



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA –  
NÍVEL MESTRADO



DEBORAH CANDIDA BAGANO GONÇALVES

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO EM  
PONTO NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II)  
UTILIZANDO AS CASCAS DAS SEMENTES DE *Moringa oleífera*  
MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE**

CATALÃO – GO

2022



**UFG**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

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

### **E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

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

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

#### **1. Identificação do material bibliográfico**

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

**Exemplos:** Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### **2. Nome completo do autor**

**Deborah Candida Bagano Gonçalves**

#### **3. Título do trabalho**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO EM PONTO  
NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) UTILIZANDO AS  
CASCAS DAS SEMENTES DE Moringa oleífera MAGNÉTICA COMO  
ADSORVENTE**

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

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

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

**a)** consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

**b)** novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professora do Magistério Superior**, em 29/01/2023, às 15:35, 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 **DEBORAH CANDIDA BAGANO GONÇALVES, Discente**, em 31/01/2023, às 14:32, 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](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3370723** e o código CRC **01907217**.

DEBORAH CANDIDA BAGANO GONÇALVES

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO EM  
PONTO NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II)  
UTILIZANDO AS CASCAS DAS SEMENTES DE *Moringa oleífera*  
MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química  
Linha de Pesquisa: Química Analítica Ambiental

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa Nunes Alves

CATALÃO – GO

2022

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

Gonçalves, Deborah Cândida Bagano  
DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO  
EM PONTO NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II)  
UTILIZANDO AS CASCAS DAS SEMENTES DE Moringa oleífera  
MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE / Deborah Cândida Bagano  
Gonçalves. - 2022.  
99, f.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto  
de Química, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química,  
Catalão, 2022.

Inclui siglas, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de  
tabelas.

1. Extração. 2. Ponto nuvem. 3. adsorvente. 4. magnético. 5.  
cádmio. 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 21 da sessão de Defesa de Dissertação de Deborah Candida Bagano Gonçalves, que confere o título de Mestre(a) em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFCAT.

Aos vinte e um dias do mês de novembro de dois mil e vinte e dois, a partir das 14:00 horas, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada "DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) UTILIZANDO Moringa oleífera MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) Vanessa Nunes Alves (PPGQ-UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) Sílvia de Sousa Freitas (PPGQ-UFCAT), membro titular interno; Professor(a) Doutor(a) Nívia Maria Melo Coelho (IQ-UFU), membro titular externo cujas participações ocorreram por meio de videoconferência pelo link <https://meet.google.com/ucc-moie-vdi>. 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, tendo sido o(a) candidato(a) aprovado(a) pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) Vanessa Nunes Alves, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM MODIFICADA PARA DETERMINAÇÃO DE Cd(II) UTILIZANDO AS CASCAS DAS SEMENTES DE Moringa oleífera MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Professor do Magistério Superior**, em 21/11/2022, às 18:21, 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 22/11/2022, às 17:20, 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 **Lincoln Lucílio Romualdo, Coordenador de Pós-graduação**, em 12/12/2022, às 11:18, 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](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 3339682 e o código CRC E395094E.

## **NOTA NA DISSERTAÇÃO**

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

- ✓ Primeiramente, começo agradecendo a Deus, que apesar de andar um pouco distante, sei que tudo o que acontece em minha vida tem um dedo Dele por trás, para a minha evolução material e espiritual.
- ✓ Agradeço imensamente minhas avós, Vó Joinha e Vó Maria Lúcia, que foram minha inspiração de mulheres fortes, independentes e guerreiras. Que com pouco que tinham, conseguiram criar e serem as matriarcas de suas famílias.
- ✓ A minha base familiar, mãe e pai, Lucila e Leodegard. Que sempre fizeram de tudo para que eu e meus irmãos tivéssemos as melhores oportunidades. Essa conquista também é de vocês. Espero um dia poder recompensar tudo o que fizeram por mim. Amo vocês.
- ✓ A minha irmã, Halina que me apoiou, me incentivou, me aturou nesses últimos meses e anos. Somos irmãs de sangue, alma e companheiras de vida.
- ✓ Um agradecimento especial a Jordana, que foi peça fundamental para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido, me ajudando de todas as maneiras tanto com conselhos, nos experimentos e pela amizade.
- ✓ Agradeço imensamente, a minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Nunes Alves, que tanto me inspira. Mostrando que podemos ser mulheres, fortes, lindas, inteligentes, independentes e principalmente cientistas. Agradeço pela dedicação em minha orientação, pelos conselhos, conversas, entendimentos em todos esses anos de pesquisa. Todas as minhas vitórias daqui pra frente terão um dedo seu.
- ✓ Agradeço aos laboratórios de pesquisa LAPAM e LOFN, por partilharem seu conhecimento e parte do tempo.
- ✓ Aos meus amigos, Nathália, Wagner, Jussara, Marina, Raissa, pela ajuda, contribuição, conversas e segurança que me passaram ao longo desses anos.
- ✓ Um agradecimento especial, aos meus colegas de grupo James e Marcel, que tiveram uma participação na ajuda dos experimentos.
- ✓ As universidades UFU e UFCAT pelas contribuições nas análises realizadas.
- ✓ A CAPES pela bolsa concedida. E os órgãos de fomento, FAPEG e CNPq.

*"A melhor vida não é a mais longa,  
mas a mais rica em boas ações"*

*Marie Curie*

## RESUMO

A combinação de técnicas analíticas de preparo de amostras, ganham destaque por contribuir com metodologias alternativas, utilizando baixos volumes de reagentes, contribuindo com o meio ambiente, além de contornar limitações de técnicas bem estabelecidas dentro da química analítica. Uma metodologia de extração em ponto nuvem (CPE) modificada foi combinada com extração em fase sólida magnética (MSPE) para extração do íon cádmio em amostras aquosas. O triton X-100 foi utilizado como surfactante não iônico e a *Moringa oleifera* magnetizada como fase sólida. Para isso o adsorvente natural teve sua superfície modificada com fluído ferromagnético, conferindo-lhe características magnéticas. O material adsorvente foi caracterizado por pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), infravermelho (IV), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e difração de Raio-X (DRX). O pH ideal para a extração e a massa do adsorvente foram estudadas de maneira univariada e seus valores fixados em pH 6 e 20,0 mg. Posteriormente um planejamento fatorial  $2^4$ , com ponto central foi realizado, avaliando quatro variáveis, concentrações, de surfactante Triton x-100 e  $HNO_3$ , tempo de sonicação e tempo de banho Maria. Valores de concentração de surfactante e concentração do eluente foram fixados em 1% e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  respectivamente, e de maneira univariada posteriormente, o tempo de ultrassom e aquecimento foi fixado em 5 e 6 min respectivamente. Além disso a técnica de extração por ponto nuvem e a técnica de extração em fase sólida foram avaliadas de maneira separada e em conjunto, podendo-se perceber que o método proposto neste trabalho resulta em maiores sinais analíticos, comprovando que a junção das técnicas é eficiente na extração de Cd(II). A avaliação da seletividade foi realizada a partir de um planejamento fatorial fracionário, analisando sete íons metálicos,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , onde os íons que não interferem no sistema são Co(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) e os outros interferem. A estabilidade do adsorvente foi avaliada a partir de sucessivas análises utilizando a mesma porção de adsorvente, sendo possível notar que este possui uma baixa estabilidade. O desempenho analítico do método foi avaliado, obtendo-se sensibilidade de  $1,8 \cdot 10^{-3}$ , faixa linear de trabalho 0,25 a  $2000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , precisão em 7,71% e limites de detecção e quantificação, 3,45 e  $11,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , com um fator de pré-concentração de 4 e coeficiente de determinação 0,9998. Além disso a precisão foi avaliada em termos de repetibilidade e reprodutibilidade, que ficou em 5,12% e 2,56%. Sendo assim o procedimento de CPE modificada, utilizando a combinação com a extração em fase sólida, é um método promissor e viável no que diz respeito à extração e pré-concentração de Cd(II) utilizando a *Moringa oleifera* magnética como adsorvente.

**Palavra chave:** Extração, ponto nuvem, adsorvente, magnético, cádmio.

## ABSTRACT

The combination of analytical sample preparation techniques is highlighted for contributing to alternative methodologies, using low volumes of reagents, contributing to the environment, in addition to circumventing limitations of well-established techniques within analytical chemistry. A modified cloud point extraction (CPE) methodology was combined with magnetic solid phase extraction (MSPE) for cadmium ion extraction in aqueous samples. Triton X-100 was used as non-ionic surfactant and magnetized *Moringa oleifera* as solid phase. For this, the natural adsorbent had its surface modified with ferromagnetic fluid, giving it magnetic characteristics. The adsorbent material was characterized by pH at the point of zero charge (pHPCZ), infrared (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). The ideal pH for extraction and the mass of the adsorbent were studied in a univariate way and their values were fixed at pH 6 and 20.0 mg. Subsequently, a  $2^4$  factorial design, with a central point, was carried out, evaluating four variables, concentrations of surfactant Triton x-100 and  $\text{HNO}_3$ , sonication time and water bath time. Values for surfactant concentration and eluent concentration were set at 1% and  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  respectively, and in a univariate manner later, the ultrasound and heating time was set at 5 and 6 min respectively. In addition, the cloud point extraction technique and the solid phase extraction technique were evaluated separately and together, and it can be seen that the method proposed in this work results in greater analytical signals, proving that the combination of techniques is efficient. in the extraction of Cd(II). The selectivity evaluation was carried out from a fractional factorial design, analyzing seven metallic ions,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , where the ions that do not interfere in the system are Co(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) and the others interfere. The stability of the adsorbent was evaluated from successive analyzes using the same portion of adsorbent, being possible to notice that this one has a low stability. The analytical performance of the method was evaluated, obtaining a sensitivity of  $1.8 \cdot 10^{-3}$ , linear working range 0.25 to  $2000.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , precision at 7.71% and limits of detection and quantification, 3.45 and  $11.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , with a pre-concentration of 4 and coefficient of determination 0.9998. In addition, precision was evaluated in terms of repeatability and reproducibility, which was 5.12% and 2.56%. Thus, the modified CPE procedure, using the combination with solid phase extraction, is a promising and viable method with regard to the extraction and pre-concentration of Cd(II) using magnetic *Moringa oleifera* as adsorbent.

**Key word:** Extraction, cloud point, adsorbent, magnetic, cadmium.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos, características, exemplo e estrutura química dos surfactantes. ....	28
Tabela 2 – Trabalhos que apresentam a utilização da técnica de extração por ponto nuvem (CPE) para extração de analitos diversos. ....	31
Tabela 3 - Trabalhos que utilizam a combinação de técnicas com a CPE. ....	32
Tabela 4 - Trabalhos publicados utilizando MSPE para extração de íons metálicos. ....	34
Tabela 5 - Trabalhos utilizando a <i>Moringa oleífera</i> como adsorvente em diversas amostras. ....	36
Tabela 6 - Estudos que utilizam materiais impregnados magneticamente na adsorção de substâncias diversas. ....	38
Tabela 7 - Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para estudo das etapas do procedimento. ....	49
Tabela 8 - Matriz do planejamento fatorial fracionário para avaliação da seletividade. ....	52
Tabela 9 - Tabela ANOVA, efeito das variáveis e suas interações e valor de R <sup>2</sup> . ....	72
Tabela 10 - Condições otimizadas para extração. ....	75
Tabela 11 - Matriz do planejamento fatorial fracionário e resposta analítica em absorbância. ....	77
Tabela 12 – Tabela ANOVA, efeitos dos íons interferentes e R <sup>2</sup> . ....	78
Tabela 13 - Parâmetros analíticos obtidos para a extração do Cd(II). ....	81
Tabela 14 - Metodologias analíticas desenvolvidas para extração de Cd (II) e seus limites de detecção. ....	83
Tabela 15 - Precisão medida em repetibilidade intra-dia e inter-dia. ....	84
Tabela 16 - Testes de recuperação de Cd <sup>2+</sup> . ....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da micela e equilíbrio dinâmico.....	29
Figura 2 - Esquema de extração de íon metálico por ponto nuvem. ....	30
Figura 3 - Representação das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE) ....	34
Figura 4 - Moringa oleífera e suas principais partes (folhas, flor, semente). ....	37
Figura 5 - Casca da semente de moringa in natura (esquerda) e magnetizada (direita). 42	
Figura 6 - Semente de moringa in natura (esquerda) e magnetizada (direita).....	42
Figura 7 - Fluxograma da síntese da Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). ....	43
Figura 8 - Fluxograma do procedimento Extração por ponto Nuvem modificada.....	44
Figura 9 - Etapas do procedimento CPE modificada e sobrenadantes coletados.....	46
Figura 10 - Representação esquemática do procedimento de CPE modificada utilizado no estudo de avaliação do pH.....	48
Figura 11 - Representação esquemática do procedimento de CPE modificada utilizado nos experimentos de avaliação da massa.....	50
Figura 12 – Conjunto de gráficos apresentando a porcentagem de adsorção dos íons metálicos para cada um dos adsorventes testados. ....	55
Figura 13 – Teste do procedimento CPE modificada em relação aos adsorventes estudados. ....	57
Figura 14 - Teste das etapas do procedimento tanto na adsorção como após a extração completa. E o procedimento de CPE e MSPE separados. ....	58
Figura 15 – Procedimento e etapas analisadas. ....	58
Figura 16- pH no ponto de carga zero do adsorvente magnético. ....	61
Figura 17 – Espectro de Infravermelho (IV) da casca de Moringa <i>in natura</i> e magnetizada.....	63
Figura 18 – Micrografias da Moringa in natura (A) e da Moringa magnetizada (B), ampliada em 1000 vezes.....	64
Figura 19 – Análise de EDS das cascas de semente de moringa <i>in natura</i> (A) e cascas de semente de moringa magnetizada (B). ....	65
Figura 20 - Difratoograma de Raio X (DRX) para os materiais avaliados nesse estudo. 67	
Figura 21 - Influência do valor de pH no processo de extração de Cd (II) a partir do procedimento de CPE modificada. ....	68
Figura 22 - Gráfico da distribuição de espécies de Cd em relação ao pH do meio.....	68
Figura 23 - Gráfico de pareto, resposta para o planejamento realizado. ....	71
Figura 24 - Avaliação do efeito do tempo no banho ultrassom no sinal analítico. ....	73
Figura 25 - Avaliação da influência do tempo de aquecimento no sinal analítico.....	74

Figura 26 - Avaliação da influência da massa de moringa magnetiza no processo de extração.....	75
Figura 27 - Resultado obtido do sinal analítico para os procedimentos separados, juntos e o proposto por este trabalho.....	76
Figura 28 - Gráfico de pareto da interferência dos íons metálicos estudados. ....	79
Figura 29 - Estabilidade da moringa magnetizada após ciclos de extração. ....	80
Figura 30 - Regressão linear da curva de calibração após o procedimento de pré-concentração. ....	81

## LISTA DE ABREVEATURAS

<b>AAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica
<b>AES</b>	Espectrometria de Emissão Atômica
<b>CMC</b>	Concentração Micelar Crítica
<b>CPE</b>	Extração por ponto nuvem
<b>CV</b>	Coefficiente de variação
<b>DPR</b>	Desvio Padrão Relativo
<b>DPR</b>	Desvio Padrão relativo
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>EDX</b>	Energia de Fluorescência de Raios X
<b>FAAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama
<b>FI</b>	Fator de Interferência
<b>F<sub>pc</sub></b>	Fator de Pré-concentração
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MSPE</b>	Extração em Fase Sólida Magnética
<b>NPs</b>	Nanopartículas magnéticas
<b>pH<sub>pez</sub></b>	pH no ponto de carga zero
<b>SPE</b>	Extração em Fase Sólida

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
2.1	Íons metálicos	20
2.2	Cádmio	23
2.3	Técnicas analíticas instrumentais	24
2.4	Extração em ponto nuvem (CPE)	26
2.5	Extração em fase sólida (SPE)	33
2.6	<i>Moringa oleífera</i>	35
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>39</b>
3.1	Objetivo geral	39
3.2	Objetivos específicos	39
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
4.1	Materiais e reagentes	39
4.2	Instrumentação	40
4.3	Escolha do adsorvente, íon metálico e teste do procedimento	41
4.3.1	Modificação magnética dos adsorventes com fluido ferromagnético	41
4.3.2	Preparação das partículas de Hematita e Magnetita	42
4.3.3	Potencial adsortivo dos adsorventes frente a íons metálicos	43
4.3.4	Teste do procedimento proposto de CPE modificada	44
4.4	Caracterização do adsorvente <i>Moringa magnetizada</i>	46
4.4.1	pH no ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> )	46
4.4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	46
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	47
4.4.4	Difração de Raios X (DRX)	47
4.5	Avaliação dos parâmetros do procedimento CPE modificado	47
4.5.1	Estudo do pH para extração	47
4.5.2	Avaliando tempos de ultrassom e aquecimento e concentração de surfactante e HNO <sub>3</sub>	48
4.5.3	Estudo univariado dos tempos de ultrassom e aquecimento	49
4.5.4	Estudo da massa da <i>moringa magnetizada</i>	50
4.6	Avaliação da CPE modificada e procedimentos separados	50
4.7	Desempenho analítico	52
4.7.1	Avaliação da seletividade	52
4.7.2	Estabilidade	52
4.7.3	Parâmetros do desempenho: faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (FPC)	53
4.7.4	Teste de precisão	53
4.7.5	Exatidão	54

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
<b>5.1</b>	<b>Escolha do adsorvente e íon metálico a ser extraído</b>	<b>54</b>
5.1.1	Teste no procedimento CPE modificado combinado com SPE	56
<b>5.2</b>	<b>Caracterização da casca da semente de moringa magnetizada</b>	<b>60</b>
5.2.1	pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )	60
5.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	61
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS)	63
5.2.4	Difração de Raio X (DRX)	65
<b>5.3</b>	<b>Otimização dos parâmetros de extração</b>	<b>67</b>
5.3.1	Estudo do pH da solução para a extração de Cd (II)	67
5.3.2	Otimização do procedimento de CPE modificada	69
5.3.3	Estudo univariado do tempo de ultrassom e tempo de aquecimento	72
5.3.4	Avaliação da massa da moringa magnetizada	74
<b>5.4</b>	<b>Procedimento de CPE modificado e procedimentos separados</b>	<b>75</b>
<b>5.5</b>	<b>Validação do método analítico</b>	<b>76</b>
5.5.1	Seletividade	76
5.5.2	Estabilidade	79
5.5.3	Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ)	80
5.5.4	Precisão	84
5.5.5	Exatidão – teste de recuperação	84
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais podem ser encontrados de forma natural no meio ambiente, por meio de minerais, rochas com composição química e estrutura cristalina bem definida, e que são diferenciados por sua composição. Alguns desses metais desenvolvem função fisiológica no organismo, sendo possível dividi-los em 3 grupos: macronutrientes essenciais, micronutrientes essenciais e potencialmente tóxicos (LIMA e MERÇON, 2011).

Devido ao crescimento populacional e conseqüente crescimento de setores industriais, pecuários e agrícolas, os íons metálicos são, muitas vezes gerados como contaminantes em diversos itens do consumo diário humano, como embalagens, água, produtos agrícolas, cosméticos e alimentos. Os alimentos em geral também podem ser contaminados por íons metálicos de diversas maneiras, seja através do plantio e colheita, solos contaminados, ou durante o processo de produção, acondicionamento e transporte (BRILHANTE e CALDAS, 1999; COTTA, REZENDE e PIOVANI, 2006).

