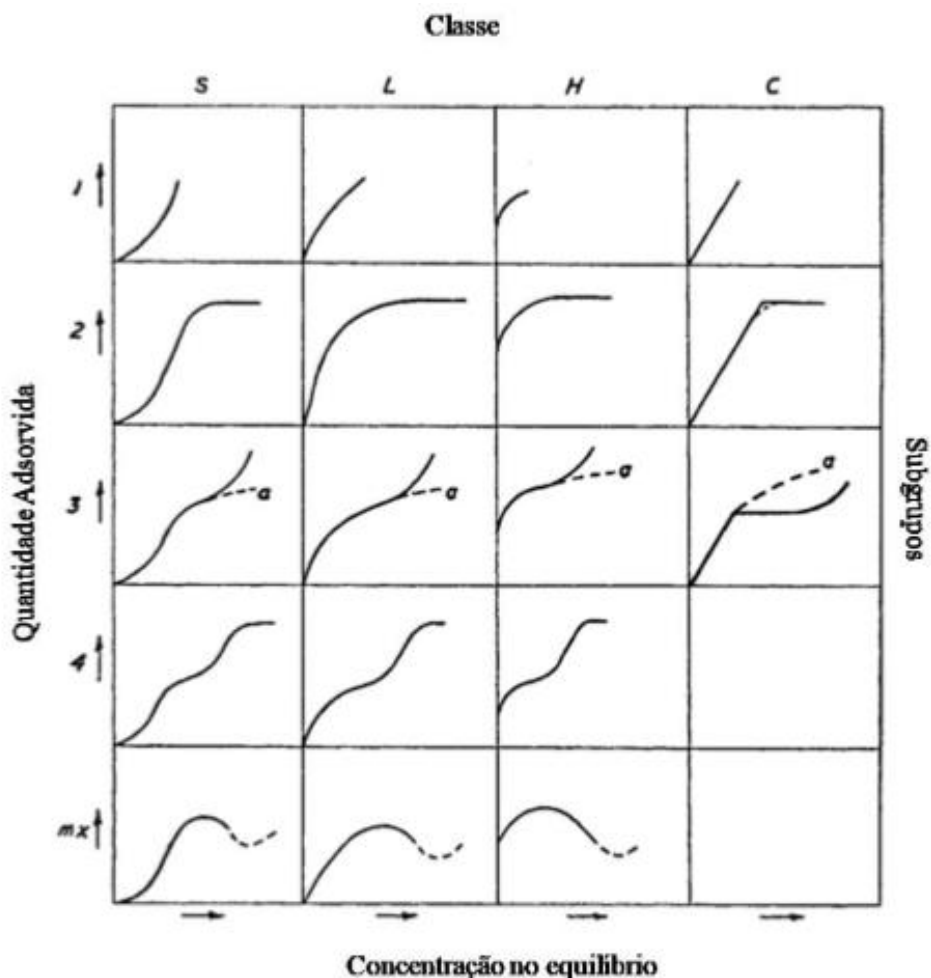
Fonte: Autoria Própria

Isso significa que o processo de adsorção do íon Cd(II) é possivelmente controlado majoritariamente por quimiossorção, fundamentada no envolvimento das forças de valência ou troca de elétrons entre o íon metálico e adsorvente.

5.6 Isoterma de Adsorção

O mecanismo do processo e o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o analito é determinado através do formato da curva da isoterma. As isotermas são divididas em quatro classes (Spherical; Langmuir; High affinity; Constant partition) e subgrupos (Figura 16), no qual, as quatro classes descrevem a natureza inicial da curva e os subgrupos a configuração final da curva (GILES et al., 1960).

Figura 16 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de GILES et al., 1960.

- **Isotermas S (Spherical):** Aparecem quando ocorre competição dos sítios ativos do adsorvente pelas moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas. Nesse tipo de isoterma, a adsorção inicial é baixa e conforme as moléculas vão interagindo com os sítios ativos do adsorvente a adsorção aumenta.
- **Isotermas L (Langmuir):** A disponibilidade dos sítios ativos diminui quando a concentração da solução aumenta, ou seja, os sítios ativos vagos se tornam mais difíceis de preencher.
- **Isotermas H (High affinity):** É um tipo especial de curva L, no entanto, só ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.
- **Isotermas C (Constant partition):** Indicam a partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente (ALVES, 2010).

Alguns modelos matemáticos como Freundlich, Temkin, Redlich Peterson e Sips que relacionam a quantidade de analito adsorvido com a concentração do adsorvato são utilizados no estudo das isotermas de adsorção (RODRIGUES et al, 2014).

Portanto, a isoterma de adsorção do procedimento de extração do presente trabalho foi feita com base nos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips para melhor compreensão do mecanismo/comportamento do processo de adsorção.

O modelo de isoterma de Langmuir está baseada na teoria de que a adsorção é aplicada a superfícies homogêneas (uniforme), onde há a formação de uma monocamada (Quimissorção). A ideia desse modelo define que cada sítio ativo do adsorvente acomoda apenas uma unidade adsorvida e que a energia é distribuída igualmente para todos os sítios. Portanto, o modelo de isotermas de Langmuir descreve adsorções por quimissorção. Este modelo é representado pela equação 8 na forma não-linear que foi formulada por Langmuir em 1918 (MELANI, L. B et al 2021).

$$q_e = Q_{\text{máx}} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (8)$$

Onde q_e é a quantidade metal adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t (min);

$Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1});

C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1});

Além disto, o parâmetro fator de separação (RL) pode ser calculado para o modelo de Langmuir, por meio da equação 9.

$$RL = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (9)$$

Este parâmetro mostra que uma adsorção é favorável quando os valores de RL são acima de zero e abaixo de um. Uma adsorção favorável ocorre quando adsorvato prefere a fase sólida (Adsorvente) à líquida (SILVA, W. R, 2019).

O modelo de isoterma de Freundlich considera pontos opostos ao modelo de Langmuir. Este modelo fundamenta que a superfície do adsorvente apresenta uma característica de multicamadas heterogênea e que energia de adsorção diminui, conforme a superfície do adsorvente vai sendo preenchida pelo analito, o que a diferencia da equação de Langmuir. A isoterma de Freundlich descreve que o processo de adsorção acontece por fisissorção, já que as interações entre adsorvente e adsorvato são mais fracas (MARSAL et al., 2012).

A equação deste modelo é dada pela equação 10 não linearizada:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

q_e é a quantidade metal adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1});

K_F é a constante de da isoterma de Freundlich (L g^{-1});

C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg g^{-1});

$1/n$ é o fator de heterogeneidade, onde valores de n indica o desenvolvimento da isoterma. Uma adsorção favorável ocorre quando valores de n se encontram no intervalo de 1 e 10 (SOGUT; CALISKAN, 2017);

A isoterma de Sips é a associação da isoterma de Langmuir e Freundlich, isto significa, que o processo de adsorção é reduzido á isoterma de Freundlich em baixas concentrações do analito, no qual, a superfície do adsorvente apresenta uma característica de multicamadas heterogênea. E prevê um processo adsorção característico de isoterma de Langmuir quando o analito está em alta concentração com uma capacidade de adsorção em monocamada (TAVARES et al, 2020; OLIVEIRA et al, 2013). Este modelo é dado pela equação 11 não-linear:

$$q_e = q_{ms} K_S C_e^{n_S} / (1 + K_S C_e^{n_S}) \quad (11)$$

q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

K_S é constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1});

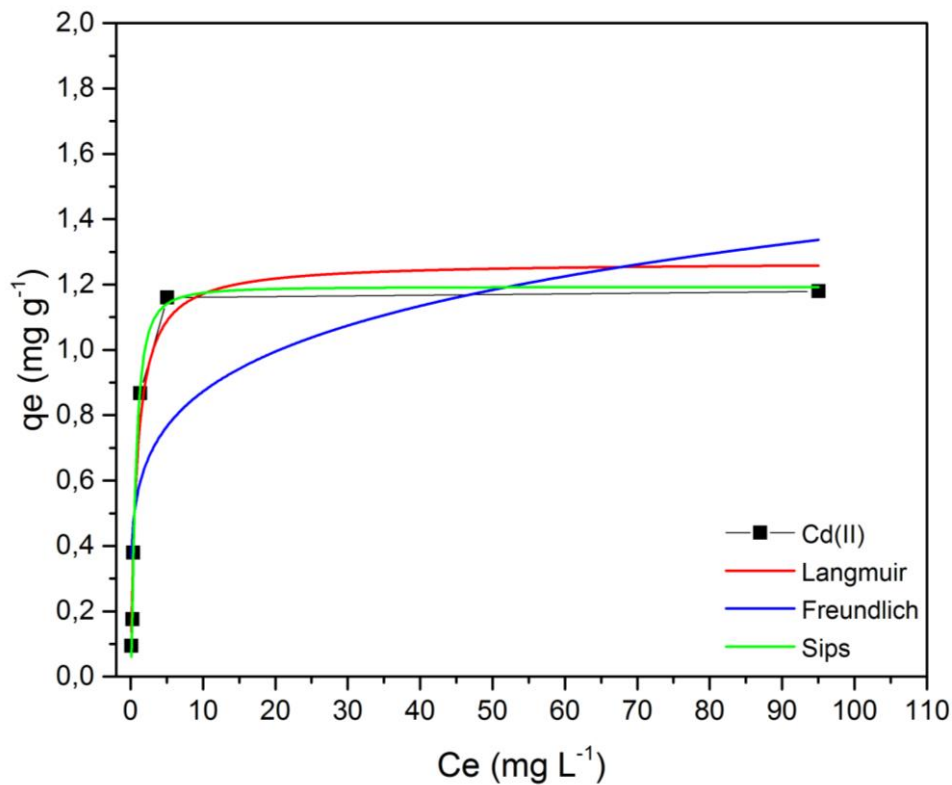
q_{ms} é a capacidade de adsorção máxima (L mg^{-1});

C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1});

n_S é o fator de heterogeneidade adimensional (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020), se esse parâmetro for igual a 1, a equação de Sips é reduzida a equação de Langmuir onde o processo de adsorção é uniforme. Se $n_S < 1$, o sistema é heterogêneo e se $n_S > 1$, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (OLIVEIRA., 2019).

Os dados experimentais aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips são mostrados na figura 17.

Figura 17 - Ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips não-lineares para a adsorção de Cd(II).



Fonte: Aatoria Própria

Analisando o ajuste das Isotermas, os resultados apontam que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Sips que apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99682$) no ajuste, e conseqüentemente um menor desvio em relação aos dados experimentais (X^2 de 0,00127), que sugere que o modelo apresenta baixo erro/diferença entre os dados preditos pelo modelo e os obtidos experimentalmente (DA SILVA et al., 2018). Os parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II) estão listados na tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II).

Langmuir				
$Q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$K_L (\text{L mg}^{-1}) \pm \text{DP}$	R_L	R^2	X^2
$1,26925 \pm 0,08101$	$1,19666 \pm 0,28857$	0,14	0,9701	0,00893
Freundlich				
$K_F (\text{L g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$1/n \pm \text{DP}$		R^2	X^2
$0,56388 \pm 0,14616$	$5,27606 \pm 2,08044$		0,66288	0,10067
Sips				
$q_{\text{ms}} (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$K_S (\text{L mg}^{-1}) \pm \text{DP}$	$n_S \pm \text{DP}$	R^2	X^2
$1,19319 \pm 0,02975$	$1,82409 \pm 0,28288$	$0,65137 \pm 0,058$	0,99682	0,00127
DP = Desvio Padrão				

Fonte: Autoria Própria

O valor de capacidade máxima de adsorção (q_{ms}) foi de $1,19319 \text{ mg g}^{-1}$, isto indica que o adsorvente apresenta um bom desempenho na adsorção de analito em baixa concentração. O que se torna favorável para este trabalho, visto que o objetivo é desenvolver um método para extração, no qual o analito, que neste caso é o Cd(II) está presente em concentrações traços na matriz de amostra aquosa. O parâmetro índice de heterogeneidade (n_S) foi $n_S < 1$, indica que a superfície do resíduo de café magnetizado é altamente heterogênea, no qual, o processo de adsorção é reduzido a isoterma de Freundlich em baixas concentrações do analito, e isoterma de Langmuir quando o analito está em alta concentração com uma capacidade de adsorção em monocamada (TAVARES et al, 2020). Comprovando a eficiência do resíduo de café magnetizado como adsorvente para adsorção de Cd(II) em matrizes aquosas.

5.7 Otimização das Condições de Extração

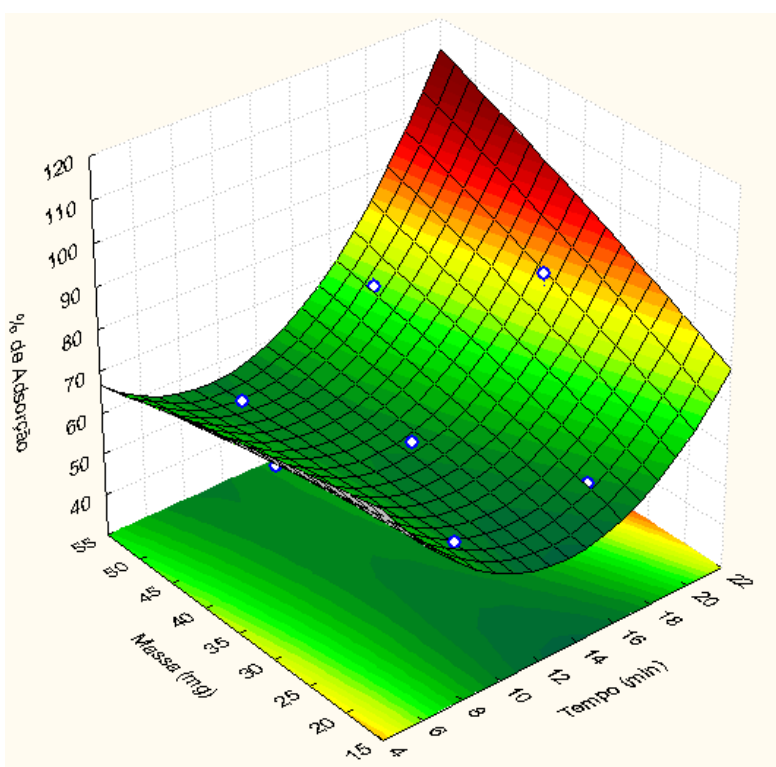
Diversas variáveis podem influenciar na magnitude e na qualidade do sistema estudado. Sendo assim, a otimização tem sido empregada com o intuito de se obter as condições para a realização de um método que, quando aplicadas, produzem a melhor resposta (NOVAES et al., 2017).

Portanto, a utilização de procedimentos multivariados para a otimização de métodos analíticos, apresenta grandes vantagens por serem mais econômicos em termos de reagentes e tempo, pois reduz do número de experimentos, além de permitir que mais de uma variável seja otimizada simultaneamente (NOVAES et al., 2017).

A otimização foi feita empregando um planejamento experimental tipo Doehlert por ser facilmente aplicada as variáveis experimentais, necessitando de poucos experimentos, além de permitir a construção de planejamentos sequenciais em direção a região que se espera encontrar a resposta máxima (NOVAES et al., 2017).

Portanto, através dos resultados experimentais obtidos da otimização das condições de extração de Cd(II) foi possível obter uma superfície de resposta como mostra a Figura 18.

Figura 18 - Superfície de resposta para otimização das condições de extração de Cd²⁺ por microextração em fase sólida dispersiva magnética assistida por ar.

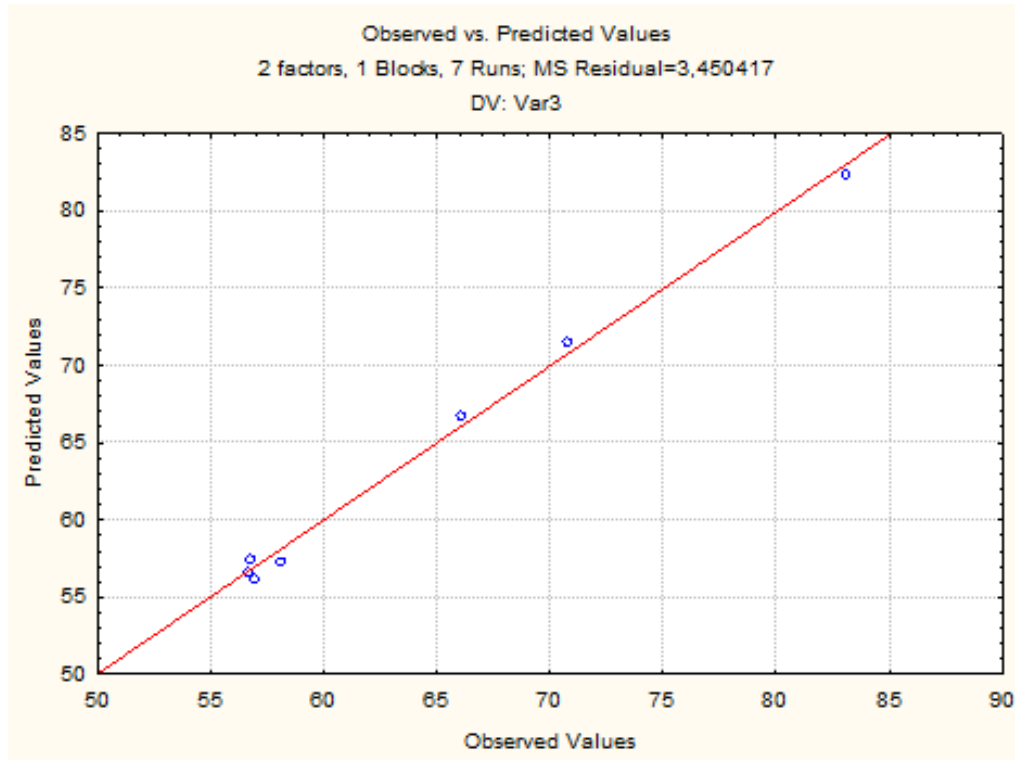


Fonte: Autoria Própria

Na análise de variância (ANOVA) foi possível observar que valores de R-sqr (0,99432), indicam que 99,43% dos dados experimentais são descritos pelo modelo obtido na superfície de resposta, e que não há falta de ajuste no modelo proposto, o que também pode ser visto por meio do baixo valor de MS Residual (3,450417).

Os valores observados versus valores preditos podem ser visualizados na Figura 19, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos caem próximos à linha reta (NOVAES et al., 2017).

Figura 19 - Gráfico de valores observados vs. valores preditos para otimização das condições de extração de Cd^{2+} .



Fonte: Autoria Própria

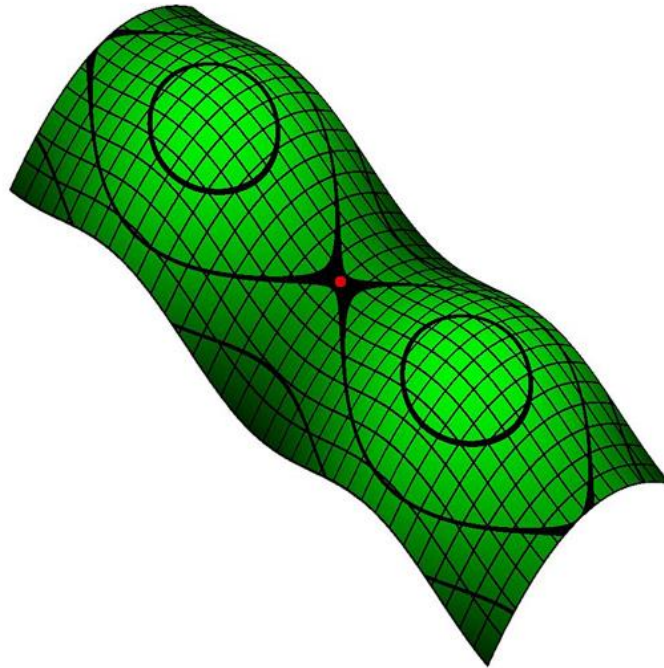
A superfície obtida pode ser descrita matematicamente através da seguinte equação quadrática:

$$\text{ABS} = 126,690 - 10,92(\text{Tempo de adsorção}) + 0,365(\text{Tempo de Adsorção}^2) - 0,573(\text{Massa de Adsorvente}) - 0,002(\text{Massa de Adsorvente}^2) + 0,072(\text{Tempo de Adsorção})(\text{Massa de Adsorvente})$$

Como o intuito é localizar a região de ótimo ou o ponto crítico das variáveis estudadas, o critério de Lagrange foi aplicado à equação quadrática, tendo como solução um ponto de sela.

Um ponto de sela é o ponto sobre uma superfície no qual a declividade é nula, mas não se trata de um extremo local (máximo ou mínimo). É o ponto sobre uma superfície na qual a elevação é máxima numa direção e mínima noutra direção (por exemplo, na direção perpendicular). O nome vem da semelhança com uma sela de montaria (HALE, 1969). A figura 20 exemplifica uma região de sela em uma superfície de resposta.