Quando há um efeito adverso ao organismo humano, o metal é considerado tóxico, sendo a toxicidade deste, dependente de fatores como dose, tempo de exposição e contato, forma física e química do elemento e via de administração/absorção. Além disso esses elementos quando absorvidos pelo corpo humano são cumulativos, como por exemplo o cádmio que possui resistência no organismo, podendo se acumular principalmente nos rins e fígado, gerando problemas de saúde (ALMEIDA, 2022). Nesse sentido, a identificação e determinação destes íons é de extrema relevância para a manutenção da qualidade de vida das pessoas.

As técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas para a determinação de íons metálicos nos mais variados tipos de amostras, fazendo com que metodologias analíticas sejam cada vez mais necessárias com a finalidade de aprimorar ainda mais estas técnicas, melhorando limites de detecção, quantificação, sensibilidade, além de possibilitar a especiação em alguns casos (OLIVEIRA et al., 2017; BIATA et al., 2019).

Dentre as principais técnicas utilizadas nestas determinações, estão a Espectrometria Atômica de Emissão ou Absorção, que parte do princípio da absorção de radiação pelos átomos do analito, promovendo a excitação do elétron da última camada, com posterior emissão da radiação absorvida. Característica esta, que as tornam muito específicas e

seletivas, pois cada átomo possui número de elétrons diferentes e conseqüentemente apresentam transições eletrônicas diferentes (HOLLER et al., 2009). As técnicas de espectrometria atômica, vão de técnicas sofisticadas e de custo elevado, como as técnicas de emissão baseadas em plasma, até as mais usuais e com um custo menor quando comparadas às de emissão, como a técnica de absorção atômica com atomização por chama.

Estas técnicas já são muito bem estabelecidas e difundidas dentro da química analítica e na química como um todo, entretanto, algumas destas possuem limitações quanto aos seus limites de detecção, restrições relacionadas ao tipo de matriz, além da sua baixa disponibilidade em alguns laboratórios, o que faz com que geralmente haja a necessidade de uma etapa que antecede a etapa de análise, para manipular a amostra de alguma forma que faça com que ela esteja apropriada para a análise, que é denominada de etapa de preparo de amostra ou de separação (HOLLER, et al. 2009).

Incluso no procedimento de preparo de amostras, a etapa de extração e/ou pré-concentração do analito é uma etapa importante no desenvolvimento de uma metodologia analítica, pois é nela que está contido todo o procedimento de otimização e preparação do analito com uma separação e/ou pré-concentração eficiente para posterior análise (FUMES, 2018).

Muitos são os procedimentos empregados para a extração e/ou pré-concentração de analitos, dentre eles estão a extração líquido-líquido, coprecipitação, precipitação e extração em fase sólida (SPE) (LUIZ, MACIEL, LANÇAS, 2015; OLIVEIRA, 2019; SOUZA NETO et al., 2019). A SPE é uma das técnicas mais utilizadas, aplicadas tanto para a extração de compostos orgânicos, como para extração de íons metálicos, se destacando por ser de baixo custo, fácil manipulação, com baixo risco de contaminação, além de possibilitar o alcance de baixos limites de detecção em associação com boas técnicas de detecção (JARDIM, 2010). Apesar de não ser uma técnica recente, vem sendo empregada com melhorias e inovações para atender a atualidade com soluções mais modernas e ecológicas no preparo de amostras, contribuindo com a química verde sem que haja dano no desempenho analítico do método.

A extração por ponto nuvem (CPE) também é uma técnica que se destaca em metodologias de extração, e está baseada na propriedade que alguns surfactantes possuem

de formar micelas, em soluções aquosas ou orgânicas, sendo agentes tensoativos (surfactantes), moléculas orgânicas que possuem regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, podendo ser caracterizados como: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros (MANIASSO, 2001; GHASEMI, KAYKHAIL, 2015; YANG et al., 2017). A partir da formação das micelas torna-se possível a extração de analitos.

A formação das micelas acontece quando é atingida a concentração micelar crítica (CMC) do surfactante, a qual depende da sua estrutura molecular e das condições experimentais. Abaixo da CMC o tensoativo está predominantemente em forma de monômeros, porém próxima a CMC, este se encontra em equilíbrio entre monômeros e micelas. Acima da CMC há um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (MANIASSO, 2001).

A fim de se desviar de desvantagens das técnicas de preparo de amostras, como no caso da CPE com limitações na centrifugação para separação de fases, coleta da fase rica, adição de agente complexante para extração de íon metálico, a CPE vem sendo combinada com outras técnicas de extração, principalmente com a extração em fase sólida associada a energia ultrassônica, promovendo uma maior interação do analito, micelas e adsorvente (GIOKAS et al., 2012).

Sendo assim, a utilização de técnicas de preparo de amostras vem ganhando destaque e neste trabalho será estudada a técnica de Extração por Ponto Nuvem (CPE) modificada utilizando a combinação com a Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE), como uma nova metodologia para extração de íons metálicos, propondo uma contribuição no desenvolvimento de metodologias, utilizando menos reagentes e obtendo limites de detecção e quantificação baixos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Íons metálicos**

São diversos os elementos químicos existentes e estes estão organizados na tabela periódica de acordo com suas propriedades físicas e químicas, assim como seu número atômico, raio atômico, eletronegatividade entre outros. O grupo dos metais de transição, situados no centro da tabela, são conhecidos como os elementos do bloco d, por possuírem o subnível d parcialmente ou totalmente completo. E quando esses elementos perdem um

ou mais elétrons, são originados os íons metálicos, espécies atômicas que possuem cargas positivas, podendo possuir um ou mais estados de oxidação estáveis (ATKINS e JONES, 2012; ZUMDAHL, 2015).

A maioria desses metais são encontrados na natureza de maneira natural em forma de minerais, mas também estão presentes em ambientes aquáticos e terrestres como contaminantes, devido ao crescimento em atividades industriais, alimentícias, agrícolas, agropecuárias, entre outros (FREITAS et al., 2009; BIZARRO et al., 2008). A contaminação por íons metálicos nesses ambientes é prejudicial, por serem resistentes a degradação e bioacumulativos, podendo ser então absorvidas pelos organismos ou sedimentos (MAGALHÃES et al. 2016).

Uma grande quantidade desses íons é descartada em ambientes aquáticos devido a atividades humanas, e a exposição a essas substâncias é prejudicial, pois alguns são considerados cancerígenos (COSTA, 2013).

Os metais podem ser divididos em três grupos de acordo com o desenvolvimento de função fisiológica no organismo humano. Os macronutrientes essenciais são aqueles que estão em altas concentrações e desempenham importante papel fisiológico, como por exemplo, o cálcio que está presente nas estruturas ósseas e no esmalte dos dentes, e o ferro que se encontra na estrutura da hemoglobina responsável pelo transporte de gases no organismo. Os micronutrientes essenciais são aqueles que participam de função específica no organismo e metabolismo biológico, como por exemplo, o zinco, flúor, cobre, manganês, cromo, entre outros e que acima de sua concentração necessária passam a ser tóxicos prejudicando o organismo. Além desses, existem os metais potencialmente tóxicos, que não são essenciais e que mesmo em baixas concentrações são tóxicos por serem cumulativos no organismo, como por exemplo, o chumbo, mercúrio, arsênio, cádmio etc. (NAKANO, CAMPOS, 2018; LIMA, MERÇON, 2011; MALTEZ, 2003; SALGADO, 1996). Alguns íons metálicos e suas principais características são listados abaixo:

O cobre, é um metal dúctil, maleável e de coloração avermelhada, seus estados de oxidação podem variar de 0 a 3+, porém o mais estável é o 2+, formando o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  (ATKINS e JONES, 2012). Esse é provavelmente, o primeiro metal a ser utilizado no mundo, possibilitando um avanço e progresso muito grande nas civilizações antigas,

passando da idade da pedra para a do bronze. Na natureza é encontrado nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita. Diante disso, é um dos metais com maior aplicação, podendo ser utilizado em joias, tubulações, fogos de artifícios, peças automobilísticas, fios elétricos, atividade de mineração, informática, entre outros (RODRIGUES, SILVA, GUERRA, 2012).

É considerado um metal essencial para o organismo, sendo necessário uma ingestão diária entre 0,5 a 5,0 mg, tendo participação na produção de colágeno, noradrenalina, elastina e formação de melanina. Auxilia, juntamente com o ferro, na produção e funcionamento da hemoglobina e aumenta a resistência ao stress e às doenças. Sua falta como o seu excesso é prejudicial ao organismo. A falta pode levar a deformidades esqueléticas em crianças e recém-nascidos, epilepsia, esclerose múltipla, fraqueza e ruptura das artérias e ineficácia na absorção e metabolismo do ferro. Já o excesso, o torna um metal tóxico ao organismo, estando relacionado ao câncer, dores de estômago e intestinais, dores renais e anemia (BARCELOS, 2008).

O manganês é um metal cinzento, que está localizado mais ao centro da tabela, podendo ter variados estados de oxidação, sendo o mais estável o  $Mn^{2+}$ , porém pode ser encontrado em compostos nos estados de oxidação de 4+, 7+ e 3+, como é o caso do óxido de manganês (IV) ( $MnO_2$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), um agente oxidante forte (ATKINS e JONES, 2012). Sua principal aplicação se encontra na indústria siderúrgica e na produção de ligas metálicas não ferrosas, como ligas bronze de manganês, conferindo resistência à corrosão e resistência à água do mar (RAMOS, 2013, FERREIRA, 2020).

Em ambientes aquáticos os metais podem ser oriundos da lixiviação de substâncias químicas presentes em rochas, escoamento de água, drenagem de água da chuva e despejo de água de origem urbana, industrial e agropecuária. Os metais podem estar presentes em diversas formas ou espécies químicas, dependendo das propriedades físicas e químicas do meio em que se encontram, podem estar como íons metálicos livres, complexados com compostos orgânicos ou minerais, ou associados a matéria orgânica ou minerais, ou ainda no material particulado presente no ar. A presença de material particulado afeta diretamente o comportamento dos elementos presentes na água, pois influencia no tempo

de residência e os elementos dissolvidos, influenciando assim a disponibilidade e transporte no curso da água (COSTA, 2013).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) indica a classificação das águas, segundo a sua utilização, de acordo com parâmetros de qualidade, como seu uso e salinidade (doce ou salobra). Estabelecendo através da resolução 357 de 2005, alterada pelas resoluções CONAMA N° 393/2007, N° 397/2008, N° 410/2009 e N° 430/2011 as águas doces podem ser classificadas em classes de I a V, sendo cada uma destinada a um tipo de consumo. As águas de classe IV, são àquelas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.

## 2.2 Cádmio

Cádmio é um metal branco, que está localizado no grupo 12 da tabela periódica e possui o orbital d totalmente preenchido. Com número atômico 48, o seu estado de oxidação estável é 2+, formando o íon metálico  $Cd^{2+}$  (ATKINS e JONES, 2012). Pode estar presente no ambiente devido às atividades humanas, relacionadas à sua vasta aplicação nas indústrias de reagentes, bem como estabilizadores de PVC, pigmentos, baterias de Ni-Cd e galvanoplastia, o qual é depositado uma fina camada de cádmio sobre a superfície com o intuito de conferir resistência à corrosão e consequente durabilidade. Pode também estar presente no ambiente devido a combustíveis fósseis, uso de fertilizantes e fundições, e refinarias de cobre, níquel e metais não ferrosos, além da reciclagem de eletrônicos (SANTANA, 2020; GENCHI et al., 2020).

Um metal é considerado tóxico quando causa um efeito adverso à saúde quando em contato com o organismo. A toxicidade do metal depende de fatores como dose, tempo de exposição e contato, forma física e química do elemento e via de administração/absorção. O caráter tóxico de um elemento e a sua consequente interação com o organismo, ocorre em 3 estágios: 1) entrada e absorção no corpo; 2) transporte, distribuição, acumulação e biotransformação e 3) efeito e saída do organismo (ALMEIDA, 2022). No que se refere ao metal cádmio, já foram relatados inúmeros efeitos danosos em humanos, plantas e animais (ALMEIDA, 2022). Visto como um poluente perigoso para o mundo, o cádmio foi incluso na lista de substâncias consideradas potencialmente perigosas ao planeta (SANTANA, 2020)

Uma das principais fontes de contaminação de cádmio para humanos é a água e consumo de vegetais que foram cultivados em solos que continham esse íon, podendo ser encontrado dissolvidos em água, solos, e adsorvido em superfícies orgânicas e inorgânicas (ALMEIDA, 2022). Por ser considerado tóxico ao organismo, o cádmio possui uma certa resistência no organismo, podendo se acumular principalmente nos rins e fígado, no qual seu tempo de meia vida pode ser de aproximadamente 10 anos (ALMEIDA, 2022).

Diversos estudos são feitos relacionando-o a inúmeras doenças e patologias nos seres humanos (GENCHI et al., 2020). Seus malefícios ao organismo podem causar problemas no desempenho de funções renais e danos às suprarrenais, funções hepáticas, nos pulmões, osteomalácia, entre outras (TINKOV et al., 2018). Além de seus efeitos citotóxicos, é capaz de destruir as células, sendo também um agente carcinogênico comprovado, estando relacionado com cânceres de pulmão, mama, próstata, pâncreas, bexiga urinária e nasofaringe (GENCHI et al., 2020).

A doença de Itai-itai foi um dos piores casos de exposição ao metal relatado em 1912 no Japão, e após a segunda guerra mundial houve um surto atraindo a imprensa mundial. Um fator importante foi o alto consumo de arroz que foram cultivados em solos contaminados com cádmio e compostos por baixos teores de cálcio, zinco e ferro no grão (LALOR, 2008).

Não há dados que relatem um tratamento para a intoxicação de cádmio, e sua toxicidade pode ser aumentada na presença de zinco, selênio e cobre. Sendo que sua dose letal ao ser humano está entre 350 a 500 mg de cádmio, portanto o teor de cádmio em ambientes aquáticos e terrestres deve ser controlado. Segundo a Organização mundial da Saúde é considerada tolerável uma ingestão de até 7,0 µg/kg de cádmio em um período de uma semana. Devido ao grande aumento de cádmio no meio ambiente, ele tem ganhado destaque e sendo estudado cada vez mais, e o CONAMA coloca que o valor máximo desse metal permitido em água doce de classe IV é de até 0,01 mg L<sup>-1</sup>.

### **2.3 Técnicas analíticas instrumentais**

Dentre as técnicas analíticas existentes, aquelas que são utilizadas para análises de íons metálicos são as de espectroscopia atômica, tanto as técnicas de absorção atômica

(AAS) quanto às técnicas de emissão atômica (AES), além da técnica de Espectrometria de absorção molecular na região do visível (UV-Vis).

Para o estudo da espectroscopia, o fator mais importante é saber que ao se incidir uma radiação sobre a matéria, que no caso é um átomo ou íon, este irá absorver essa radiação e posteriormente emitir a energia absorvida. Essa radiação incidente geralmente é específica para cada elemento químico, ocorrendo então uma promoção do seu elétron de valência de um nível menos energético (estado fundamental) para um nível mais energético (estado excitado), ocorrendo à absorção. Após a absorção, o elétron do elemento não irá permanecer em um nível mais energético e a sua tendência é retornar ao estado fundamental, então ele “libera” a energia absorvida retornando ao estado fundamental, sendo esse fenômeno conhecido como a emissão (SKOOG et al., 2006; HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

As técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) vão analisar e medir a relação da interação entre a radiação incidente com a absorção dos átomos isolados. Já as técnicas de espectrometria de emissão atômica (AES) vão analisar e medir a relação entre a radiação incidente e a posterior emissão de radiação pelo átomo. Isso torna essas técnicas específicas e seletivas, pois cada elemento vai absorver e emitir uma radiação única, já que cada elemento possui um número de elétrons diferentes.

Dentro da espectroscopia de absorção atômica, a técnica de Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (do inglês, FAAS - Flame Atomic Absorption Spectroscopy) se destaca por ser uma técnica muito conhecida e a primeira dentre as técnicas de AAS e AES a ser desenvolvida, sendo a atomização feita por uma chama. Nesse equipamento a amostra é aspirada para dentro do nebulizador através do fluxo de gases e então levada até a chama para ser atomizada.

Quando a amostra é aspirada para dentro do equipamento, primeiramente ocorre a dessolvatação da amostra, onde todo o solvente é evaporado. Nesse momento há a formação de um aerossol molecular sólido, que é volatilizado para haver a formação de um gás molecular, que posteriormente é dissociado em um gás atômico (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009)

As principais vantagens dessa técnica são a reprodutibilidade, baixa existência de efeito de memória, tornando as análises mais rápidas, e com baixo custo em relação a outras técnicas de absorção e emissão atômica, o que a torna mais disponível em laboratórios. As principais desvantagens são a necessidade de altos volumes de amostras (1-5 mL) em comparação às outras técnicas atômicas, e o fato de que apenas 5% da amostra chega à chama, fazendo com que seu limite de detecção seja maior que as demais técnicas espectroscópicas. Além disso, não é possível analisar amostras sólidas ou com alta viscosidade, tornando difícil a análise de matrizes complexas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009; KRUG, NOBREGA, OLIVEIRA, 2004).

Portanto, técnicas e metodologias analíticas são desenvolvidas como técnicas de preparo de amostras e extração e/ou pré-concentração para que seja possível aumentar análise de algumas amostras neste equipamento, diminuindo os limites de detecção e quantificação, além de melhorar a sensibilidade (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009; KRUG, NOBREGA, OLIVEIRA, 2004). Contribuindo com os princípios da química verde, que possui um interesse em desenvolver equipamentos e metodologias que diminuam o impacto das análises químicas no meio ambiente (OLOVEIRA, 2019).

#### **2.4 Extração em ponto nuvem (CPE)**

Metodologias analíticas para extração de metais são desenvolvidas a fim de preparar as amostras para serem introduzidas no equipamento, além de tornar possível a análise de analitos que estão presentes em amostras mais complexas, seja por meio de solubilização, extração e/ou pré-concentração, sendo esta uma etapa muito importante no processo de análise de analitos diversos em química analítica, denominada de preparo de amostras.

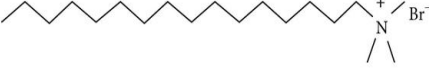
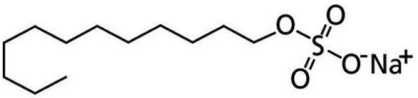
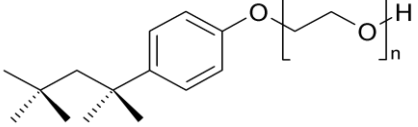
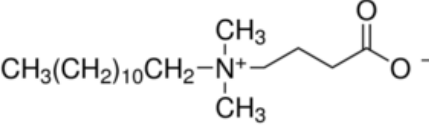
Uma técnica de preparo de amostras muito utilizada para extração e pré-concentração é a extração por ponto nuvem, CPE (do inglês, Cloud Point Extraction), e está baseada na capacidade que soluções de alguns agentes tensoativos (surfactantes) possuem em ficarem turvas (formação das nuvens) em uma determinada temperatura e formando micelas. Quando essas soluções ficam turvas e as micelas são formadas, elas possuem certa hidrofobicidade dependendo do tipo de surfactante utilizado. Por fim a separação de fases ocorre, onde a fase rica, de menor volume, terá uma maior concentração de surfactante com o analito orgânico ou inorgânico retido nas micelas e a fase pobre ou fase

aquosa, de maior volume, com uma menor concentração de surfactante e que será descartada (BEZERRA, et al., 2005; COSTA, 2013).

A extração por ponto nuvem já é bem difundida na química principalmente dentro da química analítica, utilizada para extração de diversos tipos de analitos, sendo uma técnica considerada de baixo custo e que segue os princípios da química verde, funcionando sem ou com a mínima utilização de solventes concentrados e tóxicos, baixas quantidades de soluções, podendo ser empregada para pré-concentração, a fim de melhorar limites de detecção e quantificação. O primeiro trabalho a utilizar esta técnica para extração e pré-concentração de quelatos metálicos, utilizando PONPE 7,5 como surfactante, foi desenvolvido em 1976, por WATANABE e TANAKA (COSTA, 2013).

Os agentes tensoativos, conhecidos como surfactantes, são compostos químicos orgânicos que possuem uma cauda longa, com grupo de hidrocarbonetos (de 8 a 18 átomos de carbonos), apolar e hidrofóbica e uma cabeça polar e hidrofílica em sua estrutura química, conferindo a esses compostos dissolução tanto em água como em solventes orgânicos. A classificação desses compostos geralmente é feita a partir do grupo hidrofílico presente na cabeça dos surfactantes, podendo ser catiônico, aniônico, não iônico e anfótero. Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos de substâncias surfactantes, suas características, e estrutura (BEZERRA et al., 2005; COSTA, 2013).

**Tabela 1** - Tipos, características, exemplo e estrutura química dos surfactantes.

Tipo	Característica	Exemplo	Estrutura
<b>Catiônico</b>	Grupo hidrofílico com carga positiva	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	
<b>Aniônico</b>	Grupo hidrofílico com carga negativa	Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	
<b>Não iônico</b>	Grupo hidrofílico não possui carga	Etoxilato de octilfenol (Triton X-100)	
<b>Anfótero</b>	Possuem grupos catiônicos e aniônicos, a partir do valor de pH um prevalece	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	

Fonte: Própria autora.

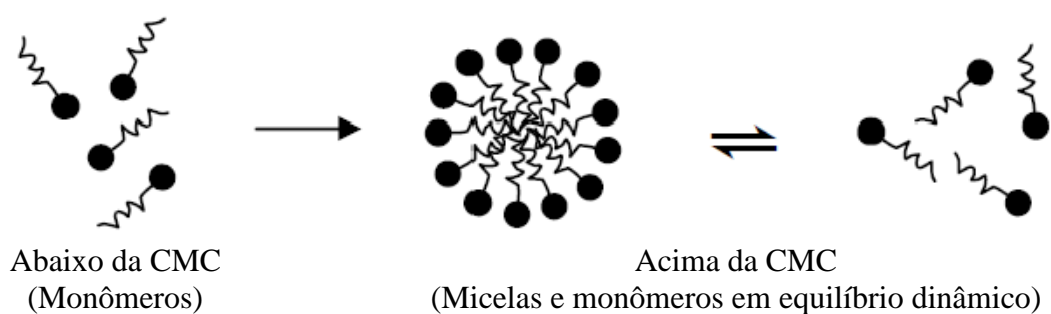
Geralmente os tipos de surfactantes mais utilizados na extração por ponto nuvem, são os não iônicos, aqueles que possuem o grupo hidrofílico sem carga. A série de Triton X são os surfactantes desse grupo mais empregados. São estáveis e não são afetados pela adição de sais, ácidos ou bases, sendo solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos. O controle da concentração do surfactante é de extrema importância nos procedimentos de extração, uma alta concentração do surfactante causa uma perda de eficiência na pré-concentração e uma baixa concentração acaba prejudicando a extração do analito (MORTADA, 2020).

A principal característica do uso em metodologias analíticas para extração de compostos orgânicos e inorgânicos dos agentes tensoativos (surfactantes) está na sua capacidade de formação de agregados moleculares, de forma espontânea, conhecidos como micelas. Estas podem ser formadas quando a concentração micelar crítica (CMC) é atingida, ou seja, acima dessa concentração há formação de micelas. A CMC é dependente de vários fatores em solução, como força iônica, contra-íon, temperatura, além da sua estrutura molecular (BEZERRA et al., 2005; MANIASSO, 2001).

Abaixo da CMC os agentes tensoativos permanecem em solução preferencialmente como monômeros, quando se atinge e ultrapassa a CMC em solução, as micelas são

formadas, e passa a existir um equilíbrio dinâmico entre micelas e monômeros (FIGURA 1), permanecendo em concentração aproximadamente constante quando a CMC é atingida, isso indica que elas não são estruturas estáticas. Outra informação importante é que elas são estáveis e reproduzíveis, o que é uma vantagem quando se trata de desenvolvimento de metodologias analíticas (COSTA, 2013; BEZERRA et al., 2005; MANIASSO, 2001).

**Figura 1** - Formação da micela e equilíbrio dinâmico.

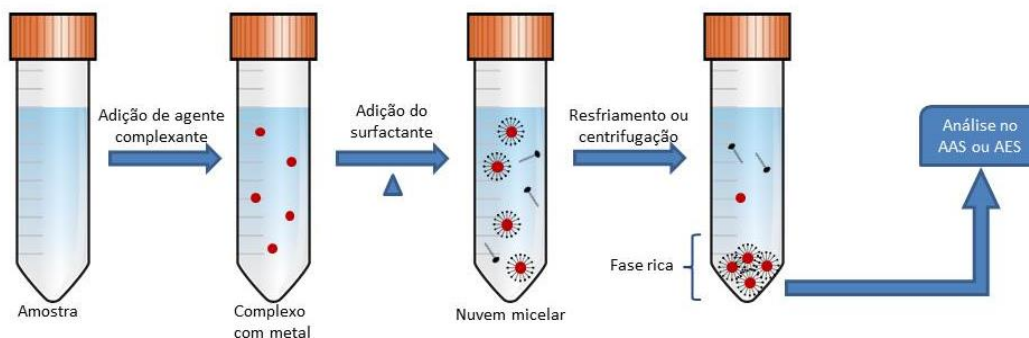


Fonte: COSTA, 2013.

Portanto, é a partir da formação dessas micelas, que os compostos orgânicos ou inorgânicos serão aderidos ao centro destas, e posteriormente extraídos e eluídos a partir de um solvente ou uma solução ácida adequada. Na CPE, o centro da micela pode ser uma região que possui uma cadeia hidrofóbica, com isso analitos orgânicos podem ser facilmente extraídos a partir de sua interação com o centro, porém para a extração de um íon metálico, faz-se necessária a adição de um agente complexante, levando à formação de um quelato hidrofóbico, que irá proporcionar a interação com a micela e consequente extração.

Além disso a solução deve ser aquecida acima da temperatura de turvamento para que ocorra a formação do “ponto de nuvem”, e após o resfriamento da mistura, a separação de fases irá ocorrer (FIGURA 2).

**Figura 2** - Esquema de extração de íon metálico por ponto nuvem.



**Fonte:** Adaptado de SANTIAGO, 2018.

Essa técnica de extração já é muito utilizada no desenvolvimento de metodologias analíticas, sendo utilizada para extração de analitos inorgânicos e orgânicos em vários tipos de amostras, como é mostrado na tabela 2.

Uma vez que a CPE é uma técnica muito empregada, novas tendências surgem com a perspectiva de contribuir com o desenvolvimento de novas metodologias, melhorando limites de detecção, limites de quantificação, determinando assim, analitos em concentrações de nível traço utilizando equipamentos como o FAAS, que em relação as outras técnicas de instrumentação analítica é uma com análises mais simples e relativamente com um custo mais reduzido, além de contribuir com o meio ambiente, utilizando cada vez menos reagentes, gerando menos descartes.

**Tabela 2** – Trabalhos que apresentam a utilização da técnica de extração por ponto nuvem (CPE) para extração de analitos diversos.

<b>Surfactante e/ou agente complexante</b>	<b>Amostra</b>	<b>Analito</b>	<b>Referência</b>
Triton X-100 e APDC	Maquiagem de olho	Cd, Ni, Pb e Co	NOGUEIRA et al., 2015
Triton X-114 e Tiosulfato de sódio	Amostras ambientais	Au-NP	HARTMANN, 2013
Triton X-114 e Ditizona (DTZ)	Amostra de água e peixe de água doce	Hg(II)	THONGSAW et al., 2019
Triton X-100	Amostra de alimentos	azul brilhante (BB) e tropaeolin O (TO) (corantes)	HEYDARI et al., 2017

Métodos analíticos de preparo de amostras vêm sendo combinados e ganharam atenção recentemente, com a intenção de produzir cada vez mais, fatores de pré-concentração altos, diminuindo LD e LQ e diminuindo as quantidades de reagentes utilizados, além de superarem limitações das técnicas realizadas separadamente. Nesse sentido, podemos listar as combinações entre a SPE e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) (FATTAHI et al., 2007), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) com a extração de fase micro sólida dispersiva (D- $\mu$ -SPE) (SHI; LEE, 2010), dentre outros exemplos.

Na CPE não é diferente, mesmo com suas limitações, seja pela centrifugação para separação de fases, coleta da fase rica (surfactante e analito) ou adição de um agente complexante para extração de um íon metálico (GIOKAS et al., 2012), a mesma vem sendo combinada com outras técnicas de extração, além da utilização de ondas ultrassônicas, um tipo de energia capaz de acelerar as reações e o processo de turvação

(formação da “nuvem”), e de acelerar a interação entre o surfactante e o meio aquoso (BIATA et al., 2019). Recentemente trabalhos têm sido publicados com a combinação da CPE a outras técnicas de preparo de amostras mostrando os resultados promissores, para extração de íon metálicos e compostos orgânicos em amostras diversificadas (tabela 3).

É possível observar também pela tabela 3, que a grande maioria dos trabalhos realizados envolve a combinação da técnica de CPE com uma fase sólida, e geralmente a fase sólida utilizada é um nanoadsorvente, com uma área superficial grande, capaz de adsorver diferentes compostos. Nesses trabalhos primeiramente se aplica a técnica de CPE e posteriormente a formação da micela com o analito aderido, o nanoadsorvente é utilizado com o intuito de recuperar a fase rica sem necessidade de resfriamento ou centrifugação, que são etapas associadas a extração por ponto nuvem. Quando se é utilizado um nanoadsorvente magnético, essa separação de fases acaba sendo ainda mais facilitada, por meio do uso de um campo magnético.

**Tabela 3** - Trabalhos que utilizam a combinação de técnicas com a CPE.

<b>Surfactante e/ou adsorvente</b>	<b>Amostra</b>	<b>Analito</b>	<b>Referência</b>
Triton X-114 e Nanopartículas magnéticas (MNPs)	Amostras de água	Compostos orgânicos	GIOKAS et al., 2012
Triton X-100 e nanocompósito magnético de ferrita de níquel e zinco	Comprimidos e amostras de soro	Citalopram	BEIRANVAND ; AFKHAMI; MADRAKIA, 2017
Triton X-100 + nanoadsorvente	Amostras de água	Pb(II)	FALAHNEJAD et al., 2016

Percebe-se que apesar dessa proposta vir crescendo nos últimos anos, poucos são os trabalhos realizados com essa vertente. Assim, neste trabalho será apresentada uma proposta de junção das técnicas de extração em ponto nuvem (CPE) com a extração em

fase sólida (SPE), e o auxílio de ondas ultrassônicas para a extração de íons cádmio em amostras aquosas. Até o momento não foi encontrado nenhum trabalho utilizando a combinação destas técnicas com a utilização de um adsorvente natural magnetizado para a extração de íons metálicos.

## 2.5 Extração em fase sólida (SPE)

A extração em fase sólida, SPE do inglês *solid phase extraction*, é uma técnica muito utilizada e foi originalmente introduzida na década de 1970, visando eliminar problemas que aconteciam com a extração líquido-líquido (LANÇAS, 2004). Esta técnica de separação líquido-sólido está baseada nos mecanismos da separação por cromatografia líquida clássica, que é basicamente o emprego de materiais sólidos para a extração do analito em uma matriz líquida, ou seja, a transferência de massa do analito ocorre da fase líquida (amostra) para a fase sólida (adsorvente) (LANÇAS, 2004). Visando à separação e/ou pré-concentração do analito, foi sendo melhorada para se tornar de baixo custo, fácil manipulação, com baixo risco de contaminação, além de possibilitar o alcance de baixos limites de detecção, permitindo então a separação e análise (CAMEL, 2003).

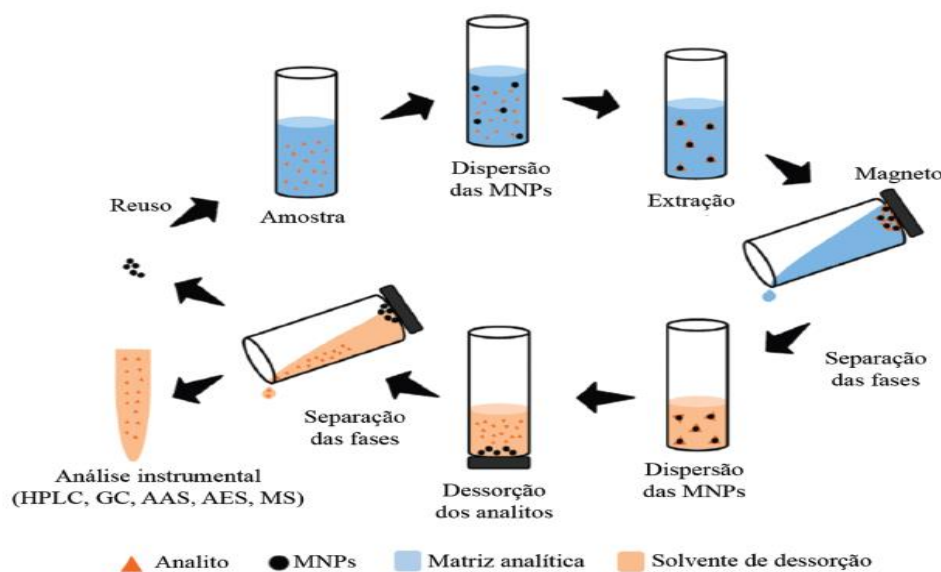
O mecanismo de retenção desses analitos, principalmente elementos traço, na fase sólida foi descrita por Camel em 2003, como sendo dependente da natureza do sorvente e pode incluir adsorção simples, partição, quelação ou troca iônica. Sendo retidos na fase sólida através de forças intermoleculares, do tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo induzido, forças eletromagnéticas, íons-íons e ligação de hidrogênio. (CAMEL, 2003; FARIA, 2004).

Existem muitas técnicas que são variações e atualizações da SPE, técnicas miniaturizadas e com mudanças na fase sólida. A extração em fase sólida magnética, do inglês MSPE (*magnetic solid phase extraction*), é uma das variações que utiliza uma fase sólida magnética, sendo introduzida por Safarikova e Safarik (ŠAFARÍKOVÁ, 1999) na extração de compostos orgânicos com estrutura planar (corante trifenilmetano, hidrocarbonetos poliaromáticos e alguns derivados) (SILVA, 2016). Além de possibilitar o uso de pequenas quantidades de adsorventes (10-50 mg), o fato de utilizar adsorventes magnéticos para a extração do analito dispensa o uso de centrífugas e/ou mecanismos de filtração após a adsorção, e ainda podem auxiliar no processo da adsorção (SILVA, 2016).

A Figura 3 mostra uma representação esquemática das etapas de extração dessa técnica. As nanopartículas magnéticas (MNPs) são aglomerados que possuem tamanho

na ordem de nanopartículas ( $10^{-9}$  m) e um dos primeiros trabalhos publicados, utilizando-as no preparo de amostras para extração de metais, foi em 1996 em um trabalho publicado por Towler e colaboradores (SILVA, 2016; ROZUMOVÁ 2016). Na tabela 4 é possível ver o emprego dessa técnica para extração de íons metálicos em diversos tipos de amostras.

**Figura 3** - Representação das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE)



Fonte: SILVA, 2016

**Tabela 4** - Trabalhos publicados utilizando MSPE para extração de íons metálicos.

Analito	Amostra	Referência
Bi(II) e Pb(II)	Água de torneira, de poço e cabelo	NAGHIZADEH et al., 2015
Cr(III) e Cr(VI)	Água da torneira, mineral e de lago	DINIZ, 2015
Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Ta, Te, Sn, Ti, W e Zr	Água de rio e água residual	DIMPE et al., 2016
Pb(II)	Amostras aquosas	SILVA et al., 2019

Fonte: Própria autora

Existem diversos tipos de adsorventes utilizados na SPE, para a extração de analitos. Os adsorventes naturais são um deles, e por possuírem grupos funcionais e poros em sua

superfície capazes de adsorver alguns analitos, esses materiais podem passar por processos de mudança em sua superfície a partir de processos de limpeza com soluções ácidas e básicas, e além disso podem ter também suas superfícies modificadas a partir da impregnação de fluidos magnéticos, conferindo certo magnetismo a esses materiais.

## **2.6 *Moringa oleífera***

A utilização de adsorventes naturais, que possuem alta capacidade de adsorver espécies orgânicas e/ou inorgânicas, além de serem considerados de fácil aquisição e possíveis de se obter como subprodutos em processos industriais (ALVES, 2013), é muito explorada na extração de íons metálicos. Isso se deve principalmente devido à presença de grupos funcionais, principalmente grupos hidroxila e carbonilas, na estrutura de suas macromoléculas (GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, 2001; SOUZA NETO et al., 2019).

Esses adsorventes podem ser divididos nas seguintes categorias: bioadsorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos. Os bioadsorventes podem ser algas, fungos, bactérias, entre outros, e são classes de sorventes naturais importantes, por possuírem vários sítios/grupos de ligações, proporcionando uma alta capacidade adsortiva quando em comparação a outros materiais naturais. (ALVES, 2013; BAG et al., 1998).

Também na classe de adsorventes naturais, estão os lignocelulósicos, que são, sobretudo, subprodutos agroindústrias, constituídos por celulose, hemicelulose e lignina, possuindo uma alta capacidade de adsorver íons metálicos pelos sítios/grupos funcionais citados anteriormente (ALVES, 2013).

Existem muitos estudos envolvendo os materiais naturais para a adsorção de íons metálicos em diversas matrizes e amostras, dentre eles destacam-se o bagaço de cana (SANTOS et al., 2010), casca de arroz (TARLEY, ARRUDA, 2004), palha de café (SOARES, ALVES, 2020), fibra de coco verde (SILVA et al., 2013), e a *Luffa cylindrica* (SOUZA NETO et al., 2019; GONÇALVES, 2019; ABDELWAHAB, AMIN, 2013), além de outros.

A *Moringa oleífera* é um adsorvente natural muito utilizado em diversas metodologias para extração de íons metálicos (TABELA 5). É uma árvore da família

*Moringaceae*, considerada um vegetal de pequeno a médio porte, nativa do norte da Índia. Conhecida como *horseradish* (raiz forte) é uma árvore perene (ciclo de vida longo), seu cultivo se naturalizou muito além da sua área nativa, sendo encontrado em regiões de todo o mundo, se adaptando bem a climas tropicais, como no Brasil.