Figura 20 - Ponto de sela entre dois máximos topográficos (ponto vermelho).

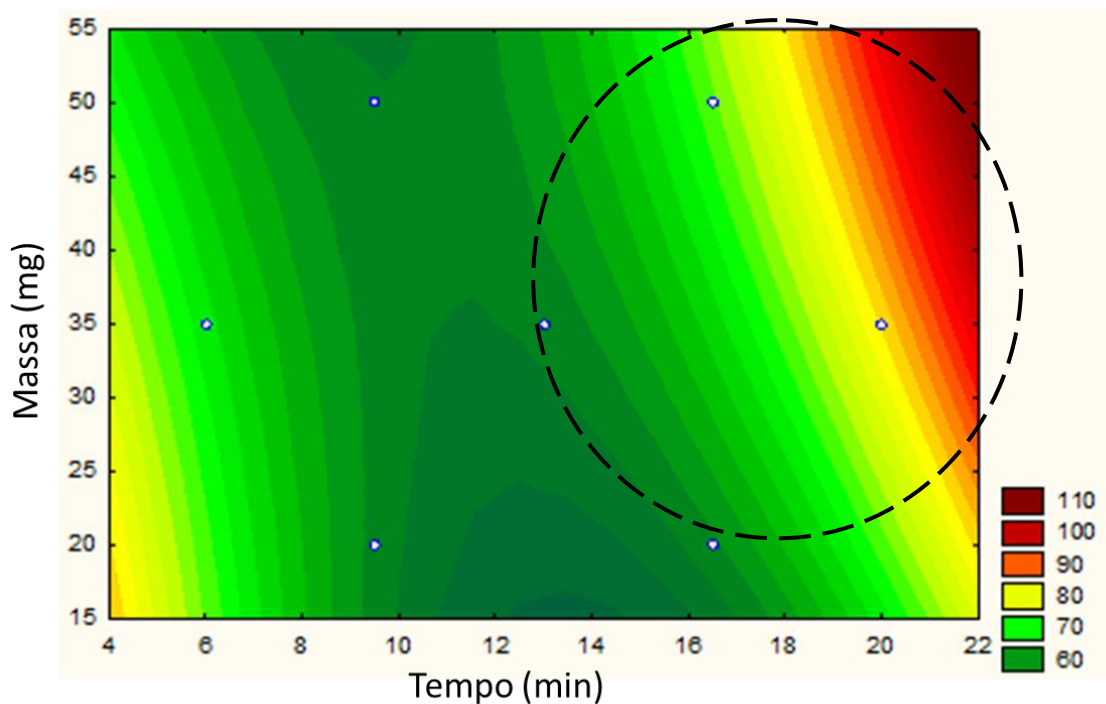


Fonte:

https://pt.wikipedia.org/wiki/Ponto_de_sela#/media/Ficheiro:Saddle_pt.jpg (acessado em 11/06/2020, 17:40 hrs)

Obviamente que um ponto de sela não é máximo nem mínimo. Portanto, uma vez que objetivo da otimização do processo é maximizar ou minimizar, deve-se fazer uma análise da superfície de resposta mais acurado para atingir esse objetivo. Assim, o gráfico de curvas de nível foi avaliado (Figura 21), observando-se que a região onde provavelmente se encontram os valores de máximo se encontra no uso de valores de tempos de agitação altos e massas altas.

Figura 21 - Gráfico de curvas de nível para otimização das condições de extração de Cd(II).



Fonte: Autoria Própria

Para encontrar o valor ótimo de tempo de adsorção e massa de adsorvente a região de máximo rendimento foi estudada através da construção de uma nova matriz Doehlert, descrita na tabela 9.

Tabela 9 - Matriz Doehlert para duas variáveis com os valores codificados e decodificados da região de máximo rendimento estudada.

Tempo de adsorção (min)	Massa de Adsorvente (mg)	Adsorção (%)
12 (0)	42,5 (0)	~100
16 (1)	42,5 (0)	~100
14 (0,5)	60 (0,866)	~100
8 (-1)	42,5 (0)	~100
10 (-0,5)	25 (-0,866)	~100
14 (0,5)	25 (-0,866)	~100
10 (-0,5)	60 (0,866)	~100

Fonte: Autoria Própria

Todos os valores estudados apresentaram aproximadamente 100% de adsorção, indicando que qualquer valor poderia ser escolhido. Neste sentido, respeitando os contornos observados no gráfico de curvas de nível, foi adotado o tempo de adsorção de 16 minutos e massa de adsorvente de 42,5 mg.

5.8 Otimização das condições de dessorção

Para avaliação da dessorção, um planejamento fatorial 2^3 foi realizado, e a partir dos dados obtidos (tabela 10) foi construído um gráfico de Pareto, observado na Figura 22.

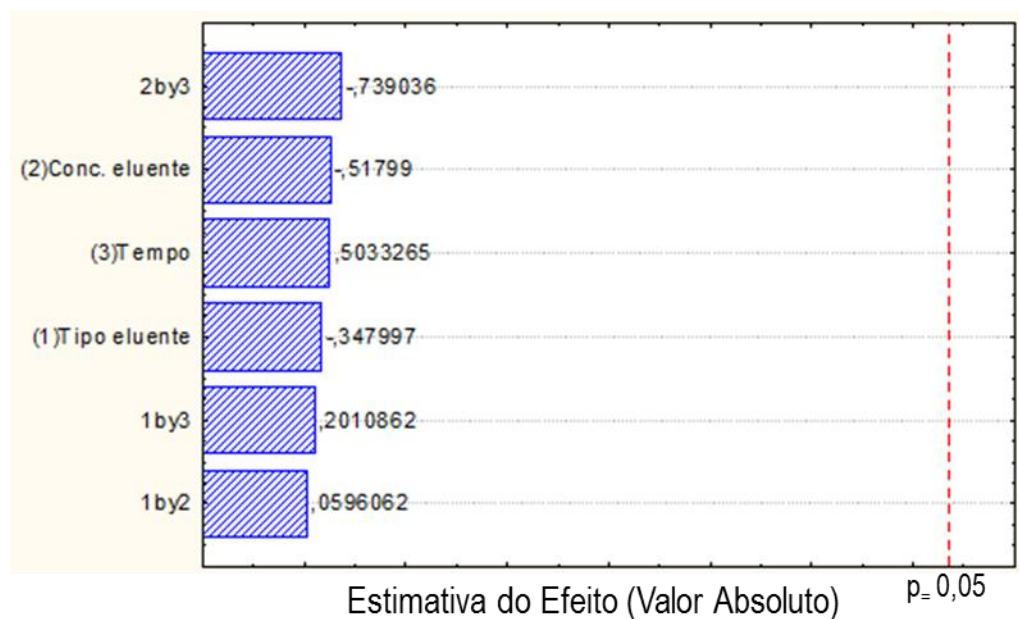
Tabela 10 - Planejamento fatorial 2^3 para a dessorção do íon Cd(II) e sinal analítico.

Exp	Tipo de Eluente	Concentração de Eluente (mol L ⁻¹)	Tempo de dessorção (min)	Sinal Analítico
1	(-) HCl	(-) 0,1	(-) 1,0	0,7776
2	(+) HNO ₃	(-) 0,1	(-) 1,0	0,4814
3	(-) HCl	(+) 1,0	(-) 1,0	0,6232
4	(+) HNO ₃	(+) 1,0	(-) 1,0	0,7172
5	(-) HCl	(-) 0,1	(+) 10	0,7852
6	(+) HNO ₃	(-) 0,1	(+) 10	0,9313
7	(-) HCl	(+) 1,0	(+) 10	0,7269
8	(+) HNO ₃	(+) 1,0	(+) 10	0,5267

Fonte: Autoria Própria

O gráfico foi construído utilizando o software Statistics® que apresenta as variáveis com um nível de confiança a 95%. Correlacionando os fatores tipo de eluente, concentração do eluente e tempo de dessorção, obtém-se informações, como o grau de relevância dos fatores estudados.

Figura 22 - Diagrama de Pareto para otimização das condições de dessorção de Cd(II).

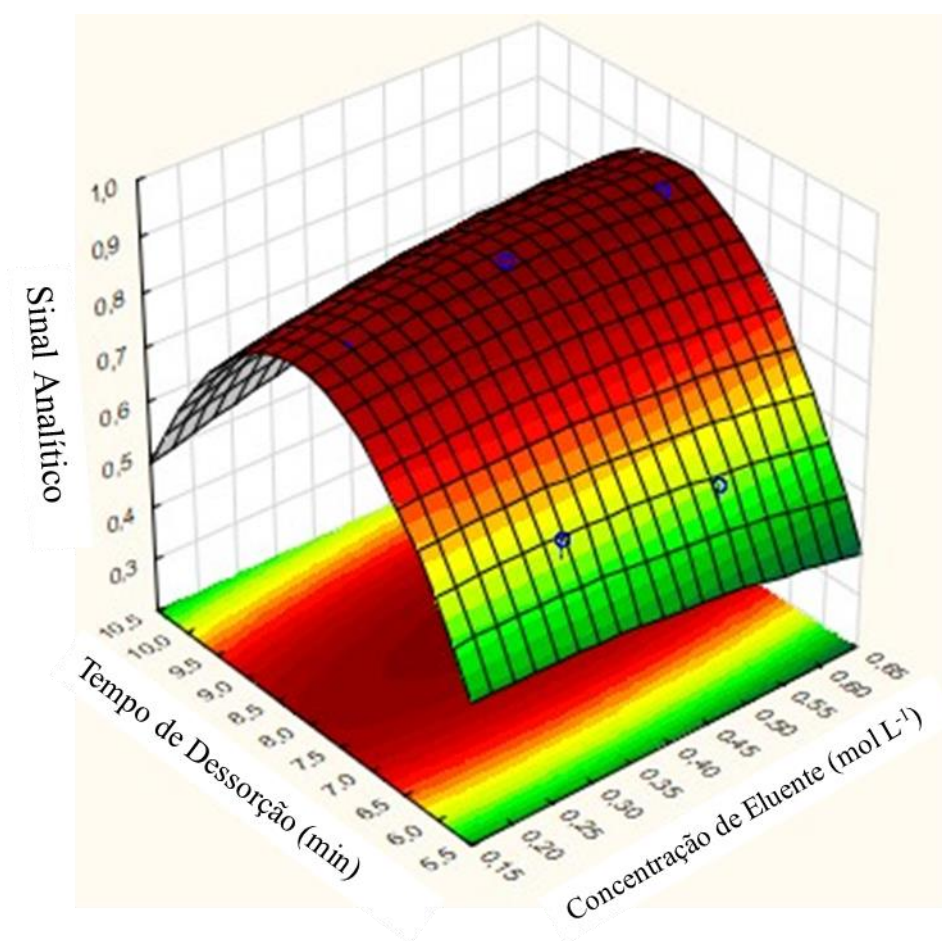


Fonte: Autoria Própria

Os fatores estudados não apresentaram uma resposta significativa, pois a faixa horizontal não ultrapassou a linha de 95% de confiança. Porém através do gráfico de pareto é possível verificar que o fator tipo de eluente, apresentou influência negativa, indicando que utilizar o HCl para eluição resulta em um aumento no sinal analítico.

As variáveis concentração do eluente e tempo de dessorção foram otimizadas utilizando um planejamento Doehlert e através dos resultados experimentais foi possível obter uma superfície de resposta como mostra a Figura 23.

Figura 23 - Superfície de resposta para otimização das condições de extração de Cd^{2+} por microextração em fase sólida dispersiva magnética assistida por ar.



Fonte: Autoria Própria

A superfície de resposta obtida pode ser descrita matematicamente pela seguinte equação quadrática:

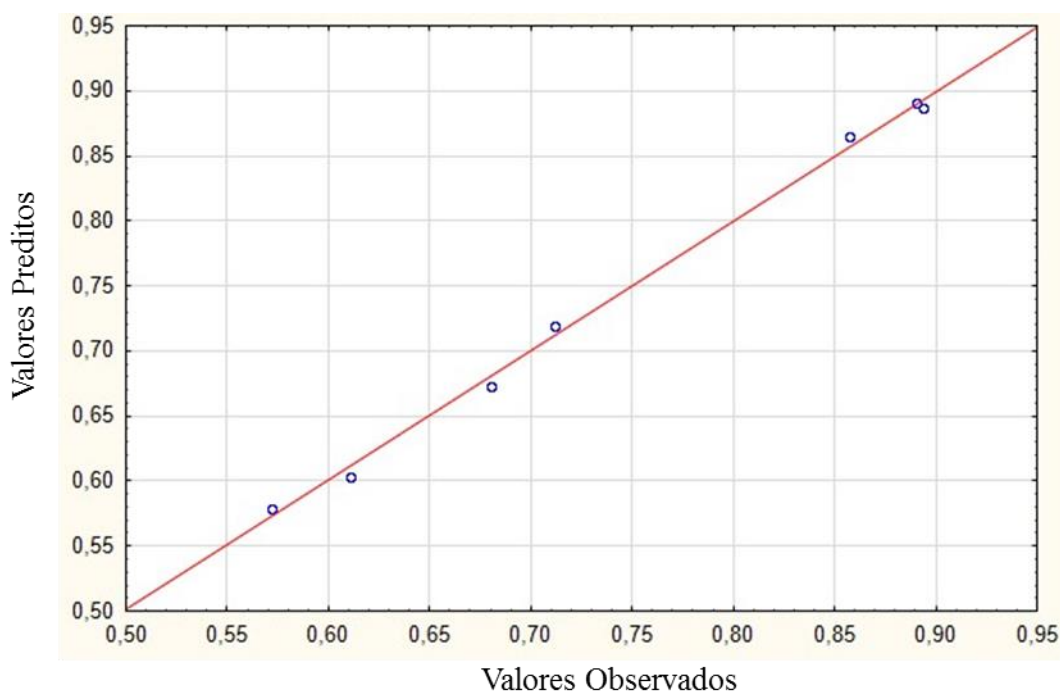
$$\begin{aligned} \text{ABS} = & -3,0109388888894 - 0,3462777777725(\text{Concentração do Eluente}) - \\ & 0,37979166666709(\text{Concentração do Eluente}^2) + 0,96372083333344(\text{Tempo de} \\ & \text{Dessorção}) - 0,060796354166673(\text{Tempo de Dessorção}^2) + \\ & 0,088166666666644(\text{Concentração do Eluente})(\text{Tempo de Dessorção}) \end{aligned}$$

O critério de Lagrange foi aplicado a essa equação, tendo como solução um ponto de máximo.

A análise de variância (ANOVA) mostra que os valores de R^2 (0,99701) e do resíduo 0,0003268, indicam que 99,70% dos dados experimentais são descritos pelo modelo obtido na superfície de resposta, e que não há falta de ajuste.

Além disso, através do gráfico de valores observados versus valores preditos (figura 24), é possível confirmar que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, pois os pontos caem próximo à linha reta (NOVAES et al., 2017).

Figura 24 - Gráfico de valores observados vs. valores preditos para otimização das condições de extração de Cd^{2+} .



Fonte: Autoria Própria

Portanto, os valores críticos para as variáveis concentração do eluente e tempo de dessorção foram respectivamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 8 min. Na tabela 11 se encontra todos os valores otimizados do sistema.

Tabela 11 - Valores ótimos para as variáveis do sistema de extração.

pH	Massa de Adsorvente (mg)	Tempo de Adsorção (min)	Concentração do Eluente (mol L^{-1})	Tempo de Dessorção (min)	Vazão (L min^{-1})
7	42,5	15	0,5	8	0,5

Fonte: Autoria Própria

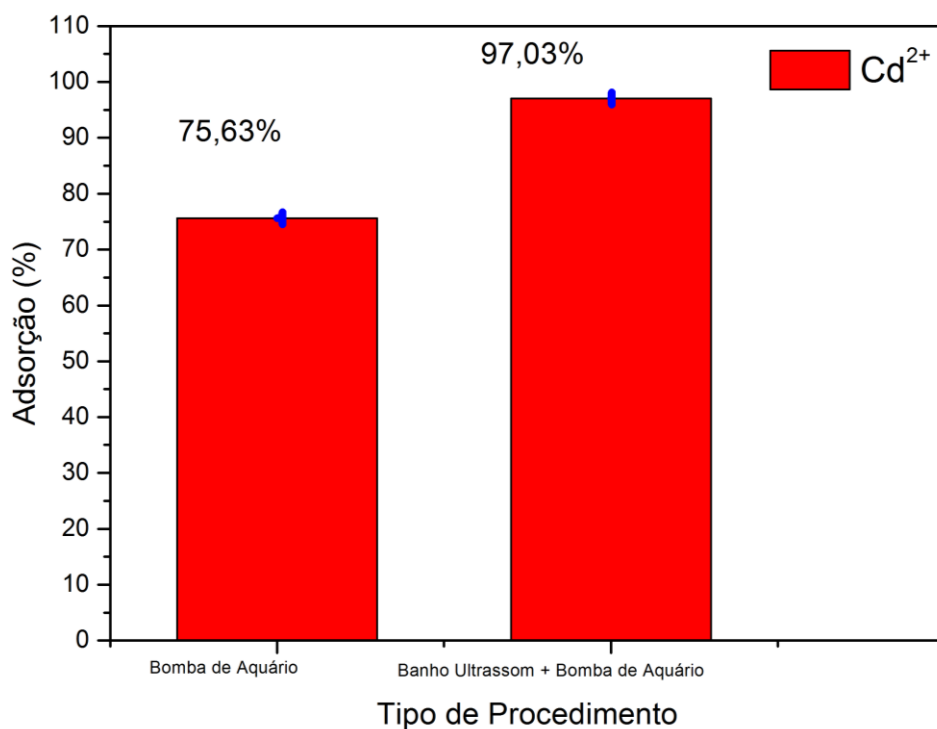
5.9 Procedimento de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar associada ao banho ultrassônico com separação magnética

A associação do ultrassom ao método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar foi feita com propósito de melhorar ainda mais a capacidade

de extração do método desenvolvido. Com isso, foi feita a avaliação do potencial de extração de Cd^{2+} deste método associado ao ultrassom.

Portanto, o potencial de adsorção obtido no procedimento de inserção de ar empregando a bomba de aquário foi utilizado como base para avaliar o potencial de adsorção do método quando associado ao ultrassom.

Figura 25 - Avaliação do potencial de adsorção empregando o método de agitação com bomba de aquário e o método associado ao ultrassom.

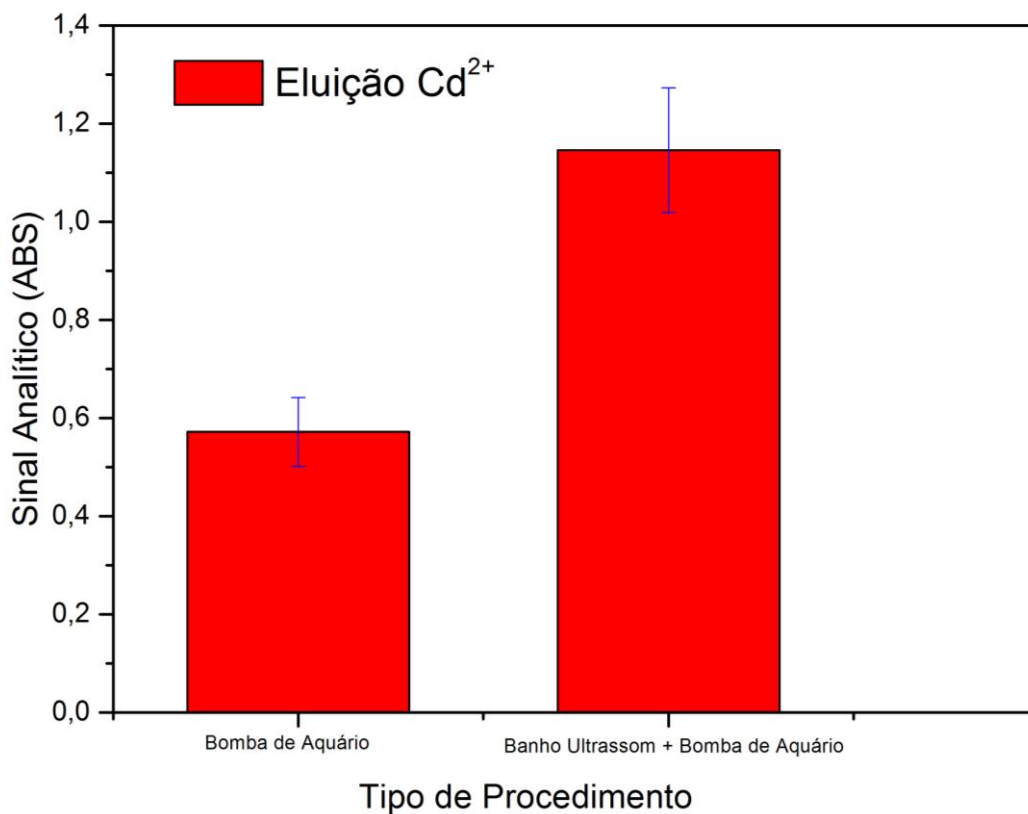


Fonte: Autoria Própria

Pode-se notar (Figura 25) que a associação do método ao ultrassom apresentou uma porcentagem de 97,03% adsorção de Cd^{2+} que é maior do que a porcentagem de adsorção obtida quando a agitação é realizada somente com a bomba de aquário que foi de 75,65%. Isto mostra que o adsorvente possui maior contato com toda a solução que contém o analito, favorecendo o processo de adsorção.