**Tabela 5** - Trabalhos utilizando a *Moringa oleífera* como adsorvente em diversas amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Analito</b>	<b>Referência</b>
Gasolina	Cu(II)	Do CARMO et al., 2013
Ração para galinha	Pb(II)	OLIVEIRA et al, 2017
<i>Moringa oleífera</i> que ficaram em contato com dicromato de potássio	Cr(VI)	SOUZA et al., 2021
Soluções aquosas	Ag(I)	ARAÚJO et al, 2010.
Alcool combustível	Cd(II)	ALVES et al., 2010

A árvore da *Moringa oleífera* (FIGURA 4) tem um crescimento rápido chegando a 10-12 metros de altura, possui galhos caídos e quebradiços, folhagem de 1,0 a 5,0 cm e com flores esbranquiçadas. São destacados por seus frutos comestíveis, folhas, flores, raízes e óleo da semente, sendo utilizado na medicina tradicional (ARAÚJO et al., 2010). Seus frutos são vagens lineares, com geralmente 20 a 50 cm de comprimento, contendo aproximadamente 26 sementes em cada uma e durante o seu amadurecimento, que leva cerca de 3 meses, ela é verde, logo após ela fica marrom liberando as sementes. Estas por sua vez, possuem em torno de 1 cm de diâmetro, sendo brancas (ARAÚJO et al., 2010; ALVES, 2013).

**Figura 4** - *Moringa oleífera* e suas principais partes (folhas, flor, semente).



**Fonte:**

[https://www.google.com/search?q=moringa+oleifera&tbm=isch&chips=q:moringa+oleifera,g\\_1:arvore:TX\\_6EAM9iXw%3D&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwjoscLJpI37AhWHNbkGHdx\\_BwEQ4IYoAXoECAEQJw&biw=1519&bih=746](https://www.google.com/search?q=moringa+oleifera&tbm=isch&chips=q:moringa+oleifera,g_1:arvore:TX_6EAM9iXw%3D&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwjoscLJpI37AhWHNbkGHdx_BwEQ4IYoAXoECAEQJw&biw=1519&bih=746) (acesso, 01/11/2022).

A *Moringa oleífera* chegou ao Brasil por volta de 1950, principalmente na região nordeste do país, nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará. Sua introdução ao meio científico foi feita pelo Dr. Warwick Estavam Kerr, em 1982, a qual resultou na plantação de mudas, em casas de trabalhadores do estado do Maranhão, para entender as propriedades nutritivas de suas folhas (ALVES, 2013; ARAÚJO, SANTOS, OLIVEIRA, 2020). Embora haja uma parcela de trabalhos relacionando à moringa como agente coagulante, ela é muito relacionada também a trabalhos que exploram seu potencial adsorvente para remoção de diversos compostos.

Além das diversas vantagens já apresentadas, os adsorventes naturais podem ter sua superfície modificada através de soluções ácidas, ou básicas, ou com sua modificação com solventes orgânicos. Também podendo ter sua superfície modificada a partir de sua impregnação com fluido ferromagnético, conferindo certo magnetismo (ROZUMOVÁ, 2016). Como apresentado na tabela 6 é possível ver que existem trabalhos publicados que utilizam a modificação magnética de materiais naturais como recurso para extrair íons metálicos.

**Tabela 6** - Estudos que utilizam materiais impregnados magneticamente na adsorção de substâncias diversas

<b>Título</b>	<b>Analito</b>	<b>Referência</b>
Fibras de esponja de <i>Luffa</i> modificadas com líquido iônico para extração dispersiva em fase sólida de inseticidas à base de benzoilureia a partir de amostras de água e chá.	Inseticidas	WANG et al., 2018
Leveduras magneticamente modificadas utilizadas na biosorção de mercúrio.	Hg	YAVUZ et al., 2016
Cascas de amendoim modificadas magneticamente como sorvente eficaz de metais pesados	Cd, Pb e Zn	ROZUMOVÁ et al., 2016
Modificação magnética da casca de amendoim na adsorção de tinturas orgânicas.	Tinturas Orgânicas	MASSART, 1981

Fonte: Própria autora

Como discutido, a moringa é um material natural, que possui algumas vantagens em relação ao seu baixo custo, alto potencial adsorptivo, fácil aquisição e contribuição com a química verde. Os mecanismos de adsorção de íons metálicos podem estar ligados a processos de troca iônica e complexação. Nesse sentido, ainda que já tenha sido muito utilizada para remoção de íons metálicos, não foi encontrado nenhum trabalho utilizando essa planta com modificação superficial magnética e aplicação em sistemas de adsorção para íons Cd (II).

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia de extração por ponto nuvem modificada, a partir de sua combinação com a extração em fase sólida (SPE), para extração do íon Cd(II), utilizando as cascas da semente de *Moringa oleífera* magnetizada.

#### 3.2 Objetivos específicos

- ✓ Realizar o procedimento de magnetização das cascas da semente de *Moringa oleífera*;
- ✓ Realizar a caracterização do adsorvente, com as técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), avaliação pH no ponto de carga zero (pH PCZ), Microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS) e Difração de Raio X (DRX).
- ✓ Estudar os parâmetros que influenciam na extração do analito, tais como pH, massa de adsorvente, concentração de surfactante e de eluente, tempo de ultrassom e de aquecimento.
- ✓ Avaliar se o procedimento de extração em ponto nuvem modificado com extração em fase sólida é favorável em relação aos procedimentos separados.
- ✓ Validação do método.

### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Materiais e reagentes

- Cascas da semente e sementes de *Moringa oleífera*, foram obtidas na cidade de Ituiutaba- MG. As cascas foram separadas das sementes e posteriormente lavadas com água destilada para remoção de sujidades superficiais e secas em temperatura ambiente.
- As soluções de trabalho dos íons metálicos foram preparadas a partir da diluição de solução padrão 1000 mg L<sup>-1</sup> (Dinâmica, Brasil).

- Soluções de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e clorídrico ( $\text{HCl}$ ) em diferentes concentrações, preparadas a partir de diluições de soluções concentradas;
- Solução de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Solução de Cloreto Ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Metanol P.A. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ );
- Quando necessário, o pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{NaOH}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ).
- Todas as vidrarias e materiais utilizados para os experimentos, ficaram imersas em duas soluções diferentes por 24 horas cada um, a primeira solução com detergente e a segunda com água destilada. Em seguida ficaram em solução de ácido nítrico 10% v/v, por 24 horas, enxaguadas com água Milli-Q e secas à temperatura ambiente.

#### 4.2 Instrumentação

- Balança Analítica - Modelo AR2140 - (Adventurer);
- Milli-Q® (Millipore, Merck, Alemanha)
- Espectrômetro de absorção atômica com chama – Modelo SpectrAA 220 – (Varian); com a chama a partir da mistura de gás acetileno e ar comprimido. Detecção realizada no comprimento de onda de 228,80 nm para Cd; Chama oxidante ar  $10,0 \text{ L min}^{-1}$  e acetileno  $2,50 \text{ L min}^{-1}$ .
- Espectrômetro de absorção atômica com chama – Modelo AAnalyst 400 - (Perkin Elmer), com a chama a partir da mistura de gás acetileno e ar comprimido. Detecção realizada no comprimento de onda de 228,80 nm para Cd;
- Medidor de pH – marca Edge®, modelo Hanna HI2002;
- Agitador do tipo Vórtex 3 Ika;
- Ultrassom – Modelo E 30 H – 42 KHz e 100W – (Elmasonic).
- Chapa de aquecimento – IKA C-MAG HS 7

### 4.3 Escolha do adsorvente, íon metálico e teste do procedimento

As cascas e as sementes inteiras de moringa foram lavadas com água ultrapura proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore, Merck, Alemanha), deixadas para secar em temperatura ambiente, trituradas com um auxílio de um liquidificador de uso doméstico e posteriormente foram peneiradas com peneira de uso comum. As partículas obtidas foram magnetizadas separadamente, a fim de se obter dois adsorventes naturais com a superfície modificada magneticamente. Já a hematita e magnetita foram sintetizados em laboratório.

#### 4.3.1 Modificação magnética dos adsorventes com fluido ferromagnético

Os dois adsorventes naturais foram modificados magneticamente e para isso eles foram funcionalizados com o fluido ferromagnético. Inicialmente o ferro fluido utilizado na modificação da casca da semente e na semente da *Moringa oleífera* foi sintetizado. Para isso, 40,0 mL de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foram misturados com 10,0 mL de cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  (MASSART, 1981).

A essa mistura foi adicionado 500,0 mL de solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo formado um precipitado gelatinoso, que posteriormente foi separado da solução por decantação magnética, a partir de um ímã. Água deionizada foi utilizada para lavagem. A fim de se obter uma solução ácida, o precipitado formado foi colocado em agitação com solução de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ )  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e depois separado por centrifugação. O processo de peptização foi concluído adicionando água ao precipitado (MASSART, 1981), dando origem ao ferrofluido utilizado neste trabalho.

Após o peneiramento dos adsorventes, 3,00 g do adsorvente obtido da casca da semente ou da semente de *Moringa oleífera* foram colocadas em um béquer com 40,0 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e 6,0 mL do ferrofluido preparado anteriormente (MASSART, 1981). A mistura foi agitada por uma hora, em seguida lavada duas vezes com metanol e seca a temperatura ambiente (MASSART, 1981). O material obtido após a funcionalização apresenta diferenças visuais (FIGURA 5 e 6) em relação às cascas da moringa *in natura*. As características magnéticas dos materiais obtidos foram confirmadas inicialmente por meio da aplicação de um campo magnético (ímã) externo.

**Figura 5** - Casca da semente de moringa *in natura* (esquerda) e magnetizada (direita).



Fonte: Própria autora.

**Figura 6** - Semente de moringa *in natura* (esquerda) e magnetizada (direita).



Fonte: Própria autora.

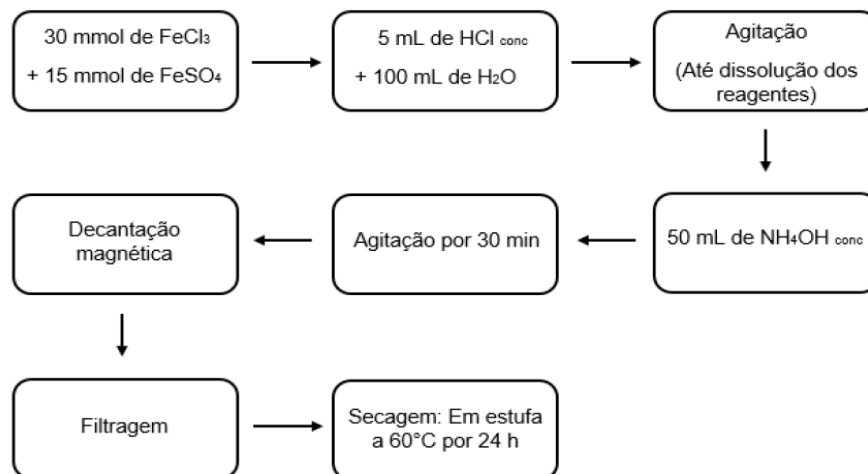
#### 4.3.2 Preparação das partículas de Hematita e Magnetita

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi sintetizada pelo método de sol-gel, apresentado por Lima (2016). Nesta síntese foram utilizados nitrato de ferro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). Ambos os reagentes foram solubilizados em água e colocados em agitação por 5 horas para evaporação. O gel de cor negra obtido foi seco em estufa por aproximadamente 24 horas. O sólido obtido foi homogeneizado e calcinado em forno tipo mufla a  $700^\circ\text{C}$  por 4 horas (LIMA, 2016; OLIVEIRA, 2019).

As nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram sintetizadas a partir do método de coprecipitação, onde foi utilizada uma solução de sulfato de ferro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) e cloreto

de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) em água acidificada com ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). Logo após a dissolução foi adicionado à mistura, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), promovendo a formação de um precipitado preto, a magnetita. A figura 6 descreve o procedimento da síntese.

**Figura 7** - Fluxograma da síntese da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



Fonte: SILVA, 2018.

#### 4.3.3 Potencial adsorptivo dos adsorventes frente a íons metálicos

Para este estudo, foram preparadas soluções de  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Cr(III)}$  separadamente, na concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  e em três valores de pH (1, 7 e 9). Logo após,  $20,0 \text{ mg}$  de cada adsorvente foi posto em contato com  $5,0 \text{ mL}$  de cada uma dessas soluções separadamente, e agitadas utilizando um agitador do tipo Vórtex 3 (Ika) por 10 minutos. Posteriormente os adsorventes que eram magnéticos foram separados por meio da aplicação de um campo magnético externo (ímã) e o adsorvente não magnético separado por filtração com auxílio de algodão.

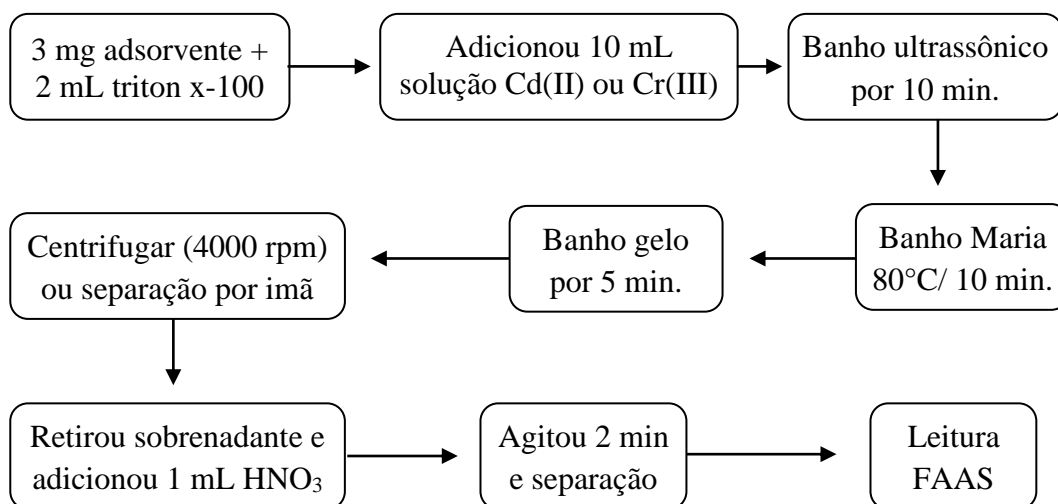
Estes experimentos foram feitos em duplicata e após o processo de adsorção e posterior separação dos adsorventes, os sobrenadantes foram levados para a análise no FAAS, e a porcentagem adsorvida de cada íon metálico em cada um dos materiais adsorventes foi calculada com base nos sinais analíticos dos padrões antes do processo de adsorção e o sinal analítico obtido no sobrenadante, após o processo de adsorção.

#### 4.3.4 Teste do procedimento proposto de CPE modificada

A partir dos resultados do teste anterior, foi possível escolher dois adsorventes que apresentaram um maior potencial adsorptivo frente a dois íons metálicos estudados e se ter uma noção de qual valor de pH ocorre uma melhor adsorção. Com isso, foi realizado um teste para entender qual adsorvente proporcionaria melhores resultados quando associada a CPE modificada.

Foram preparadas soluções de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd(II) ou Cr(III) no valor de pH 9. Foi também preparada uma solução de  $\text{HNO}_3$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e Triton X-100 (3% m/v). Pesou-se 3,0 mg dos materiais escolhidos, casca da semente de moringa magnetizadas ou partículas de hematita, e então foi aplicado o procedimento seguindo o fluxograma apresentado na figura 8:

**Figura 8** - Fluxograma do procedimento Extração por ponto Nuvem modificada.



Fonte: FALAHNEJAD et al., 2016.

##### 4.3.4.1 Análise etapas do procedimento CPE modificada

Para dar seguimento com os experimentos e a partir das análises anteriores, por apresentar melhores resultados, o adsorvente escolhido foi a casca da semente de moringa magnetizada para extração de  $\text{Cd}^{2+}$ .

Uma análise minuciosa das etapas do procedimento combinado foi realizada a fim de verificar o comportamento de cada uma delas e analisar se a combinação das técnicas se apresenta mais eficiente do que as técnicas isoladas. A figura 8 apresenta as diferentes

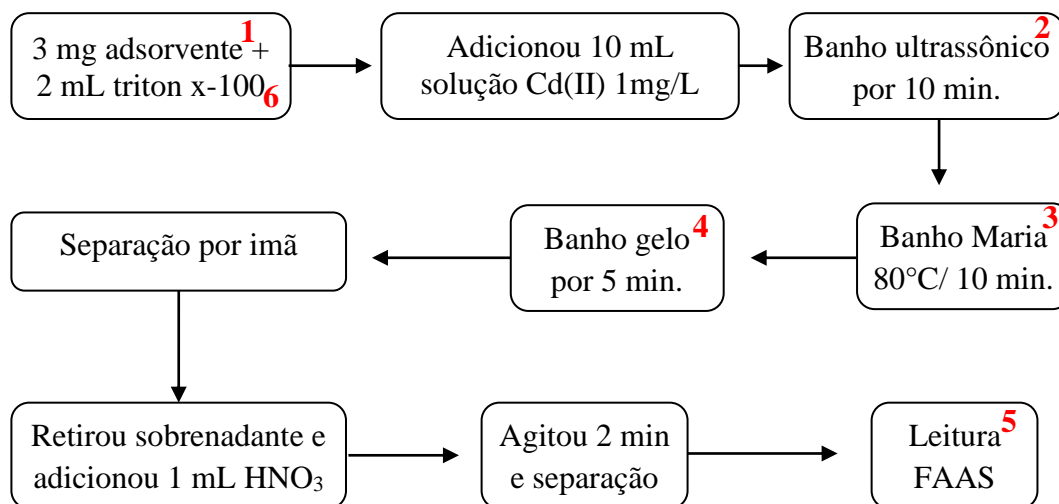
etapas do procedimento que tiveram sua efetividade avaliada. Os números em vermelho mostram os momentos do procedimento onde foram recolhidas alíquotas para análise, sinalizando diferentes experimentos, como descrito abaixo.

No experimento 1, foi realizado o procedimento do início até a separação por imã após o banho de gelo, realizado sem a adição do surfactante, e analisado no FAAS apenas o sobrenadante após o processo de adsorção. Para o experimento 2, foi realizado o procedimento do início, com o adsorvente e adição de surfactante, até o banho ultrassônico por 10 minutos, retirado do banho, o adsorvente separado a partir de um imã, e sobrenadante levado para análise no FAAS.

Para o experimento 3, foi realizado o procedimento do início até o banho Maria por 10 minutos, o adsorvente foi separado por imã e o sobrenadante levado para análise no FAAS. No experimento 4 foi realizado todo o procedimento do início ao banho de gelo por 5 minutos, o adsorvente separado a partir de um imã, e sobrenadante levado para análise no FAAS. Levando em conta que os experimentos do 1 ao 4 não foram utilizados o ácido eluente, é possível avaliar apenas os processos de adsorção, então seus gráficos foram plotados em relação a porcentagem de adsorção.