A associação do ultrassom ao método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar também apresentou melhora na etapa de eluição.

Figura 26 - Avaliação da dessorção de Cd^{2+} empregando o método de agitação com bomba de aquário e o método associado ao ultrassom.

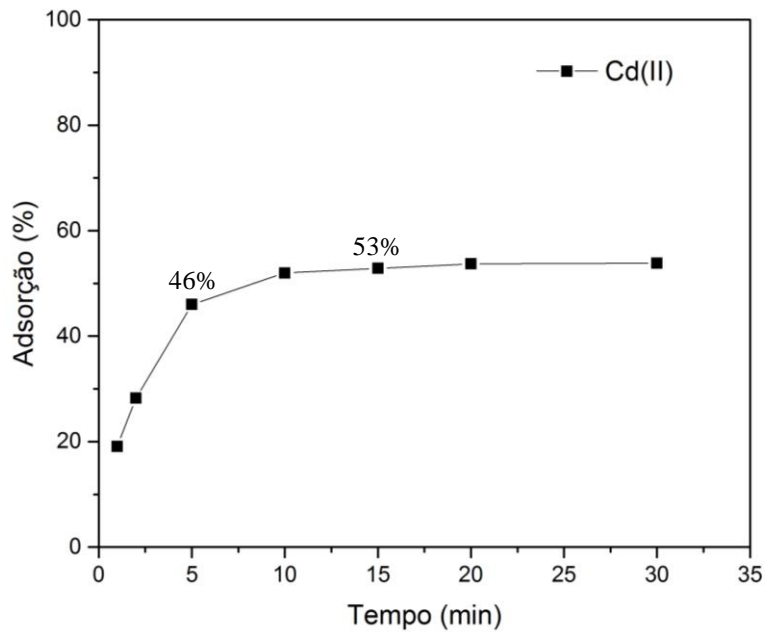


Fonte: Autoria Própria

Como pode ser visto na figura 26, houve um aumento do sinal analítico, ou seja, a dessorção de Cd^{2+} foi mais eficaz.

Os dados obtidos no estudo de cinética foram usados para verificar o tempo de equilíbrio. Como mostrados na figura 27 mostram que o processo de adsorção do íon $\text{Cd}(\text{II})$ quando o método é associado ao ultrassom foi rápido nos estágios iniciais, alcançando o equilíbrio também após 15 min.

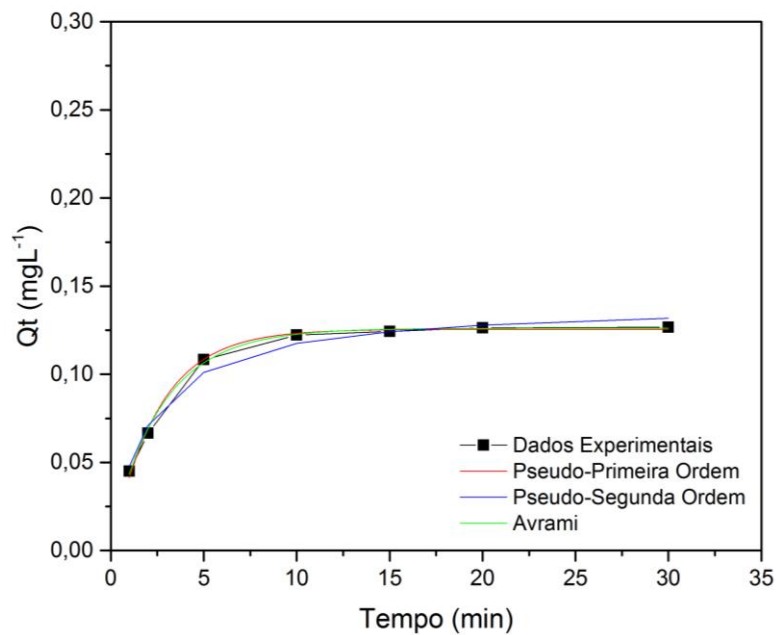
Figura 27 - Influência do tempo de contato na remoção Cd(II) quando o método é associado ao ultrassom.



Fonte: Autoria Própria

A figura 28 apresenta os dados experimentais aplicados aos modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem e Avrami, através do método não linear.

Figura 28 - Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção de Cd(II) com o método é associado ao ultrassom.



Fonte: Autoria Própria

Os resultados cinéticos mostram que os pontos experimentais obtidos usando o método associado ao ultrassom se ajustam melhor também ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois este, apresenta coeficiente de determinação (R^2) de 1,0 e X^2 de $2,6382 \times 10^{-5}$ que sugere que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta baixo erro na descrição do fenômeno. Os parâmetros cinéticos para os modelos estudados estão listados na tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos para adsorção de Cd(II) utilizando o resíduo de café magnetizado como adsorvente.

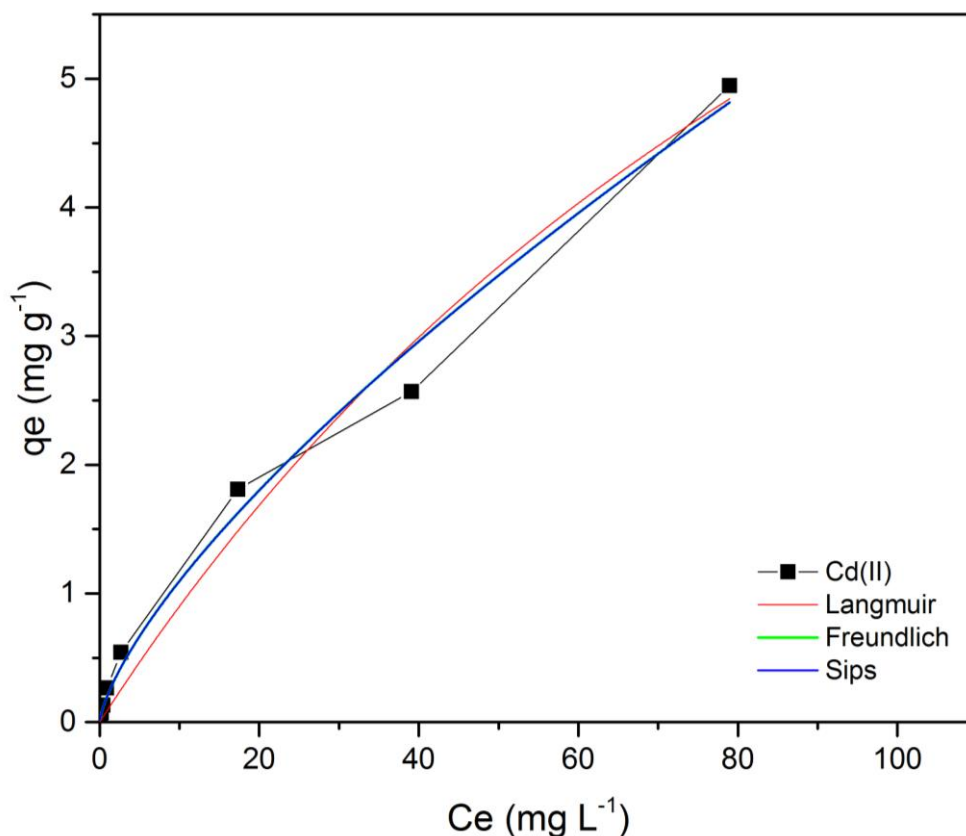
Pseudo-primeira Ordem				
k_1 (min^{-1}) \pm DP	q_e (mg g^{-1}) \pm DP	R^2	X^2	
$0,39845 \pm 0,01508$	$0,12555 \pm 0,00111$	0,9959	$4,67 \times 10^{-6}$	
Pseudo-segunda Ordem				
k_2 (min^{-1}) \pm DP	q_e (mg g^{-1}) \pm DP	R^2	X^2	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$3,65315 \pm 0,55812$	$0,14038 \pm 0,00396$	1	$2,63 \times 10^{-5}$	0,072
Avrami				
k_{AV} (min^{-1}) \pm DP	q_e (mg g^{-1}) \pm DP	R^2	X^2	n_{AV}
$0,34568 \pm 0,03278$	$0,12616 \pm 0,00107$	0,9968	$3,49 \times 10^{-6}$	$0,87 \pm 0,07376$
DP = Desvio Padrão				

Fonte: Autoria Própria

Isso significa que o processo de adsorção do íon Cd(II) também é possivelmente controlado por quimissorção.

Os resultados experimentais obtidos no estudo de isoterma para o método associado ao ultrassom também foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips são mostrados na figura 29.

Figura 29 - Ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e sips não-lineares para a adsorção de Cd(II) com o método associado ao ultrassom.



Fonte: Autoria Própria

Os resultados mostrados na figura 29 mostra que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Sips, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99126, e conseqüentemente um menor erro em relação aos dados experimentais com um X^2 de 0,03732. Os parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II) com o método associado ao ultrassom estão listados na tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd(II) com o método associado ao ultrassom.

Langmuir				
$Q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$K_L (\text{L mg}^{-1}) \pm \text{DP}$	R_L	R^2	X^2
$13,2872 \pm 4,80606$	$0,00726 \pm 0,00379$	0,1	0,98221	0,06327
Freundlich				
$K_F (\text{L g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$1/n \pm \text{DP}$		R^2	X^2
$0,21088 \pm 0,04772$	$1,39655 \pm 0,10921$		0,9898	0,03109
Sips				
$q_{\text{ms}} (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{DP}$	$K_S (\text{L mg}^{-1}) \pm \text{DP}$	$n_S \pm \text{DP}$	R^2	X^2
$21273,0 \pm 4,23 \times 10^7$	$9,9149 \times 10^{-6} \pm 0,01972$	$1,39655 \pm 0,383$	0,99126	0,03732
DP = Desvio Padrão				

Fonte: Autoria Própria

O parâmetro índice de heterogeneidade (n_S) foi $n > 1$, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do resíduo de café magnetizado, ou seja, apresenta uma capacidade de adsorção em multicamadas (TAVARES et al, 2020).

Portanto, o método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar e associada ao ultrassom foi adotada em todos os ensaios de desempenho analítico.