Para o experimento 5, foi realizado o procedimento completo, até eluição com  $\text{HNO}_3$ , adsorvente separado por imã e sobrenadante analisado no FAAS. No experimento 6, foi realizado todo o procedimento, sem a presença da fase sólida, após eluição final com  $\text{HNO}_3$  e posterior separação do adsorvente por meio do imã, a fase rica foi analisada no FAAS. Esses dois experimentos foram avaliados e seus gráficos plotados em relação ao sinal analítico, absorvância.

**Figura 9** - Etapas do procedimento CPE modificada e sobrenadantes coletados.



#### 4.4 Caracterização do adsorvente Moringa magnetizada

##### 4.4.1 pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Para a análise do pH<sub>PCZ</sub> da casca da moringa magnetizada, preparou-se soluções aquosas com variação do pH de 2 a 11, adotando esse como o valor de pH inicial. Colocou-se 10,0 mL dessas soluções separadamente em contato com 20,0 mg da casca da moringa magnetizada e deixou-se em repouso durante 24 horas. Em seguida foi medido o pH final das soluções e plotado o gráfico com os valores de pH<sub>inicial-final</sub> em função do pH<sub>inicial</sub> (MILONJIĆ, 1975). Os experimentos foram feitos em triplicata.

##### 4.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Para a realização do Infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestige 21, associado à transformada de Fourier, avaliadas no número de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>, permitindo avaliar as cascas da semente de *Moringa oleífera in natura* e magnetizada, a fim de reconhecer as modificações na estrutura e nas ligações presentes após a funcionalização magnética. O equipamento utilizado estava localizado no Laboratório de Instrumentação do Instituto de Química – UFCat. Para as análises, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (brometo de potássio), na proporção de 1:100 (amostra:KBr).

#### **4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).**

A análise de MEV foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ), da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU, equipado com detector por microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), marca Oxford, modelo INCA X-ACT. Antes das análises, as amostras foram metalizadas com ouro em uma metalizadora para carbono e ouro da marca Quorum, modelo QR 150ES Quorum.

#### **4.4.4 Difração de Raios X (DRX)**

Foram realizadas as análises de três amostras, as cascas da semente de moringa *in natura*, as cascas da semente de moringa magnetizadas, além do fluido ferromagnético. Para análise do fluido, o mesmo foi colocado para secar em temperatura ambiente. A caracterização pela técnica de difração por raios X foi utilizada para verificar a cristalinidade e a fase ou fases presentes na amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCat). Foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com  $2\theta$  variando de 10 a 70°.

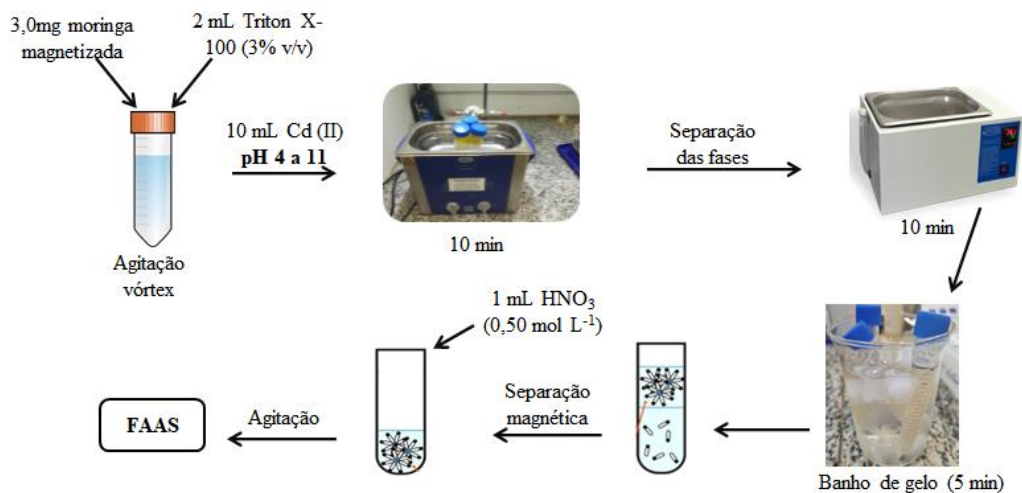
### **4.5 Avaliação dos parâmetros do procedimento CPE modificado**

#### **4.5.1 Estudo do pH para extração**

Para esse experimento, foram preparadas oito soluções de  $\text{Cd(II)}$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , com os valores de pH variando de 4 a 11. Foram utilizadas soluções de Triton x-100 (3%) como surfactante,  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como solução eluente e o banho Maria a 80°C.

O procedimento de CPE modificada (FIGURA 10) foi aplicado e posteriormente as análises no FAAS foram realizadas nos sobrenadantes após o processo de adsorção, que ocorre após o banho de gelo, e após a extração completa, que ocorre após eluição com o ácido nítrico. E então foram plotados dois gráficos: % adsorção *versus* pH, referente aos processos de adsorção e sinal analítico *versus* pH, referente à extração completa.

**Figura 10** - Representação esquemática do procedimento de CPE modificada utilizado no estudo de avaliação do pH



Fonte: Própria autora

#### 4.5.2 Avaliando tempos de ultrassom e aquecimento e concentração de surfactante e HNO<sub>3</sub>

Um planejamento fatorial  $2^4$  (TABELA 7), com ponto central, foi realizado a fim de estudar a influência de cada variável do procedimento de CPE modificada, bem como suas interações. Com o valor de pH fixado em 6, uma solução de Cd(II) foi preparada na concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , tendo sido utilizados 3,0 mg de casca de moringa magnética. As variáveis estudadas em seus níveis altos e baixos foram, concentração do surfactante Triton x-100 (1 e 5 %), tempo de sonicação no ultrassom (1 e 10 minutos), tempo de aquecimento em banho Maria (1 e 10 minutos) e concentração de ácido nítrico (0,1 e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Esse ensaio foi feito em duplicata para os 16 ensaios iniciais e em triplicata para o ponto central.

**Tabela 7** - Planejamento fatorial 2<sup>4</sup> para estudo das etapas do procedimento.

Experimento	Conc. Triton x-100 (% v/v)	Tempo Ultrassom (min)	Tempo banho Maria (min)	Conc. HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )
1	1 (-)	1 (-)	1 (-)	0,1 (-)
2	5 (+)	1 (-)	1 (-)	0,1 (-)
3	1 (-)	10 (+)	1 (-)	0,1 (-)
4	5 (+)	10 (+)	1 (-)	0,1 (-)
5	1 (-)	1 (-)	10 (+)	0,1 (-)
6	5 (+)	1 (-)	10 (+)	0,1 (-)
7	1 (-)	10 (+)	10 (+)	0,1 (-)
8	5 (+)	10 (+)	10 (+)	0,1 (-)
9	1 (-)	1 (-)	1 (-)	1,0 (+)
10	5 (+)	1 (-)	1 (-)	1,0 (+)
11	1 (-)	10 (+)	1 (-)	1,0 (+)
12	5 (+)	10 (+)	1 (-)	1,0 (+)
13	1 (-)	1 (-)	10 (+)	1,0 (+)
14	5 (+)	1 (-)	10 (+)	1,0 (+)
15	1 (-)	10 (+)	10 (+)	1,0 (+)
16	5 (+)	10 (+)	10 (+)	1,0 (+)
Central	3%	5 min e 30s	5 min e 30s	0,55 mol L <sup>-1</sup>

#### 4.5.3 Estudo univariado dos tempos de ultrassom e aquecimento

Após realização do planejamento fatorial para triagem das variáveis do método, o tempo de ultrassom e de aquecimento foram avaliados de maneira univariada. Primeiramente, foi estudado o tempo de ultrassom, fixando os valores das outras variáveis em: concentração de Triton x-100 1%, tempo de aquecimento em banho Maria de 10 minutos e concentração de HNO<sub>3</sub> em 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os tempos de agitação no ultrassom avaliados foram 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10 e 12 minutos. Utilizando uma solução de Cd(II) 1 mg L<sup>-1</sup> em pH 6 e 3,0 mg de cascas da semente de moringa magnetizada.

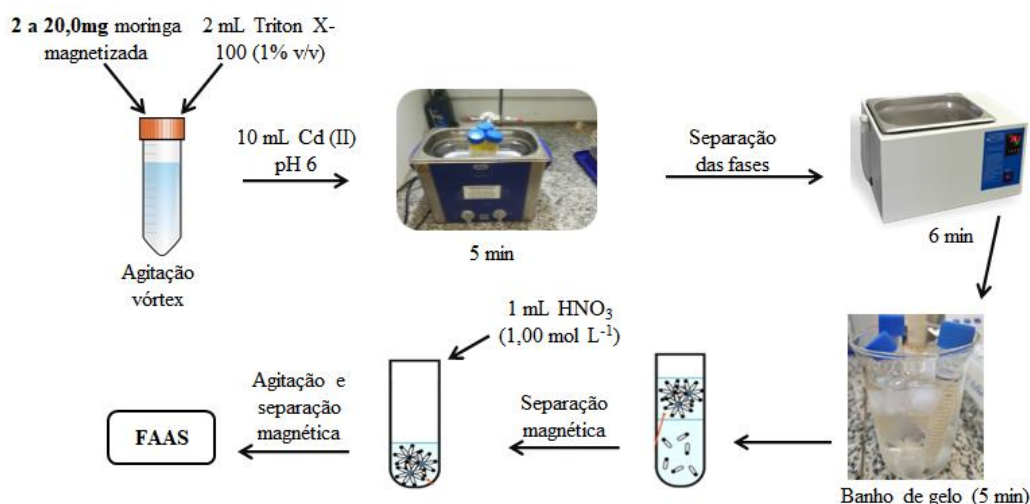
Em seguida, ao otimizar o tempo de ultrassom em 5 minutos, foi estudado então o tempo de aquecimento em banho-Maria, repetindo o procedimento da otimização do tempo de ultrassom. Fixou-se então os valores dos outros parâmetros, variando o tempo

de aquecimento de 1 a 12 minutos, utilizando uma solução de Cd(II)  $1 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 6 e 3,0 mg de casca da semente de moringa magnetizada.

#### 4.5.4 Estudo da massa da moringa magnetizada

A massa do adsorvente também é um parâmetro importante quando se trata de metodologias analíticas e foi avaliada de maneira univariada. Com base em todo o procedimento e seus parâmetros otimizados e fixados a partir dos experimentos anteriores, apenas a quantidade de massa de adsorvente foi variada de 2 a 20 mg, utilizando uma solução de Cd (II) com concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 6, solução de surfactante Triton x-100 (1%) e  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol/L}$ ). E então o procedimento otimizado foi aplicado (FIGURA 11) e as análises foram realizadas no FAAS.

**Figura 11** - Representação esquemática do procedimento de CPE modificada utilizado nos experimentos de avaliação da massa.



Fonte: Própria autora.

#### 4.6 Avaliação da CPE modificada e procedimentos separados

A fim de se obter uma análise minuciosa do procedimento e seus resultados, foi realizado uma série de 5 experimentos, onde foram avaliados os procedimentos de CPE e SPE separadamente, juntos e o procedimento proposto por este trabalho. Uma melhor descrição desse ensaio pode ser visto abaixo:

- 1) No primeiro experimento foi realizado somente a extração em fase sólida (SPE) e os processos de extração a ela atribuída. Com isso 20,0 mg de moringa magnetizada foram colocadas em contato com 10,0 mL de Cd (II) a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em

pH 6, levou-se para agitação do tipo vórtex e posteriormente submetida ao banho de ultrassom por 5 minutos. Então foi realizado a separação magnética do adsorvente e descartado o sobrenadante e então foram colocados 1 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e agitado por 2 minutos, então a separação magnética foi feita novamente e o sobrenadante levado para análise no FAAS.

- 2) Neste experimento, foi realizado o procedimento de CPE modificado proposto por este trabalho, após todos os parâmetros otimizados.
- 3) No experimento 3, foi realizado primeiramente a extração em fase sólida, onde foi aplicado todo o procedimento descrito no experimento 1. E ao final o sobrenadante foi submetido à extração por ponto nuvem (CPE). Para isso, o pH do eluato foi ajustado para pH 10, após isso adicionou-se 1 mL de tampão borato (pH 10), então à essa solução foram adicionados 500  $\mu\text{L}$  do complexante PAN ( $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Após a mistura permanecer em repouso por 20 minutos, adicionou-se 2,0 mL de Triton x-114 (1%) e 2,0 mL de cloreto de sódio (NaCl) (2,3%), então essa mistura foi levada para o banho ultrassônico por 10 minutos e centrifugação por 5 minutos. A fase aquosa foi retirada, restando somente a fase rica. A esta foi adicionado 1,0 mL de etanol e posterior análise no FAAS (REZENDE, 2011).
- 4) No experimento 4, foi realizado primeiramente a extração por ponto nuvem, onde pegou-se 1,0 mL de solução de Cd (II)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  ajustou pH para 10 e adicionou-se 1,0 mL de tampão borato em pH 10 e posteriormente todo o procedimento de ponto nuvem do experimento 3 foi aplicado. Ao final, antes de se fazer análise adicionou-se à fase rica 20,0 mg das cascas de moringa magnetizadas e agitou-se no vórtex por 1 minuto, posteriormente banho de ultrassom por 5 minutos. A separação magnética do adsorvente foi realizada e posteriormente adicionado 1,0 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) para eluição. Após adição do eluente a mistura foi agitada por 2 minutos, separado com imã, e o sobrenadante levado para análise no FAAS.
- 5) Por fim, no último experimento foi realizado apenas o procedimento de extração por ponto nuvem e os processos de extração a ela atribuída. Para esse experimento, foi realizado o procedimento de CPE, proposto por REZENDE, (2011), o mesmo realizado no experimento 3 e 4. Onde ao final a fase rica foi separada e adicionada a ela 1,0 mL de etanol e levado para análise no FAAS.

## 4.7 Desempenho analítico

### 4.7.1 Avaliação da seletividade

Os possíveis íons interferentes foram escolhidos a partir de possíveis metais presentes em diversas amostras aquosas. Para esse experimento avaliou-se 7 íons metálicos diferentes,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Para este estudo foi realizado um planejamento fatorial fracionário  $2^{7-3}$ , resultando em um total de 16 experimentos, e o  $\text{Cd}^{2+}$  estava presente em todas as soluções na concentração de 1,0 mg/L. A composição do planejamento, os níveis selecionados na tabela 8.

**Tabela 8** - Matriz do planejamento fatorial fracionário para avaliação da seletividade.

Experimento	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
1	-	-	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	+	-	+
3	-	+	-	-	+	+	-
4	+	+	-	-	+	+	+
5	-	-	+	-	-	+	+
6	+	-	+	-	-	+	-
7	-	+	+	-	+	-	+
8	+	+	+	-	-	-	-
9	-	-	-	+	+	+	+
10	+	-	-	+	+	+	-
11	-	+	-	+	-	-	+
12	+	+	-	+	-	-	-
13	-	-	+	+	-	-	-
14	+	-	+	+	-	-	+
15	-	+	+	+	+	+	-
16	+	+	+	+	+	+	+

Para as condições dos níveis, adotou-se o nível baixo (-) como 0,0 mg L<sup>-1</sup> de íon interferente e o nível alto (+) como 1,0 mg L<sup>-1</sup> de íon interferente, e em todas as soluções há a presença do analito estudado, o Cd (II), na concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.7.2 Estabilidade

A estabilidade do adsorvente foi avaliada, submetendo-se uma mesma alíquota de 20,0 mg do adsorvente (casca da semente de moringa magnetizada) a 15 sucessivas repetições de extração com o procedimento de CPE em combinação com a SPE. As

condições utilizadas neste ensaio, foram aquelas anteriormente otimizadas. A análise dos dados foi feita graficamente.

#### **4.7.3 Parâmetros do desempenho: faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (FPC).**

Para que se tenha confiança em uma nova metodologia analítica é preciso que haja uma validação desta, e isso pode ser realizado a partir da análise dos parâmetros: faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e fator de pré-concentração (FPC). Para esse experimento os ensaios foram realizados em concentrações mais baixas que a otimização, por isso serão tratadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A precisão foi avaliada em termos da repetitividade após 15 extrações sucessivas de soluções de Cd (II)  $1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

A faixa linear foi avaliada e estudada em triplicata no intervalo de 0,01 a  $5000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A sensibilidade foi determinada como sendo o coeficiente angular da equação da reta da curva de calibração submetida ao procedimento de pré-concentração.

O limite de detecção (LD), que é definido pela menor quantidade de analito que um método consegue detectar e o limite de quantificação (LQ), definido pela menor quantidade de analito que um método consegue quantificar com precisão e exatidão, foram parâmetros calculados a partir do desvio padrão do branco e a sensibilidade do método. No qual o branco foi realizado a partir da análise de 15 extrações sucessivas.

$$LD = 3.\sigma_{\text{branco}}/\text{sensibilidade}$$

$$LQ = 10.\sigma_{\text{branco}}/\text{sensibilidade}$$

E por fim o fator de pré-concentração (FPC) foi estimado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem etapa de pré-concentração (FERREIRA, et al., 2003).

#### **4.7.4 Teste de precisão**

A precisão de um método pode ser expressa a partir da avaliação da proximidade de dados obtidos em uma série de medidas múltiplas de uma mesma amostra e pode ser

avaliada segundo a ANVISA em termos de reprodutibilidade ou precisão intermediária e repetibilidade. Para a análise da repetibilidade foram realizadas 9 extrações, em um mesmo dia, em três horários diferentes, manhã, tarde e noite, para isso foi utilizada uma solução de Cd (II) a  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , submetida ao método de extração otimizado. Já para a análise da precisão intermediária ou reprodutibilidade do método, foram realizadas 9 extrações, em três dias diferentes, com as mesmas condições descritas para a análise da repetibilidade.

#### **4.7.5 Exatidão**

Para a avaliação da exatidão do método foram realizados testes de recuperação, com adição de padrão em quatro tipos de amostras aquosas diferentes (água mineral, água de torneira, água de bebedouro e água de represa). Para esse experimento foi construída uma curva de calibração para cada amostra dentro da faixa linear de trabalho do método.

O teste foi realizado submetendo os pontos das curvas à metodologia proposta neste trabalho, CPE modificada, sob as condições previamente otimizadas e os experimentos foram realizados em triplicata. O eluato obtido em cada experimento foi analisado no FAAS. Então, os resultados foram avaliados a partir da concentração “recuperada” em cada amostra.

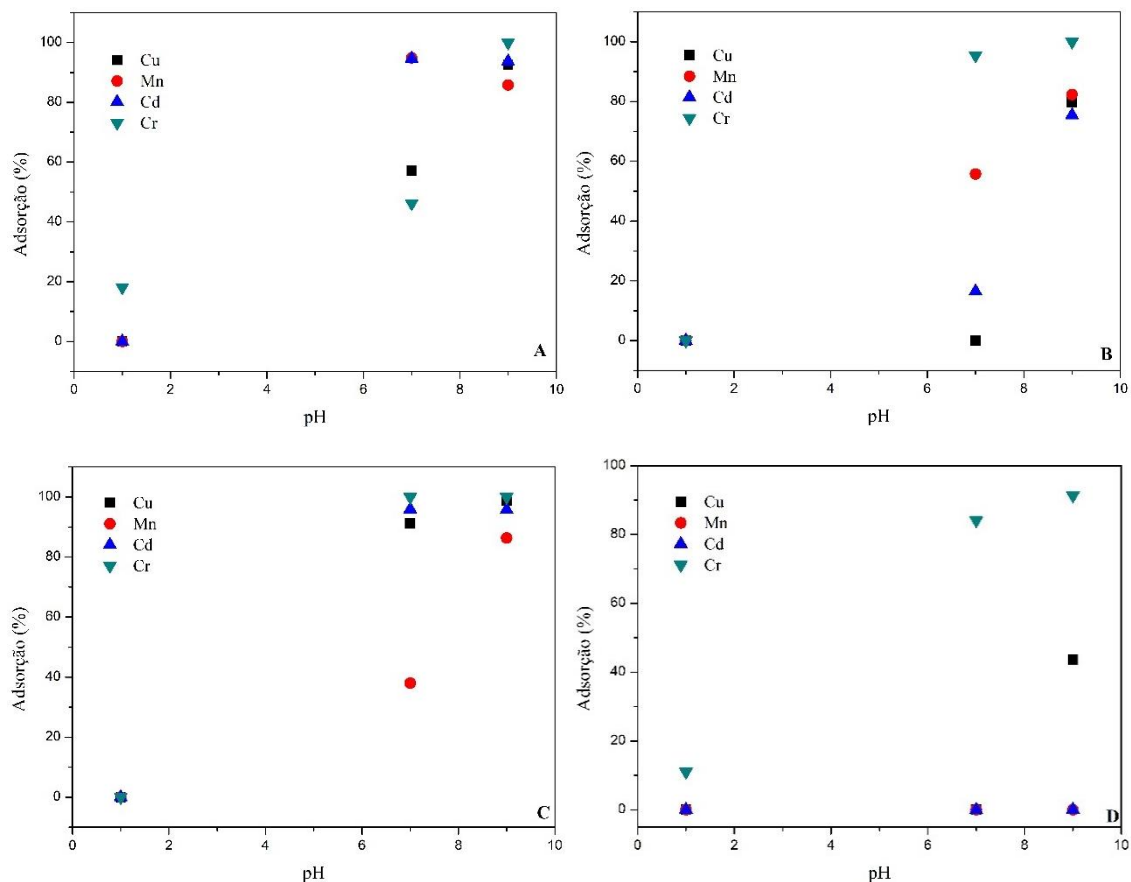
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Escolha do adsorvente e íon metálico a ser extraído**

Foram testados quatro tipos de adsorventes diferentes, dentre eles, dois naturais, a casca da semente e a semente de *Moringa oleífera* magnetizadas e dois sintetizados em laboratório, sendo eles a hematita e magnetita. Após o preparo de todos os adsorventes escolhidos para serem avaliados neste trabalho, estes foram testados em relação ao seu potencial adsorptivo frente a quatro íons metálicos diferentes: Cd (II), Cr (III), Mn (II) e Cu (II).

De acordo com a figura 12, no conjunto de gráficos percebe-se que no valor de pH ácido estudado, pH 1, baixa ou nenhuma adsorção ocorre para os quatro adsorventes testados, frente aos quatro íons metálicos. Observa-se ainda que quando o pH está neutro há uma variação na porcentagem de adsorção observada.

**Figura 12** – Conjunto de gráficos apresentando a porcentagem de adsorção dos íons metálicos para cada um dos adsorventes testados.



**Legenda** – Gráficos de porcentagem de adsorção dos íons para os adsorventes. (A) Casca da Moringa magnetizada, (B) Semente da Moringa magnetizada, (C) Hematita e (D) Magnetita.

Então no pH 7 a adsorção ocorre para praticamente todos os adsorventes e todos os íons estudados, indo de nenhuma adsorção como no gráfico D da figura 12, referente ao comportamento da magnetita, até quase 100% de adsorção para os demais adsorventes estudados.

Nota-se que a magnetita (FIGURA 12-D) possui baixa ou nenhuma adsorção para os íons Cd (II) e Mn (II) em toda a faixa de pH avaliada. Já para o íon Cr (III) em valores de pH 7 e 9 são observadas porcentagens de adsorção em torno de 80%. E para o íon Cu (II), o material apresenta potencial adsorptivo apenas em pH 9 com valores próximos a 50%.

Para a semente de moringa magnetizada (FIGURA 12-B), observa-se para alguns dos íons testados, porcentagens de adsorção significativas em pH 7. Sendo que para os íons Cu (II), Cd (II) e Mn (II) encontra-se adsorções próximas a 80% em pH 9 e apenas para

o íon Cr (III) nesse mesmo valor de pH, são observadas porcentagens de adsorção próximas aos 100%.

As melhores porcentagens de adsorção, de um modo geral, são apresentadas pelas cascas de moringa magnetizadas e para a hematita (FIGURA 12-A e 12-C). Nesses casos é possível analisar que há adsorção de Cd (II) próximas a 100% em pH 7,0. Além disso para a figura 12-A observa-se que nesse mesmo valor de pH há adsorção próxima a 100% para o Mn (II) e próxima de 40 a 50% para os íons Cu (II) e Cr (III). Já na figura 12-C além do Cd (II), o Cr (III) e Cu (II) também são observadas porcentagens de adsorção próximas a 100% e próxima a 40% para o Mn (II) em pH 7,0. Ao analisar as adsorções em pH 9,0 verifica-se que estão próximas a 100% para todos os íons avaliados.

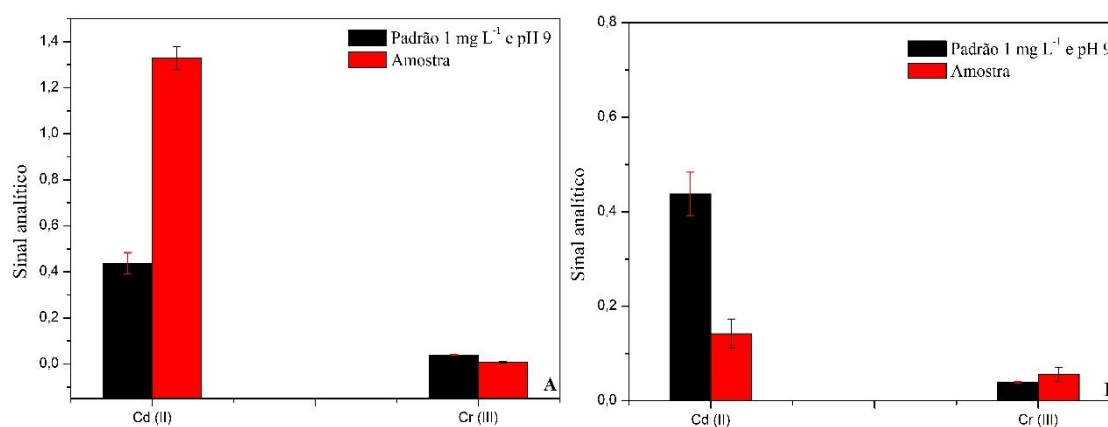
Assim, com base no desempenho adsorptivo dos materiais testados, as cascas da semente da moringa magnetizada e a hematita, foram escolhidas para serem testadas no procedimento de CPE modificada combinado com a SPE, avaliando como analitos os íons Cr (III) e Cd (II).

### **5.1.1 Teste no procedimento CPE modificado combinado com SPE**

O procedimento apresentado no fluxograma da figura 8, foi avaliado, utilizando como adsorventes as cascas de sementes de moringa magnetizadas e a hematita, testando seu potencial de extração para os íons Cd (II) e Cr (III). De acordo com os resultados apresentados na figura 13-A, é possível perceber que utilizando as cascas das sementes de moringa magnetizadas, em relação ao íon cádmio, o eluato apresentou sinal analítico cerca de 3 vezes maior que o padrão, enquanto para o íon cromo nenhum sinal é observado para o eluato. Este comportamento evidencia que para íon Cd (II), o procedimento proposto apresenta potencial para extrair e pré-concentrar.

Para a hematita (FIGURA 13-B) observa-se para o íon cádmio, que o eluato apresentou sinal analítico menor que o padrão, mostrando que não houve extração significativa. Para o íon cromo, mesmo o sinal analítico do eluato sendo vagamente maior que o sinal analítico do padrão, não é um valor significativo para extrair e pré-concentrar.

**Figura 13** – Teste do procedimento CPE modificada em relação aos adsorventes estudados.



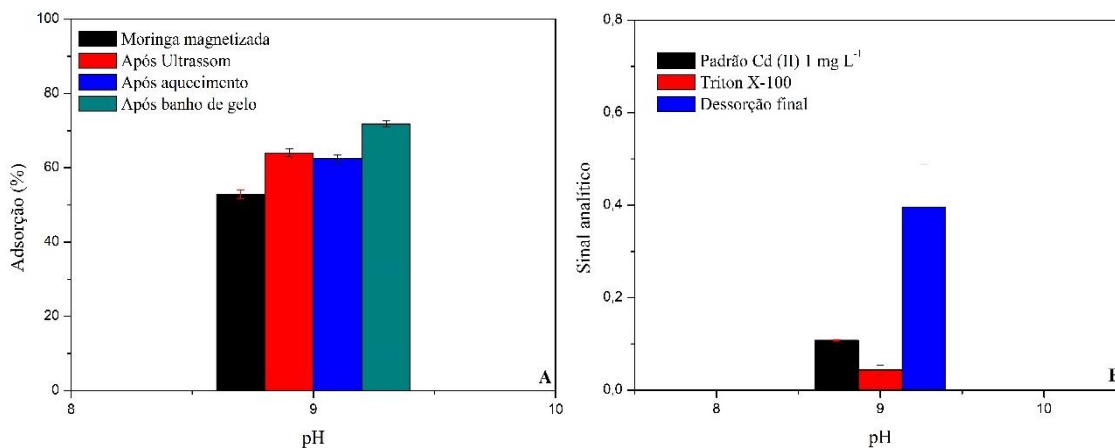
**Legenda** – Gráficos: (A) Cascas de semente da *Moringa oleifera* magnetizada e (B) Hematita. Íons metálicos estudados Cd(II) e Cr(III).

Assim, as cascas das sementes de *Moringa oleifera* magnetizadas foram utilizadas como fase sólida a ser avaliada no procedimento de CPE modificada em combinação com a SPE, tendo como analito o íon cádmio. Uma vez que a fase sólida utilizada possui características magnéticas, tem-se uma combinação entre a extração por ponto nuvem e a extração em fase sólida magnética (do inglês, MSPE).

#### 5.1.1.1 Analisando etapas do procedimento CPE modificada

Uma análise minuciosa das etapas do procedimento combinado foi realizada, a fim de verificar o comportamento de cada uma delas e analisar se a combinação das técnicas se apresenta mais eficiente do que as técnicas isoladas. A figura 14 mostra os resultados obtidos em um gráfico que apresenta a porcentagem de adsorção (FIGURA 14-A) e outro gráfico que apresenta o sinal analítico (FIGURA 14-B) obtido em cada etapa.

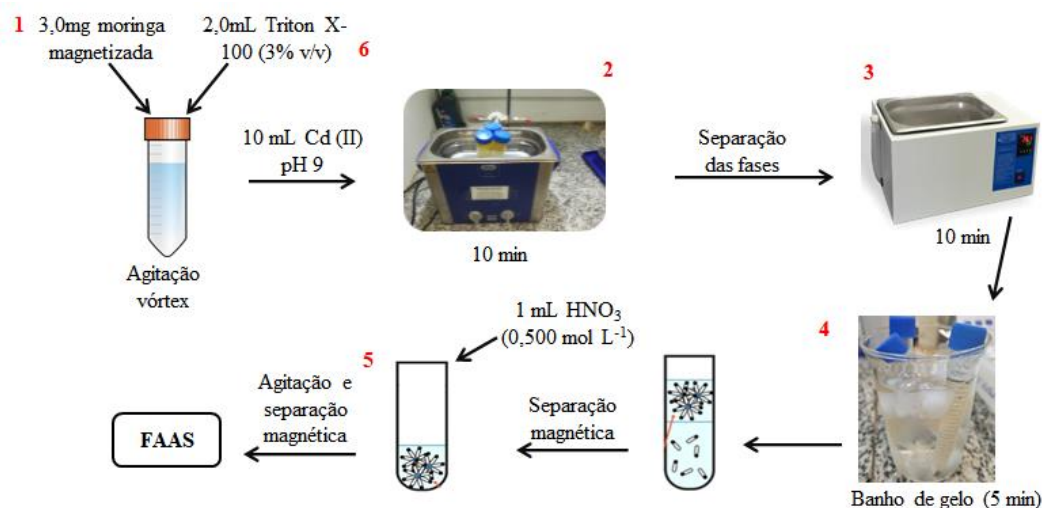
**Figura 14** - Teste das etapas do procedimento tanto na adsorção como após a extração completa, e o procedimento de CPE e MSPE separados.



Fonte: Própria autora.

Essa diferenciação em dois gráficos com respostas diferentes, deve-se ao fato de que no procedimento combinado, até a etapa de resfriamento em banho de gelo, espera-se que ocorram os processos relacionados à adsorção do íon metálico, enquanto nas etapas seguintes espera-se que aconteçam os fenômenos relacionados à eluição ou dessorção do íon metálico da superfície do adsorvente. Assim, para as primeiras etapas a eficiência foi medida em termos da porcentagem de adsorção e para as etapas seguintes, onde espera-se que o íon estudado seja dessorvido, a eficiência foi medida em termos de sinal analítico.

**Figura 15** – Procedimento e etapas analisadas.



O gráfico da figura 14 pode ser mais bem compreendido, detalhando os procedimentos realizados, conforme mostra a figura 15:

1. O adsorvente é acrescentado à solução contendo o íon cádmio em pH 9 e a mistura foi agitada e submetido a CPE modificada, sem adição de surfactante. Nesta etapa, o adsorvente foi magneticamente separado e o sobrenadante analisado por FAAS, tendo sido observada uma porcentagem de adsorção próxima a 50%, representada pela coluna em preto no gráfico (FIGURA 14-A).
2. Após o adsorvente ser acrescentado à solução contendo o íon cádmio em pH 9,0 na presença do surfactante, a mistura, surfactante + adsorvente + solução de  $\text{Cd}^{2+}$ , foi agitada e levada ao banho ultrassom por 10 minutos. Após esse tempo, foi realizada a separação magnética e o sobrenadante analisado por FAAS. Nessa etapa, representada pela coluna em vermelho, a porcentagem de adsorção observada aumentou para cerca de 60%. Esse aumento pode ser relacionado à energia fornecida pelo procedimento de ultrassom, que atua como energia auxiliar, favorecendo a interação entre o adsorvente, surfactante e o analito.
3. Na coluna em azul, é apresentado o resultado para a análise do sobrenadante obtido após se realizar todo o procedimento descrito em 2, mais o aquecimento em banho-maria por 10 minutos, sendo que não foram observadas diferenças significativas na porcentagem de adsorção em comparação à etapa anterior. Nesta etapa, espera-se que ocorra a formação das micelas, facilitando a interação entre analito, adsorvente e micelas.
4. Por fim, na coluna em verde, é apresentada a porcentagem de adsorção obtida após a realização de todos os procedimentos descritos anteriormente, mais o repouso em banho de gelo. Nesta etapa, espera-se que ocorra a separação das fases, sendo que a fase rica deve conter o adsorvente com o analito retido em sua superfície. Após esta separação, a fase sólida foi magneticamente separada e o sobrenadante analisado por FAAS, tendo sido observada uma porcentagem de adsorção próxima a 70%.
5. Para as etapas finais as respostas analisadas foram em relação ao sinal analítico, pois envolvem processos de eluição. Nesta etapa foi avaliado todo o procedimento da etapa 4 e acrescentado a etapa de eluição, após a adição de 1,0 mL de eluente  $\text{HNO}_3$  a mistura foi agitada, o adsorvente separado com auxílio de um ímã e o sobrenadante levado para leitura no FAAS.

6. Nesta etapa, todo o procedimento foi realizado sem a adição do adsorvente natural magnético. Somente com a adição do surfactante e da solução de Cd(II), após a adição do HNO<sub>3</sub>, a mistura foi agitada e levada para leitura no FAAS.

Deste modo, conclui-se que a adoção da extração por ponto nuvem combinada com a extração em fase sólida magnética, promove um aumento de cerca de 20% na porcentagem de adsorção observada no procedimento realizado na etapa 1.

No segundo gráfico (Figura 14-B), foram avaliados os procedimentos referentes à dessorção/eluição do analito retido na fase sólida. Como comparação na coluna em preto é apresentado o sinal analítico da solução padrão de cádmio utilizada no experimento.

A coluna em vermelho mostra o resultado obtido quando todo o procedimento é executado na ausência da fase sólida. Nesse caso, uma vez que o analito não possui hidrofobicidade suficiente para ficar retido no interior das micelas, percebe-se um sinal analítico menor que aquele apresentado para o padrão, evidenciando que a extração não ocorre de maneira eficiente e que a presença da fase sólida se faz importante.

A coluna em azul, apresenta o resultado obtido após a finalização das etapas de 1 a 4 descritas anteriormente, adicionada a etapa de eluição (5), onde, após o repouso em banho de gelo e posterior separação magnética da fase sólida, foi adicionada, uma quantidade de uma solução ácida (HNO<sub>3</sub>) que atua como eluente, promovendo a dessorção do analito. Neste caso, um sinal analítico cerca de quatro vezes maior que o padrão foi observado, apontando que houve tanto a extração quanto a pré-concentração do analito ao final do procedimento.

## **5.2 Caracterização da casca da semente de moringa magnetizada**

Tendo as cascas da semente de moringa magnetizadas apresentado os melhores resultados, faz-se importante caracterizar esse material, a fim de conhecer e propor possíveis mecanismos para os processos de adsorção.

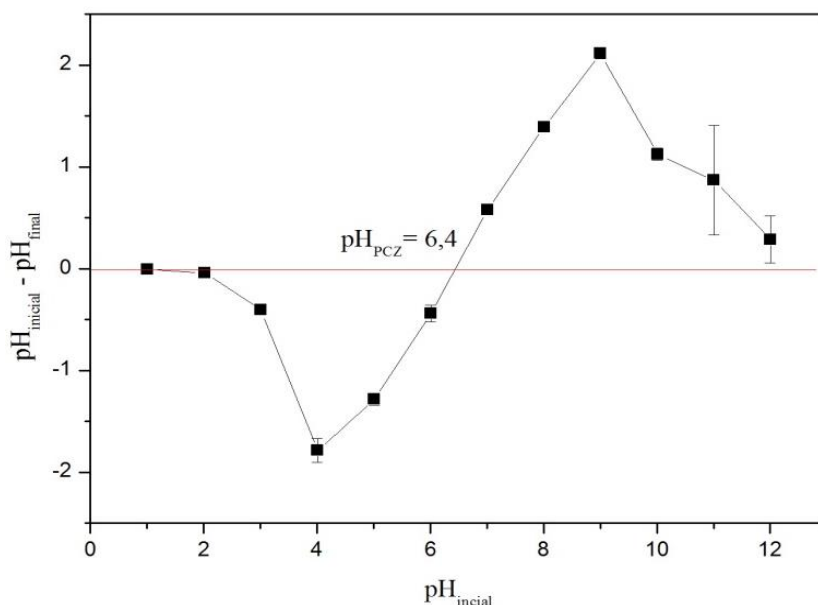
### **5.2.1 pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)**

O estudo do pH no seu ponto de carga zero é de extrema importância afim de se obter informações a respeito do comportamento das cargas superficiais presentes na estrutura

e superfície do adsorvente. Com isso se conhece o valor de pH em que essas cargas são nulas. Assim, com a análise da figura 16 que apresenta o comportamento de cargas superficiais das cascas de moringa magnetizada, o valor desse pH é em torno de 6,4 onde as cargas positivas são iguais às cargas negativas, resultando em um valor nulo em sua carga superficial.