Vale ressaltar que as poucas diferenças entre os resultados obtidos para o método usando a bomba de aquário e os resultados do método associado ao ultrassom possivelmente se dá pelo fato de alguns testes como tempo de contato, cinética e isoterma terem sido feitos no final dos estudos, no qual um novo material adsorvente foi magnetizado. Sendo que, para a magnetização do novo lote de material adsorvente, foi preciso sintetizar um novo ferro fluido magnético.

5.10 Desempenho Analítico

5.10.1 Seletividade

A seletividade do método frente aos íons Fe(II), Pb(II), Co(II), Zn(II) e Cr(III) foi avaliada com o intuito de verificar o efeito destes íons (Interferentes) no processo de extração de Cd(II). Esse estudo foi avaliado em dois momentos do método

desenvolvido, um realizado após a etapa de adsorção e outro após a etapa de eluição. A seletividade foi realizada neste formato com a finalidade de poder identificar em que momento do método ocorre/começa a interferência dos íons.

O nível de interferência ou fator de interferência pode ser calculado a partir da equação 12.

$$FI=A'/A \quad (12)$$

FI: Fator de interferência;

A': Sinal analítico obtido na pré-concentração ou porcentagem de adsorção obtida na etapa de adsorção do íon na presença do possível íon interferente;

A: Sinal analítico obtido na pré-concentração ou porcentagem de adsorção obtida na etapa de adsorção do íon na ausência do possível íon interferente.

Quando $FI=1,00$ indica que a não interferência no processo de adsorção do Cd(II); Se $FI>1,10$ indica uma interferência positiva na adsorção de Cd(II), havendo como consequência um aumento do sinal analítico ou porcentagem de adsorção de Cd(II); Se $FI<0,90$ indica uma interferência negativa, o que provoca uma diminuição no sinal analítico ou porcentagem de adsorção de Cd(II) (SILVA, W. R, 2019).

As tabelas 14 e 15 apresentam os valores de fator de interferência (FI) obtidos após a etapa de adsorção de Cd(II) e FI obtidos após a etapa de eluição, respectivamente, bem como as proporções Analito:Interferente utilizadas no experimento.

Tabela 14 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados após a etapa de adsorção de Cd(II).

Interferente	Proporção Analito:Interferente (mg L⁻¹)	FI
Fe(II)	1:0,5	1,0
Fe(II)	1:1	0,94
Pb(II)	1:0,5	0,90
Pb(II)	1:1	0,91
Co(II)	1:0,5	1,0
Co(II)	1:1	0,90
Zn(II)	1:0,5	0,93

Zn(II)	1:1	0,84
Cr(III)	1:0,5	0,90
Cr(III)	1:1	0,90

Na tabela 14 pode-se observa-se que a etapa de adsorção de Cd(II) utilizando resíduo de café magnetizado como adsorvente, é influenciado pela maioria dos íons nas proporções de concentração estudadas. O íons Fe(II), Pb(II), Co(II) e Cr(III) não interferem na etapa de adsorção de Cd(II) em nenhuma das concentrações estudadas. O íon Zn(II) não apresentou interferência na etapa de adsorção, quando está com uma concentração duas vezes menor que a do analito e apresentou interferência negativa quando em concentração duas vezes menor que o analito.

Na tabela 15 pode-se observa-se os fatores de interferência (FI) frente ao íons interferentes após a etapa de eluição Cd(II).

Tabela 15 - Proporção analito:interferente e fator de interferência para os íons analisados na eluição de Cd(II).

Interferente	Proporção Analito:Interferente (mg L ⁻¹)	FI
Fe(II)	1:0,5	0,90
Fe(II)	1:1	0,52
Pb(II)	1:0,5	1,21
Pb(II)	1:1	1,07
Co(II)	1:0,5	0,60
Co(II)	1:1	0,46
Zn(II)	1:0,5	1,10
Zn(II)	1:1	0,53
Cr(III)	1:0,5	1,0
Cr(III)	1:1	0,40

Através dos resultados mostrados na tabela 15 é possível verificar que a maioria dos íons avaliados influencia o sistema na etapa de eluição de Cd(II).

Os íons Fe(II), Zn(II) e Cr(III) não apresentaram interferência na eluição de Cd(II), quando está com uma concentração duas vezes menor. O íon Pb(II) não apresentou interferência na eluição, quando está na mesma concentração que o Cd(II). Os íons Fe(II), Co(II), Zn(II) e Cr(III) apresentaram interferência negativa na eluição quando está na mesma concentração que o analito e o íon Co(II) também apresenta interferência negativa quando em concentração duas vezes menor que o analito, o que leva, a uma diminuição do sinal analítico. O íon Pb(II) interfere de forma positiva na eluição, ou seja, com um aumento do sinal analítico, quando está com a concentração duas vezes menor do que o Cd(II).

Alguns fatores como raio atômico, massa molecular, eletronegatividade e afinidade podem estar relacionados com a interferência desses íons. A interferência pode ocorrer na etapa de atomização da chama ou na fase sólida do adsorvente. Na etapa de atomização pode haver a formação de átomos neutros, já que, alguns elementos podem produzir elétrons que deslocam o equilíbrio de ionização do analito (FERREIRA, 2020).

A eluição utilizando um ácido acontece por meio de troca iônica entre o respectivo ácido e os íons metálicos contidos no material adsorvente. Portanto, a interferência no processo de eluição pode ser ocasionada pela diferença de raio iônico do analito com os respectivos interferentes, pois, elementos que possuem um raio iônico menor, apresentam alta mobilidade e conseqüentemente, facilidade na troca iônica (RAMOS et al., 2019).

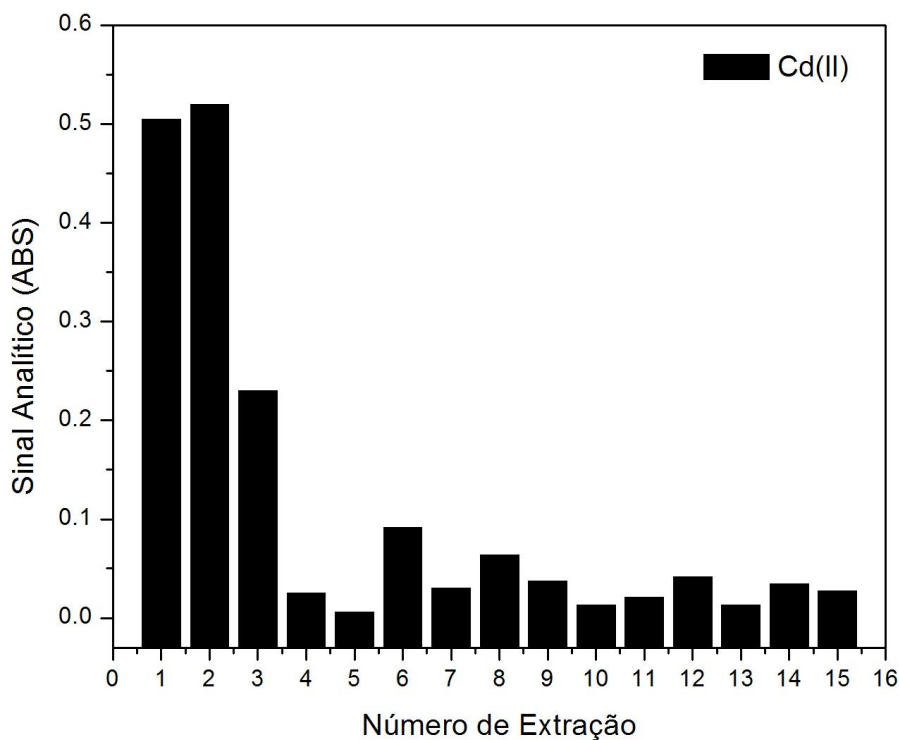
Portanto, podemos afirmar que a maioria dos íons avaliados influencia mais na etapa de eluição, já que, na etapa de adsorção somente os íons Zn(II) (1:1) apresentara interferência de forma negativa na adsorção de Cd(II).

No entanto, para o desenvolvimento deste trabalho, isto não é um problema, uma vez que, a maioria desses íons se encontra no meio ambiente em concentrações traço e as concentrações avaliadas são consideradas maiores.

5.10.2 Estabilidade

A estabilidade consistiu em realizar sucessivas extrações (adsorção/dessorção) utilizando a mesma porção de resíduo de café magnetizado e os resultados obtidos estão apresentados na figura 30.

Figura 30 - Estabilidade do resíduo de café em relação a extração de Cd(II).



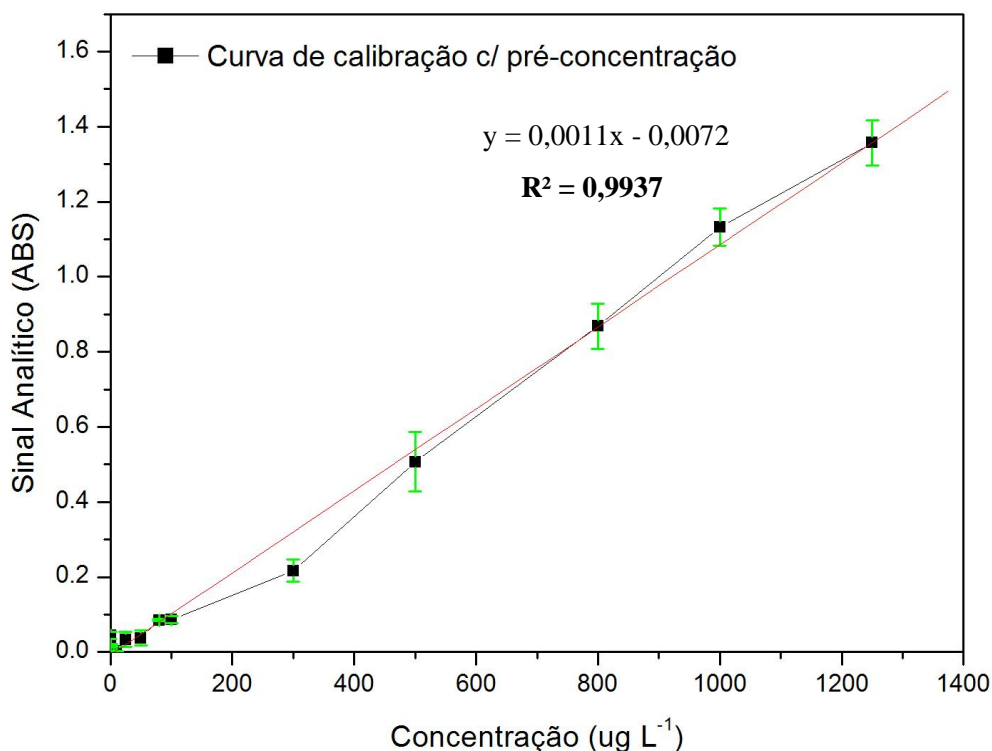
Fonte: Autoria Própria

Os resultados apresentados mostram que o resíduo de café magnetizado apresenta uma boa estabilidade no processo de extração (adsorção/dessorção) de Cd(II), apenas nos dois primeiros ciclos e a partir do terceiro ciclo ocorre uma diminuição do sinal analítico, não sendo possível a reutilização do resíduos de café magnetizado por mais de dois ciclos de extração (adsorção/dessorção). Contudo, isso não se torna uma desvantagem já que é um adsorvente com elevada capacidade adsortiva, de baixo custo (mesmo após o processo de magnetização) e além de métodos simples para a síntese do ferrofluido magnético e magnetização do adsorvente.