Desse modo quando as cascas de semente da moringa magnetizadas são colocadas em uma solução com pH acima do  $pH_{PCZ}$ , nesse caso pH de 6,4, as cargas predominantes na superfície do material são cargas negativas, favorecendo preferencialmente a adsorção de cátions. Quando o adsorvente é colocado em um meio com pH abaixo do  $pH_{PCZ}$  cargas positivas são predominantes na superfície do material, adsorvendo preferencialmente ânions.

**Figura 16-** pH no ponto de carga zero do adsorvente magnético.



Fonte: Própria autora.

### 5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

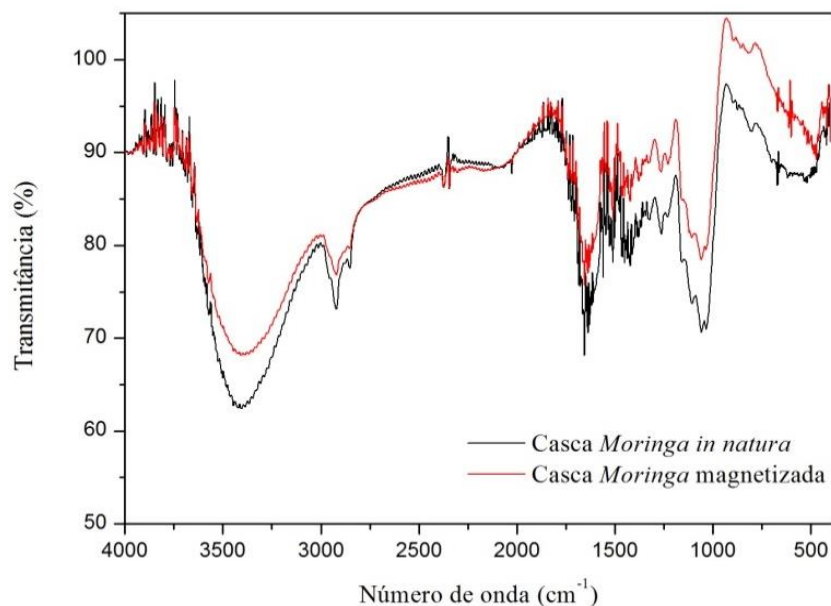
A espectrometria na região do infravermelho é uma técnica amplamente aplicada na caracterização de compostos químicos, mostrando a partir das interações e vibrações das ligações das moléculas e átomos entre si, a presença de grupos funcionais. Nela é possível observar as vibrações dos estiramentos de ligações como O-H, C=O, N-H através das bandas e regiões características de cada uma dessas ligações (PAVIA, et al., 2010).

A caracterização das cascas de moringa magnetizada é de suma importância, pois permite observar se houveram mudanças significativas na superfície do material, principalmente após a realização da funcionalização magnética. Nesse sentido, foi realizada a análise espectroscópica na região do infravermelho, tanto para o material *in natura* quanto para o material após a magnetização.

Através do espectro mostrado na figura 17, é possível notar que não existem mudanças significativas no material após a funcionalização magnética da moringa, apontando que os grupos funcionais que estão presentes na estrutura das cascas de sementes de *Moringa oleífera in natura* e que fazem com que a adsorção do analito no material ocorra, também estão presentes no material magnetizado. Sendo possível observar bandas características de estiramento O-H de álcoois, fenóis e água em torno de 3400 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , estiramentos de vibrações simétricas e assimétricas de ligações C-H de hidrocarbonetos em torno de 2800 e 2900  $\text{cm}^{-1}$ , estiramentos em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  referente a ligações C=O de carbonila e C-O de éteres (NAKAMOTO, 1997; PAVIA et al., 2010).

Vale ressaltar que podem ser observadas ligações Fe-O presentes na superfície do material magnetizado, porém essas ligações aparecem normalmente em número de ondas abaixo de 500  $\text{cm}^{-1}$ , o que não fica nítido no espectro de infravermelho. Portanto a mudança magnética na superfície do material contribui para que o processo de extração seja facilitado no que diz respeito à retirada desse adsorvente do meio aquoso, por meio da aplicação de um ímã.

**Figura 17** – Espectro de Infravermelho (IV) da casca de Moringa *in natura* e magnetizada



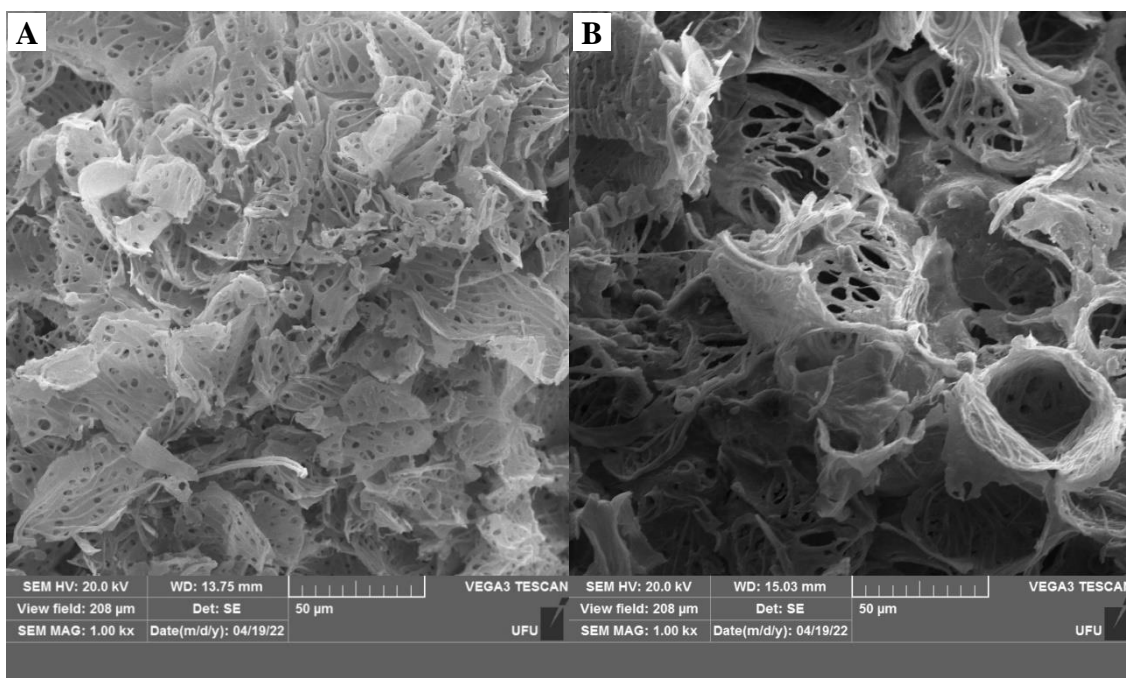
Fonte: Própria autora.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS)

A análise do MEV tem como objetivo averiguar a morfologia do material, nesse caso as cascas de semente da moringa magnetizada. Nessa técnica, a superfície de uma amostra é varrida com um feixe de elétrons, e os elétrons refletidos são coletados e então são exibidos na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013), as imagens coletadas representam as características da superfície da amostra, portanto sua morfologia.

Na figura 18, é possível observar as micrografias realizadas para dois materiais: cascas de moringa *in natura* (FIGURA 18-A) e cascas de moringa magnetizada (FIGURA 18-B). Por se tratar da *Moringa oleífera*, um material natural, nota-se a partir das imagens que esta possui uma matriz heterogênea, um material amorfo (sem estrutura definida) e poroso. Ao analisar as imagens do material após a sua magnetização, verifica-se um aumento nos tamanhos dos poros presentes em sua estrutura, podendo se tratar de uma união dos poros presentes no material antes do processo de magnetização, o qual seria uma possível explicação para esse aumento.

**Figura 18** – Micrografias da Moringa in natura (A) e da Moringa magnetizada (B), ampliada em 1000 vezes.

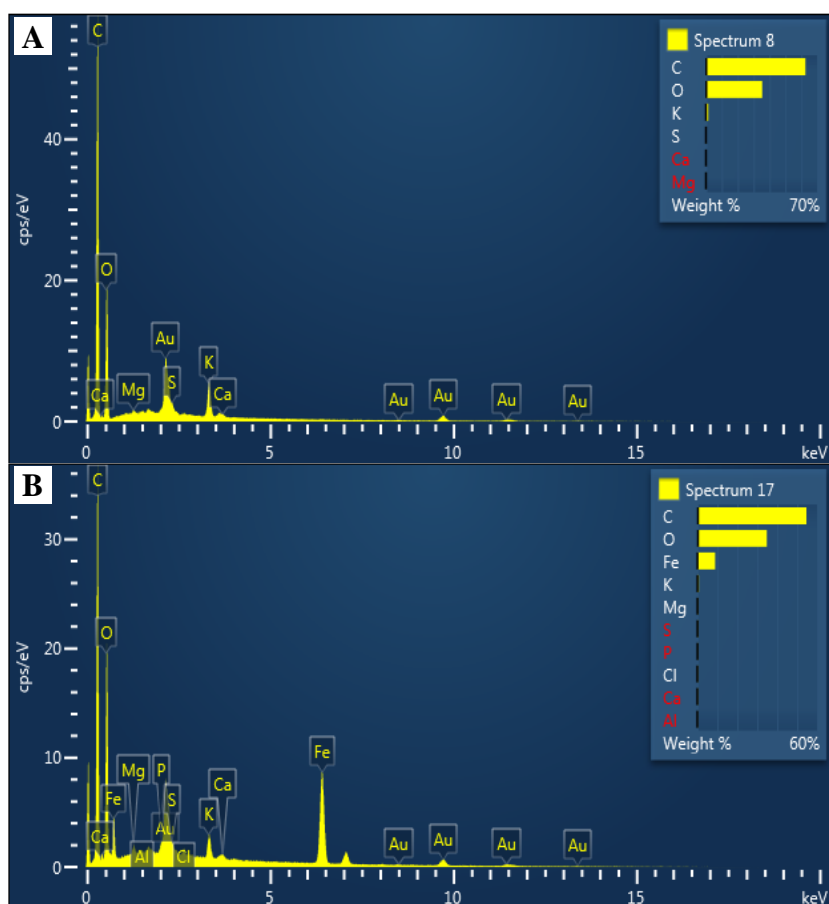


De modo geral, o processo de adsorção é influenciado por vários fatores, como área superficial, poros, grupos funcionais presentes na estrutura do material, dentre outros. Então, conhecer as características morfológicas do material é de grande importância para entender se o material irá adsorver com mais eficiência algum analito. Desse modo, materiais que possuem uma maior área superficial e grandes quantidades de poros, são bons adsorventes, influenciando no processo de adsorção (CALLISTER JÚNIOR; RETHWISCH, 2013), portanto ao analisar a presença de grandes quantidades de poros e os grupos funcionais da casca da semente de moringa magnetizada, é possível inferir que esse material é um adsorvente eficiente.

Uma vez que a análise foi feita com um equipamento acoplado com um detector EDS, é possível se ter uma noção dos elementos presente nesses materiais, tanto a casca de semente de moringa *in natura*, quanto a casca de semente de moringa magnetizada. Essa análise é importante pois, após o processo de funcionalização do material a partir do fluído ferromagnético, o principal elemento que será inserido em sua superfície dando a característica de um material magnético, é o ferro.

A partir da análise da figura 19 é possível perceber que antes do processo, analisando os elementos nas cascas de semente de moringa *in natura*, estavam presentes em maiores concentrações elementos como carbono, oxigênio, potássio e enxofre, elementos esses característicos de materiais orgânicos (FIGURA 19-A). Porém, após o processo de magnetização, já que se trata de uma técnica comparativa, as porcentagens de carbono e oxigênio reduziram e houve um surgimento em porcentagens significativas de ferro (FIGURA 19-B), sendo assim, possível afirmar que o processo de magnetização foi eficiente.

**Figura 19** – Análise de EDS das cascas de semente de moringa *in natura* (A) e cascas de semente de moringa magnetizada (B).



#### 5.2.4 Difração de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raio X pode ser utilizada no emprego de análises de materiais adsorventes que possuem estrutura cristalina bem definidas ou estrutura amorfas, fornecendo além de sua cristalinidade, análises qualitativas e quantitativas e tamanho de

partícula, proporcionando uma análise dos arranjos atômicos e moleculares em um sólido (CALLISTER JÚNIOR e RETHWISCH, 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

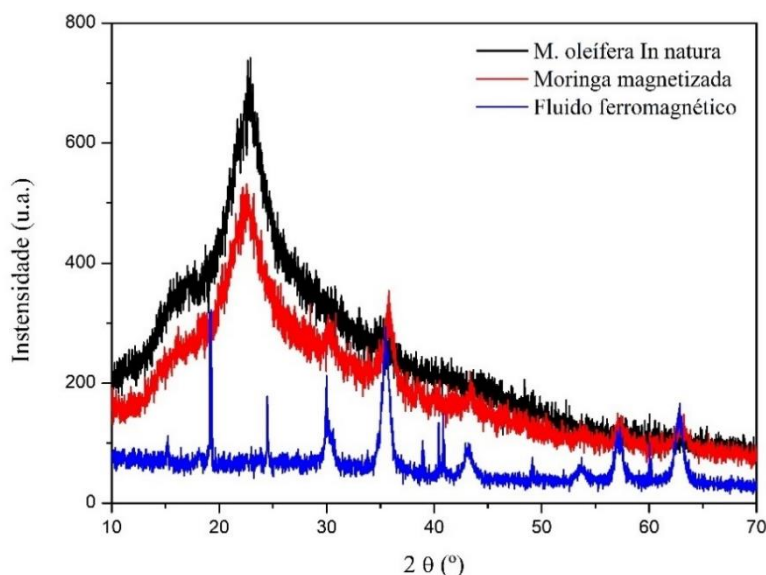
O princípio da técnica se baseia na incidência de raio X em uma amostra, gerando então o fenômeno de difração, que são interferências construtivas e destrutivas, como resultado da interação com os planos atômicos da amostra, permitindo analisar e expressar um conjunto de linhas de difração que estão relacionadas com o espaçamento dos retículos no plano cristalino. O padrão de difração é único para cada material ou cristal, isso permite com que seja possível a identificação da composição dos sólidos a partir do DRX (NASCIMENTO et al., 2014).

Então para esta análise, o DRX é de extrema importância, pois apesar de que o adsorvente obtido a partir das cascas de sementes moringa se tratar de um material amorfo, não possui estrutura cristalina bem definida, há uma modificação na superfície do material, que confere a esse material um magnetismo, e para isso foi utilizado o fluido ferromagnético. Portanto, foi realizado a análise do material *in natura* e após o processo de magnetização, além também da análise do fluido a fim de conhecer sua estrutura e identificar os pontos pertencentes à moringa após a sua magnetização.

Na figura 20 é possível observar o Difrátograma de raio X desses materiais. Como a casca de semente da *Moringa oleífera* é um material natural, está presente em sua estrutura celulose e hemicelulose, e os picos indicativos dessas estruturas estão localizados em  $2\theta = 20^\circ$  a  $25^\circ$ . E tanto na casca de semente da moringa *in natura*, quanto na magnetizada se encontram picos referentes a essa estrutura, indicando que a principal estrutura da moringa é preservada mesmo após o processo de magnetização ser realizado. Além disso, não se observam outros picos nas cascas da semente moringa *in natura*.

Ademais, no difratograma dos outros dois materiais, casca de semente da moringa magnetizada e fluido ferromagnético, é possível notar que existe uma relação entre os picos presentes no fluido com os picos que aparecem na casca de semente da moringa magnetizada, se tratando de picos pertencentes à magnetita, e com isso evidenciando que a magnetita e sua estrutura está presente na casca de semente da moringa magnetizada.

**Figura 20** - Difratoograma de Raio X (DRX) para os materiais avaliados nesse estudo.



Fonte: Própria autora.

### 5.3 Otimização dos parâmetros de extração

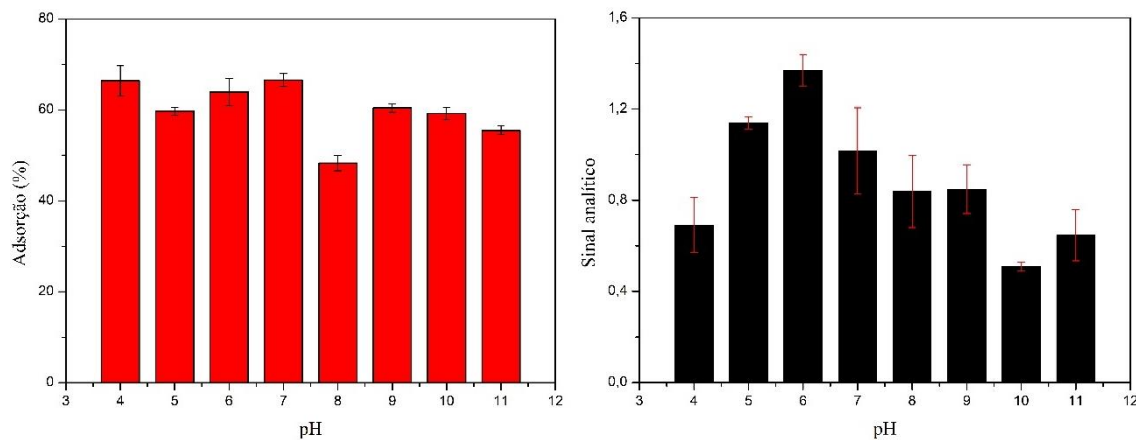
#### 5.3.1 Estudo do pH da solução para a extração de Cd (II)

A influência do valor de pH da solução contendo amostra, é uma das variáveis mais importantes no processo de extração, por isso é o primeiro parâmetro a ser estudado e de maneira univariada, variando o pH de valores mais ácidos, como pH 4 e valores mais básicos, como pH 11.

Pode-se constatar pela figura 21, que a adsorção é eficiente em uma ampla faixa de pH. Em valores entre 4 e 7, porcentagens de adsorção ligeiramente maiores são observadas. Porém, mesmo em valores acima de 7, porcentagens de adsorção superiores a 50% são observadas.

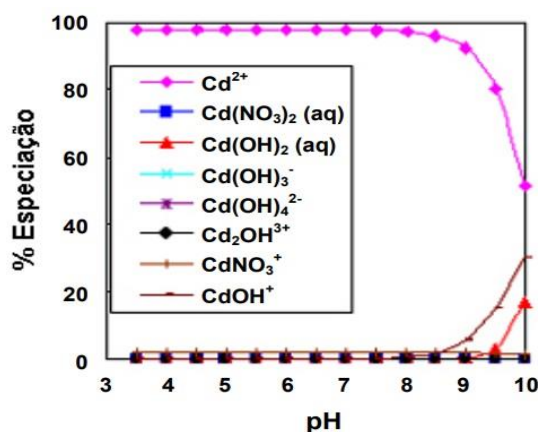
Uma vez que o valor do  $pH_{PCZ}$  está localizado em 6,4, valores de pH acima desse, favorecem preferencialmente adsorção de cátions e com relação ao gráfico de distribuição de espécies do cádmio (FIGURA 22) é possível perceber que em toda a faixa de pH a espécie que prevalece é a espécie positiva ( $Cd^{2+}$ ), o que poderia explicar a adsorção desse íon em valores de pH acima de 7.