5.10.3 Figuras de Mérito – Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (F_{PC})

A faixa linear de trabalho, representadas pela Figura 31, é obtida observando o coeficiente de determinação (R^2), da equação da reta da curva de calibração com pré-concentração. A ANVISA recomenda que o R^2 seja superior a 0,99 (ANVISA, 2021).

Figura 31 - Curva analítica de Cd(II) com pré-concentração.



Fonte: Autoria Própria

O coeficiente de determinação obtido (figura 31) foi de 0,9937, que mostra a adequação dos valores experimentais a um modelo linear (CAMPOS et al., 2019).

Com a equação da reta obtida na curva de calibração é possível também determinar a sensibilidade através da inclinação da curva (coeficiente angular) (CAMPOS et al., 2019).

Equação da reta: $y = 0,0011x - 0,0072$

Portanto, a sensibilidade do método foi de 0,0011 o que indica que o método foi sensível, pois com um pequeno aumento na concentração do analito, ocorre um aumento significativo na resposta analítica.

O desvio padrão relativo (DPR) foi calculado com o intuito de verificar a precisão do método. Esse estudo foi realizado em triplicata e a equação utilizada no cálculo está representada abaixo.

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

Onde a concentração média é o x da equação da reta e y é a média das absorvâncias do ponto central. Através disso, foi obtido um D.P.R. de 0,02%, indicando uma boa repetibilidade dos dados.

O parâmetro limite de detecção (LD) indica qual o menor valor de concentração que pode ser detectado. Já o limite de detecção (LQ) indica qual o menor valor que pode ser quantificado pelo método. Em geral, tanto o LD quanto o LQ são encontrados com base nos parâmetros da curva de calibração com pré-concentração (CAMPOS et al., 2019).

As equações 13 e 14 foram utilizadas para obtenção dos valores de LD e LQ (ANVISA 2021).

$$LD = 3,3 * \sigma_{branco} / \text{sensibilidade} \quad (13)$$

$$L.Q. = 10 * \sigma_{branco} / \text{sensibilidade} \quad (14)$$

Onde, σ_{branco} é o desvio padrão do branco (Amostra sem a presença do analito) após 15 consecutivas repetições.

Os valores de LD e LQ obtidos foram respectivamente $4,36 \mu\text{g L}^{-1}$ e $14,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Sendo, o valor de LD obtido comparado com outros trabalhos desenvolvidos para extração e pré-concentração de íons metálicos utilizando adsorventes alternativos. Soares (2017) utilizando a palha de café como adsorvente para remoção de Cd(II), encontrou um LD de $7,86 \mu\text{g L}^{-1}$. Bianchi (2008) encontrou um LD de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ para remoção de Cd(II) usando verme composto como material adsorvente. Biscaro e colaboradores (2007) utilizaram levedura de cerveja (*Saccharomyces cerevisiae*) como adsorvente para remoção de Cd(II) e encontraram um LD de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, comparando com os valores de limites de detecção de metais encontrados na literatura, este trabalho apresenta um resultado satisfatório para extração e pré-concentração de Cd(II).

O fator de pré-concentração (FPC) é um parâmetro usado em sistemas de pré-concentração para avaliar a eficiência. Com isso, FPC foi calculado conforme a equação 15.

$$FPC = \text{sensibilidade da curva com pré-concentração} / \text{sensibilidade da curva sem pré-concentração} \quad (15)$$

A curva com pré-concentração apresentou uma sensibilidade de 0,0011 e a curva sem pré-concentração apresentou uma sensibilidade de 0,0002. Contudo, não significa que obtenção de altos valores de FPC está associado a uma alta eficiência. Diante disto, o fator de pré-concentração em questão apresentou um valor de 5,5 (OLIVEIRA, 2019). Na tabela 16 são encontrados os valores obtidos para todos os parâmetros.

Tabela 16 - Parâmetros analíticos obtidos para extração de Cd (II).

Parâmetros	Tipo de Eluente
Faixa Linear de Trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14,6 – 1250
Sensibilidade	0,0011
DPR (%)	0,02
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,36
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14,6
FPC	5,5
R²	0,9937
Equação da Reta	y=0,0011x-0,0072

Fonte: Autoria Própria

5.10.4 Teste de precisão

A precisão pode ser avaliada em termos da repetibilidade, na qual é realizada geralmente no mesmo dia e em termos de precisão intermediária que é feita com um intervalo de tempo mais longo, geralmente esse teste é realizado em 3 dias consecutivos (TOMASIN, 2020). A equação 16 é utilizada para avaliar a precisão do método.

$$CV(\%) = (\text{Desvio padrão das medidas} / \text{média das medidas}) \times 100 \quad (16)$$

A tabela 17 apresenta os dados experimentais e os CV(%) obtidos nos estudos de repetibilidade e precisão intermediária.

Tabela 17 – Teste de precisão (Repetibilidade e precisão intermediária).

Repetibilidade			
Sinal Analítico - Manhã	Sinal Analítico - Tarde	Sinal Analítico - Fim da Tarde	CV(%)
1,2231 ± 0,05	1,2720 ± 0,01	1,4411 ± 0,02	1,6
Precisão Intermediária			
Sinal Analítico – 1º Dia	Sinal Analítico – 2º Dia	Sinal Analítico – 3º Dia	CV(%)
1,4310 ± 0,05	1,3094 ± 0,1	1,5496 ± 0,06	4,2

Fonte: Autoria Própria

Os coeficientes de variação (CV) obtidos nos estudos de repetibilidade e precisão intermediária (ou reprodutibilidade), foram respectivamente 1,6% e 4,2%. Isto indica que o método possui uma precisão adequada, visto que, os valores obtidos (Repetibilidade e precisão intermediária) ficaram abaixo de 20% (ANVISA, 2021).

5.11 Teste de exatidão

De acordo com a ANVISA a exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor tido como verdadeiro.

Os testes de exatidão do método de microextração em fase sólida assistida por ar e ultrassom foram feitos através da adição de padrão para fortificação do íon cádmio na matriz das amostras. Foram utilizados quatro tipos de amostras de água diferentes, duas águas minerais de marcas diferentes, uma amostra de água de poço e uma amostra de água de torneira (encanamento público). Os resultados de recuperação são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Testes de recuperação de Cd(II) em amostras de água.

	Água mineral 1	Água mineral 2	Água de poço	Água de torneira
S/ adição de Cd(II)	< LD	< LD	< LD	< LD
C/ adição de Cd(II) 500 µg L⁻¹	460	462,5	400	533,3
Recuperação (%)	92%	92,5%	80%	106,67%
C/ adição de Cd(II) 800 µg L⁻¹	920	750	811,11	883,33
Recuperação (%)	115%	93,75%	101,39%	110,42%

Os resultados obtidos na recuperação de Cd(II) para as concentrações avaliadas estão dentro da faixa aceitável de 80-120% (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987), indicando que o efeito de matriz não interfere no método proposto.

6. CONCLUSÕES

O trabalho tem como proposta desenvolver uma metodologia de microextração em fase sólida dispersiva, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente, para adsorção de Cd²⁺. Foi feita a caracterização do adsorvente após a derivatização, sendo possível identificar as possíveis mudanças na estrutura do resíduo de café após a magnetização, através da identificação de grupos funcionais presentes,

bem como pela presença de picos de difração característicos de Fe_3O_4 . A análise elementar através de EDX confirmou que a impregnação do fluido na superfície do adsorvente foi eficaz, aumentando a porcentagem de ferro presente de 2,877% antes da magnetização para 93,021% após o processo de magnetização.

Através dos estudos de adsorção, foi possível observar que o resíduo de café magnetizado vem apresentando resultados promissores no processo de adsorção de íon Cd^{2+} , com um bom potencial de adsorção (83,29%) em pH 7.

Na análise da superfície de resposta e as das curvas de nível foi possível encontrar a região ótima que produzirá a melhor resposta (Tempo de adsorção de 16 minutos e Massa de Adsorvente 42,5mg).

No estudo da dessorção o ácido clorídrico foi selecionado como eluente com uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e com um tempo de dessorção de 1 min, o que permite melhor frequência analítica do método, além de contribuir com a química verde, já que, a quantidade de resíduo é mínima.

Além disso, o método apresentou limites de detecção e quantificação favoráveis. E através de teste de recuperação aplicados á amostras aquosas foi possível comprovar que o método apresentou uma boa exatidão, uma vez que as quantidades recuperadas se enquadram na faixa aceitável de 80 a 120%.

Neste contexto pode-se concluir que o desenvolvimento da metodologia de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar e ultrassom, utilizando o pó de café magnetizado como material adsorvente, para adsorção de íons Cd^{2+} , se enquadra nos parâmetros de química verde, através da minimização da quantidade de reagentes utilizados, a fim de recuperar a qualidade do meio ambiente. Além de ser uma metodologia simples e que apresenta uma boa frequência analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLNASAB, L.; EZODDIN, M.; SHABANIAN, M.; MAHJOOB, B. Development of ferrofluid mediated CLDH@Fe₃O₄@Tanic acid- based supramolecular solvent: Application in air-assisted dispersive micro solid phase extraction for preconcentration of diazinon and metalaxyl from various fruit juice samples. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1-11, may. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Acesso em: 15 jan. 2021.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. Cerâmica". v. 48, p. 34-37, 2002.

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

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

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, Gainesville, v. 113, p. 77-93, apr. 2003.

ARAÚJO, C. S. T. Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de Ag(I) utilizando Moringa oleifera Lam. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M.V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations, **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249-257, Jan. 2017.

BARRIONUEVO, W. R.; LANCAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 172-175, Apr. 2001.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbono. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6246-6250, 2005.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 71, n.3, p.359-366, Mar. 1996.

CAMEL, V.; Solid phase extraction of trace elements. Review. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 58, p. 1177-1181, 2003.

CAMPOS, J. M.; ROSTON, D. M.; QUEIROZ, S. C. N. Desenvolvimento e validação de método para determinação de bisfenol a e etinilestradiol em aguapé e mini-papiro provenientes de wetlands construídas. **Química Nova**. v.42, n.8, p. 920-927, Aug, 2019.

CARLETTO, J. S.; CARASEK, E.; WELZ, B. Hollow-fiber liquid–liquid–solid micro-extraction of lead in soft drinks and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 84, p. 989, may. 2011.

CHAVES, L. H. G.; SOUZA, R.S.; CHAVES, I, B.; TITO, G. A. Adsorção de metais pesados em luvisolos e cambissolos do estado da Paraíba. **Engenharia Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 150- 162, 2009.

COQUEIRO, J. F. R. **Gestão de resíduos de serviços de saúde**: estudo de caso no hospital municipal Esaú Matos, Vitória da Conquista, Bahia. 2016, 150 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Ambiental) – Universidade Católica de Salvador, Salvador, 2016.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Rev. Virtual Quim.** V. 10, N. 5, p. 1248-1262, Nov. 2018.

EZZEDDINE, Z. et al. Removal of methylene blue by mesoporous cmk-3: kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 763–770, 2016.

FEIZI, M.; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 125-136, 2015.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmiio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194-199, 29 jun. 2014.

FERREIRA, M. M. Desenvolvimento de método adaptado de extração com ponteiros descartáveis para determinação de íons Pb(II) e Mn(II) utilizando taboa (*Typha angustifolia* L.) como adsorvente. 2020. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2020.

FIFIELD, F.W.; KEALEY, D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. 5ed. **Blackwell Science, Oxford**, 2000.

FURLAN, F. L.; CONSOLIN FILHO, N.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAM, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiental Água**. v.13 n.2. p1–12, 2018.

GARCIA-MIRAGAYA, J. & PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. **Water Air Soil Pollut.** v. 9, p. 289- 99, Apr. 1978.

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

GUIMARÃES, M. D. A.; SANTANA, T. A.; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRO, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas**, n. 2, p. 58-68, 2008.

HALE, J.K., Ordinary Differential Equations, **Wiley Interscience**, 1969.

KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240-254, 2018.

KYZAS, G.Z. Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1826-1840, Oct. 2012.

MAITY, D., AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 308, n. 1 p. 46-55, 2007.

MALTA, M. R.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARAES, P. T. G. Composição química, produção e qualidade do café fertilizado com diferentes fontes e doses de nitrogênio. **Ciência e agrotecnologia**., Lavras, v. 27, n.6, p.1246-1252, Dec. 2003.

MASSART, R.; Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetos*, p. 1247-1248, 1981.

MARKERT, B. Distribution and Biogeochemistry of Inorganic Chemicals in the Environment. In: SCHÜÜRMAN, G. and MARKERT, B. (eds.). **Ecotoxicology**. John Wiley and Sons. Inc and Spektrum Akademischer Verlag. Part 2. Chapter 6, p. 165-199. 1998.

MARSAL, A. et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, Feb. 2012, pg. 21–29.

MELANI, L. B.; STRÖHER, G. R.; STRÖHER, G. L. Estudo comparativo das isotermas de langmuir e freundlich em carvão de casca de coco verde com carvão comercial ativado. **Brazilian Journal of Development**. v.7, n. 3. 2021.

MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural waters. **New York: Springer-Verlag**, 28p, 1984.

MORAIS, S. A. L. DE; AQUINO, F. J. T. DE; CHANG, R.; NASCIMENTO, E. A. DO; OLIVEIRA, G. S. DE; SANTOS, N. C. DOS. Chemical analysis of arabica coffee (*Coffea arabica* L.) and defective beans submitted to different degrees of roasting. **Coffee Science**, v. 2, n. 2, p. 97-111, Dez. 2007.

MUNIZ, J. dos S.; USO DO RESÍDUOS DE CÁPSULAS DE CAFÉ NA ABSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS, Catalão, Goiás. 2018. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018.

MUNIZ, J. S.; SIQUEIRA, A. G.; OLIVEIRA, J. A. N.; FERREIRA, M. M.; ALVES, V. N. Uso de resíduo orgânico de cápsulas de café na adsorção de íons Cu (II), Co (II), Ni (II) e Cd (II) em sistemas aquosos. **Revista Virtual de Química**, v.12, n.6, p.1389-1397. Sept. 2020.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**. n.3-4, v.42, p.583-590, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, 256 p. 2014.

NETO, R. M.; MORAIS, C.; SANTOS, F. K.; LEITE, R.; SANTOS, A. G. Remoção de querosene na mistura querosene/água, utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 2, jul. 2015.

NIKHIL S. B.; PETER M.; LINDSAY B.; SUNIL K. P. Green coffee ameliorates components of diet-induced metabolic syndrome in rats. **Journal of Functional Foods**, v. 57, p. 141-149, Jun. 2019.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual Química**, v. 9, n. 3, 2017.

OLIVEIRA, F. M. de.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio J.)**, v.23, n.4, Dec. 2018.

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

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

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v.59, n. 350, p. 338-344, Set. 2013.

Organização Internacional do Café (ICO – International Coffee Organization) <http://www.ico.org/pt/about_statistics_p.asp?section=Estat%EDstica>. Acesso em: mar. 2020.

PINTARELLI, C. IMPORT TAX AND ENVIRONMENT PROTECTION: a coffee capsule analys, **Revista da AGU**, Brasília-DF, v. 16, n. 03, p. 129-154, jul./sept. 2017.

PŁOTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPAŃSKA, N.; GUARDIA, M. de la; NAMIEŚNIK, J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, n.73, p.19- 38, 2015.

RAJABI, M.; ARGHAVANI-BEYDOKHTI, S.; BARFI, B.; ASGHARI, A. Dissolvable layered double hydroxide as an efficient nanosorbent for centrifugeless air-agitated dispersive solid-phase extraction of potentially toxic metal ions from bio-fluid samples, **Analytica Chimica Acta**, v. 957, p. 1-9, Mar. 2017.

RAMOS, B. D. P.; MENEZES, G. O.; BOINA, R. F.; PAIANO, M. S. "Casca De Maracujá Como Adsorvente De íons Metálicos Em Efluente De Galvanoplastia / Passionfruit Shell As Adsorbent of Metal Ions in Electroplating Effluent." **Brazilian Journal of Development**, v.5, n.6, Jun. 2019.

RODRIGUES, C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; GOELZER, F. D.; SOBRAL, K. C. A.; CORAL, J. D.; CAMPIONI, T. S.; MACENA, M. A. C.; SOCCOL, C. R. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In: RESENDE, R. R. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: Fundamentos e Aplicações**. v. 4. São Paulo: Blucher, cap. 8, p. 283 – 314, 2016.

RODRIGUES, G. M. A.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA, R. S. Beneficiamento de uma argila tipo paligorskita da bacia de S. Luis-Grajaú, região de Alcântara, MA, e sua utilização como adsorvente de fósforo. **Cerâmica**. v. 60, n. 353, p. 117-126, 2014.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S., DE ALDA , M.J.L., BARCELO, D., Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, n. 1-2, p. 97-115, 2007.

SÁ, I. P.; SANTOS, L. N.; SILVA, E. G. P. DA.; LIMA, D. DE C.; AMORIM, F. A. C. Pré-concentração baseada na coprecipitação usando cromato de prata como carreador

para determinação de cobre por FAAS. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 42, n.1, p.10-16, Jan. 2019.

SAES, M. S. M.; NAKAZONE, D. O agronegócio café do brasil no mercado internacional, **FAE BUSINESS**, n. 9, p. 40-42, Sept. 2004.

SANTANA, J. S.; SANTOS, B. R. dos.; RESENDE, B. de O. Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da industria galvânica. **INOVAE - Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation**, v. 8, n. 1, p. 143-157, jun. 2020.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; CONRADI, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of environmental chemical engineering**, v.6, n.1, p.1271-1278, 2018.

SILVA, A.; SOBIESKI, E.; VIANA, L.; LANCAS, F.; NAZARIO, C. Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações, **Scientia Chromatographica**, v. 8, p. 239-256, Dec. 2016.

SILVA, C. A. S.; SILVA, R. L. S.; FIGUEIREDO, A. T. de.; ALVES, V. N. Magnetic Solid-Phase Microextraction for Lead Detection in Aqueous Samples Using Magnetite Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 31, n.1, p.109-115, Jan. 2020.

SILVA, J. P. da. **Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado**. 2012. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

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

SOARES, M. D. A. Desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração em fluxo para determinação de cádmio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERRERA-HERRERA A V, ASENSIO-RAMOS M, HERNÁNDEZ-BORGES J. Dispersive Solid-Phase Extraction. **In: Analytical Separation Science. Wiley-VCH**; p. 1525–70, Nov. 2015.

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

SOUSA NETO, J. A. de.; OLIVEIRA, J. A. N.; SIQUEIRA, L. M. C.; ALVES, V. N. Selective Extraction and Determination of Chromium Concentration Using Luffa

cylindrica Fibers as Sorbent and Detection by FAAS, **Journal of Chemistry**, v. 2019, Jan. 2019.

STRINGHETA, A. C. O.; CARDOSO, A. A.; LOPES, L. C.; FONTES, L. E. F. Crescimento de crisântemo em substrato contendo composto de lixo urbano e casca de arroz carbonizada II. **Revista Ceres**, Piracicaba, v. 46, n. 1, p. 175-188, 1999.

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

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. “Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology”. **Microchem. J.** 92, p. 58-67, 2009.

TAVARES, F. P.; SOUZA, D. L. de; SANTOS, K. G. dos. Methylene Blue Biosorption using sawdust of the Apuleia Leiocarpa genus. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 7, Jun. 2020.

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

TRINDADE, N.; MAURICIO ALMEIDA, J.; VEZZOSI DE BARROS, P.; KERPER BERTAZZO, C.; LOPES REZENDE REIS, G.; YOUNG, J. Cápsulas de café: alternativa de reaproveitamento objetivando a produção de mudas. Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 11, n. 3, 18 feb. 2020.

TOMASIN, G. S. Desenvolvimento de procedimento DPX para determinação sensível de Cu(II) em água para hemodiálise por F AAS utilizando sementes de Moringa oleifera como fase sólida. 2020. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. dos. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, Campinas, v. 27, n.4, p.779-785, Dec. 2007.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 322, Ed. 1–3, p. 47-53, Jun. 2008.

WAN, J.; BAO, H.; HUANG, L.; DING, Y.; CHEN, Z.; ZHU, C. Soil cadmium extraction in Chinese cabbage and cabbage intercropping. **Ciência Rural**, v. 49, n.11, Nov. 2019.