**Figura 21** - Influência do valor de pH no processo de extração de Cd (II) a partir do procedimento de CPE modificada.



Fonte: Própria autora.

**Figura 22** - Gráfico da distribuição de espécies de Cd em relação ao pH do meio.



Fonte: PAGANINI, 2007.

Em valores de pH abaixo de 6,4, a superfície das cascas de moringa magnetizada, de acordo com  $pH_{PCZ}$ , do material adsorvente encontra-se carregado positivamente adsorvendo preferencialmente ânions. Os mecanismos de adsorção de um íon metálico em um adsorvente são resultados de uma combinação entre adsorção física e química, e a adsorção do analito ao material adsorvente pode não ocorrer apenas por meio da interação física de atração. A adsorção química também ocorre, envolvendo troca ou partilha de elétrons entre o analito e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, consequentemente sendo mais forte que uma adsorção física.

Nesse sentido, pensando que o adsorvente magnético possui ligações Fe-O, também existam micelas presentes, devido a extração em ponto nuvem, processos de adsorção

química podem estar sendo favorecidos nesses valores de pH. Com isso apesar de não se conhecer qual a relação entre a superfície da moringa magnética com o surfactante presente, algumas explicações possíveis são teorizadas para que a adsorção nesses valores de pH e consequente dessorção posterior sejam mais favoráveis.

A interação do metal com a superfície das cascas de moringa magnetizadas, onde estão presentes ligações Fe-O, pode ocorrer também por meio da formação de ligações do tipo ácido-base de Lewis sendo esta uma possível explicação para as porcentagens de adsorção observadas em valores de pH menores que o  $pH_{PCZ}$ . Óxidos de ferro em geral, como no caso a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), quando estão em meio aquoso apresentam a superfície coberta de grupos Fe-OH, e dependendo do valor de pH, acima ou abaixo do  $pH_{PCZ}$ , os grupos hidroxilas podem ser protonados ou desprotonados, formando  $FeOH_2^+$  ou  $FeO^-$ . Em termos práticos em valores de pH muito baixos, a superfície da magnetita encontra-se mais protonada ( $FeOH_2^+$ ), de acordo com o aumento do pH, mesmo em pH ácidos, espécies de FeOH vão aumentando, além disso espécies de  $FeO^-$  também vão surgindo. Essas espécies explicariam uma possível adsorção química ocorrendo em pH de 4 a 7.

Contudo, após o processo de extração ser concluído e o íon  $Cd^{2+}$  ser eluído, o valor de pH que proporciona o maior sinal analítico é o pH 6 e com um valor de desvio baixo. Onde praticamente, o valor do sinal analítico triplica em comparação ao sinal do padrão de Cd (II) utilizado no experimento, que foi de aproximadamente 0,4, indicando assim que além de extrair o íon, o método nesse valor de pH também é eficiente em pré-concentrar. Portanto para a escolha do pH da extração é necessário garantir que os dois processos, adsorção e dessorção, sejam favorecidos proporcionando assim uma extração efetiva e então para prosseguir com os experimentos o pH adotado como o valor ótimo foi 6.

### **5.3.2 Otimização do procedimento de CPE modificada**

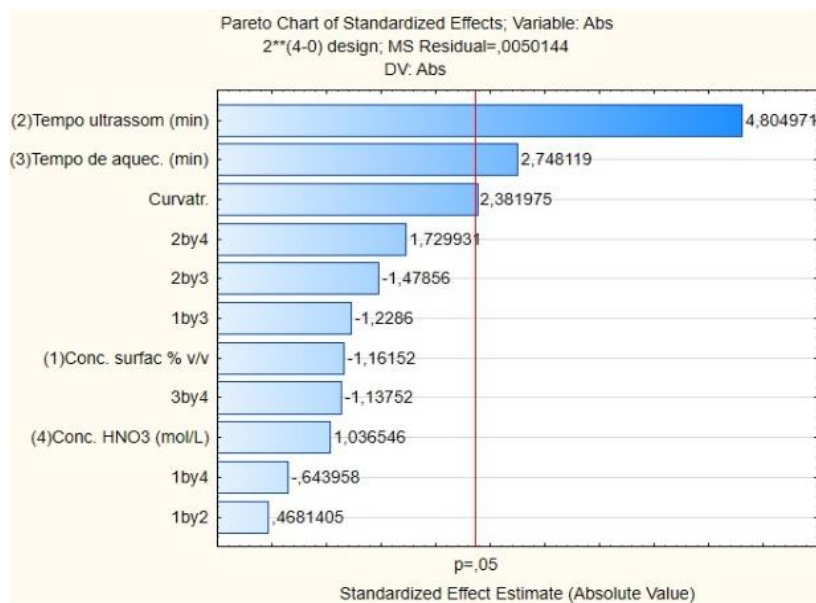
Para se obter uma resposta mais exata sobre os valores que serão utilizados para cada um dos parâmetros estudados em cada etapa, foi realizado um planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central, no qual foram avaliadas quatro variáveis em dois níveis. As variáveis estudadas foram a concentração do surfactante Triton x-100 (% v/v), no nível alto (+) de 5% e nível baixo (-) de 1%, com o ponto central em 3%. As outras duas variáveis são o tempo de ultrassom e o tempo de aquecimento em banho Maria, com o nível alto (+) em

10 min e o nível baixo (-) em 1 min, com o ponto central em 5min e 30s. A última variável estudada foi a concentração do eluente utilizado, nesse caso o  $\text{HNO}_3$ , no qual o nível alto (+) foi de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e o nível baixo (-) em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e o ponto central em  $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ .

Com a realização do planejamento fatorial, foi gerado um gráfico, chamado gráfico de pareto (FIGURA 23), onde são apresentados os efeitos das variáveis principais e suas interações, com nível de confiança de 95%. Neste gráfico, nota-se que duas variáveis são significativas, sendo elas o tempo de ultrassom e o tempo de aquecimento. A curvatura que representa o ponto central também é significativa, porém com um efeito baixo, dando a entender que o que acontece quando as variáveis são mantidas em seus níveis intermediários importa. O sinal dos efeitos é importante, pois eles influenciam no sinal analítico relatando que aquela variável deve se manter no nível alto ou baixo.

Se a variável possui um efeito com sinal negativo, isso informa que ao sair do nível baixo para o alto, o sinal analítico diminui, nesse caso a concentração do surfactante possui um efeito com sinal negativo, então há uma indicação para que essa variável seja mantida em seu nível baixo para que ocorra um aumento do sinal analítico. Já quando o efeito possui um sinal positivo isso informa que ao sair do nível baixo para o alto, o sinal analítico aumenta, como no caso da variável concentração do eluente utilizado,  $\text{HNO}_3$ , portanto essa variável pode ser mantida no nível alto, para que o sinal analítico aumente.

**Figura 23** - Gráfico de pareto, resposta para o planejamento realizado.



A tabela ANOVA (TABELA 9) também deve ser avaliada, pois a partir dela, é possível avaliar se o modelo matemático utilizado no planejamento fatorial descreve de maneira eficiente o sistema em estudo. Nesta tabela, é possível verificar o efeito de cada variável e suas interações e que o coeficiente de correlação está acima de 0,87, indicando que cerca de 87% dos dados experimentais são descritos pelo modelo escolhido. Assim, os efeitos apresentados em vermelho são considerados efeitos significativos para o sistema em estudo, necessitando de estudos mais detalhados. Já as demais variáveis que não apresentam efeitos significativos, tiveram seus valores estabelecidos como base na análise dos sinais de seus efeitos.

**Tabela 9** - Tabela ANOVA, efeito das variáveis e suas interações e valor de R<sup>2</sup>.

Fator	VAR.: Abs; R <sup>2</sup> = 0,87121; Resíduo: 0,0050144
	Efeito
Curvatura	0,028450
(1) C. Surfactante %(v/v)	0,006765
(2) T. Ultrassom (min)	0,115770
(3) T. Aquecimento (min)	0,037869
(4) C. HNO <sub>3</sub> (mol/L))	0,005388
1 by 2	0,001099
1 by 3	0,007569
1 by 4	0,002079
2 by 3	0,010962
2 by 4	0,015006
3 by 4	0,006488

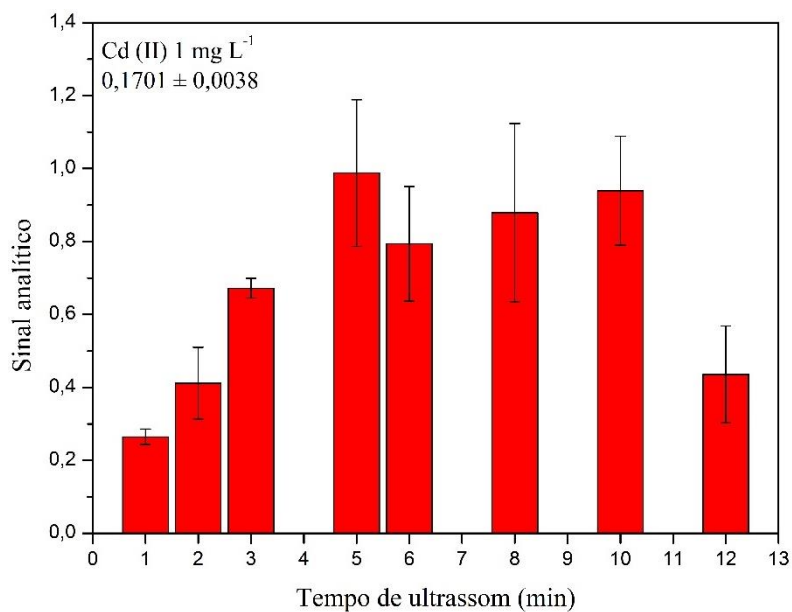
Fonte: Própria autora.

Assim, a concentração do surfactante Triton x-100 foi fixada em 1% v/v e a concentração do eluente, HNO<sub>3</sub>, foi fixada em 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Para avaliar as variáveis que foram significativas no processo de extração, um novo experimento foi realizado, visando avaliar estas mais detalhadamente, sendo otimizado em um procedimento de modo univariado.

### 5.3.3 Estudo univariado do tempo de ultrassom e tempo de aquecimento.

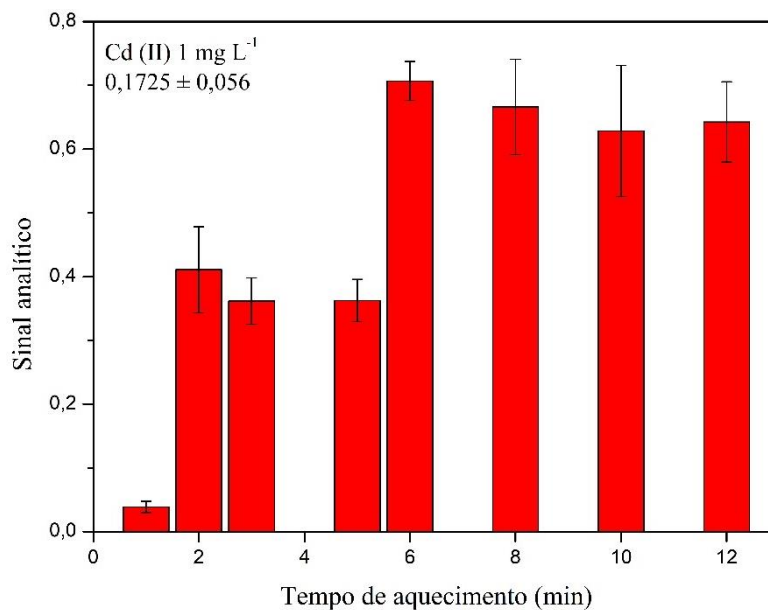
Posteriormente ao planejamento fatorial, nota-se que duas variáveis são significativas no processo de extração do procedimento proposto. Uma vez que o tempo de ultrassom foi a variável que mais influencia, esta foi estudada primeiramente fixando todos os demais parâmetros, e variando seu tempo de 1 a 12 minutos. A partir da figura 24, nota-se que os tempos que proporcionam os melhores valores do sinal analítico estão entre 5 e 10 minutos.

Verifica-se que o sinal analítico considerando os valores do desvio, entre esse tempo (5-10 min) é praticamente igual. Assim, considerando a pequena diferença em termos de sinal analítico que é obtida quando o tempo no banho ultrassom passa de 5 para 10 minutos e pensando-se em frequência analítica, estabeleceu o tempo de 5 minutos de ultrassom para os experimentos futuros.

**Figura 24** - Avaliação do efeito do tempo no banho ultrassom no sinal analítico.

Em seguida após a otimização do tempo de ultrassom em 5 minutos, foi realizada a avaliação do efeito do tempo de aquecimento em banho Maria. Conforme o gráfico da figura 25, em valores de tempo abaixo de 5 minutos o sinal analítico é inferior aos demais tempos, porém já é possível perceber que há uma pré-concentração do analito em relação ao sinal obtido do padrão. Entretanto, para melhores extrações e consequente pré-concentração, o tempo de aquecimento de 6 minutos se mostrou mais eficiente sendo este escolhido e fixado como tempo de aquecimento.

**Figura 25** - Avaliação da influência do tempo de aquecimento no sinal analítico.

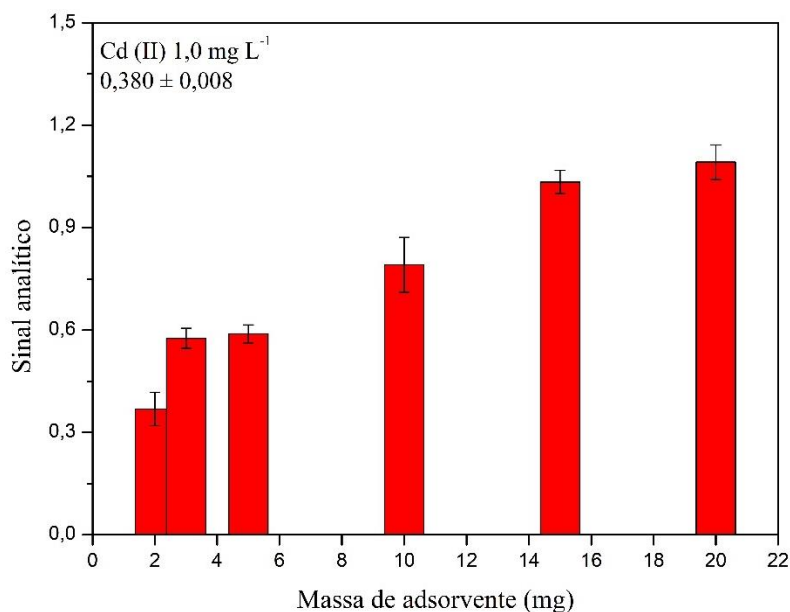


#### 5.3.4 Avaliação da massa da moringa magnetizada

Por fim, um parâmetro muito importante em metodologias de extração em fase sólida é a quantidade de massa que é utilizada no processo, esse é um parâmetro que também foi estudado de maneira univariada. É possível ver a partir da FIGURA 25 que ao aumentar a quantidade de massa há um aumento no valor de absorvância, portanto é preciso que seja utilizada uma massa maior de adsorvente para garantir uma maior adsorção e consequente extração de Cd (II).

Ao se utilizar massas maiores que 20,0 mg não há um aumento significativo no sinal analítico, indicando que massas menores que este valor, são mais eficientes no processo de extração. Ao se utilizar massas maiores que 20,0 mg (25,0 e 30,0 mg) não há aumento significativo no sinal analítico, indicando que massas menores que este valor (20,0 mg) e maiores que 10,0 mg (FIGURA 26) são mais eficientes no processo de extração. Além disso, em termos práticos a separação do adsorvente da solução acaba sendo prejudicada, tanto no processo de adsorção, quanto no processo de dessorção ao se utilizar massas maiores que 20,0 mg. Portanto para a continuação dos experimentos foi adotado a massa de 20,0 mg de adsorvente.

**Figura 26** - Avaliação da influência da massa de moringa magnetiza no processo de extração.



Após a escolha da massa do adsorvente é possível obter todos os parâmetros otimizados para a extração do íon Cd<sup>2+</sup>, a partir da tabela abaixo:

**Tabela 10** - Condições otimizadas para extração.

Parâmetro	Condição otimizada
pH da extração	6
Massa adsorvente	20,0 mg
Conc. Triton x-100	1,0 %
Conc. HNO <sub>3</sub>	1,0 mol L <sup>-1</sup>
Tempo de ultrassom	5 min
Tempo de aquecimento	6 min

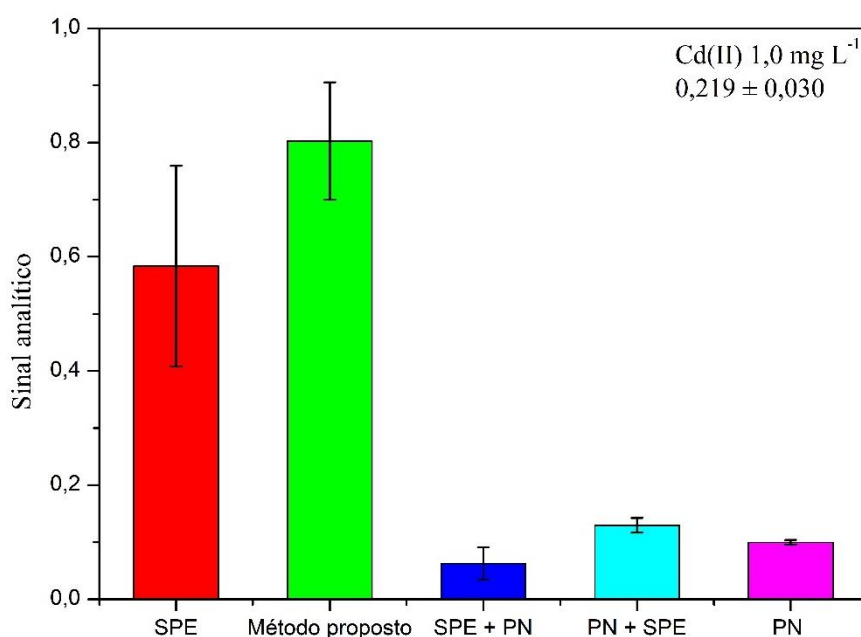
#### 5.4 Procedimento de CPE modificado e procedimentos separados

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura que fazem uso de duas técnicas, realiza esse procedimento, executando uma técnica e depois a outra, como por exemplo, sendo a fase rica submetida a extração em fase sólida, ou a fase sólida submetida a extração por ponto nuvem.

Os resultados apresentados neste estudo, tem a intenção de garantir a utilização dos dois procedimentos de maneira concomitante. Na figura 27, é possível encontrar o resultado de todos os 5 experimentos realizados. Sendo importante enfatizar que somente com a extração em fase sólida já é possível a extração e a pré concentração do íon  $\text{Cd}^{2+}$ . Os outros experimentos ficaram com o valor de sinal analítico abaixo ou no mesmo valor do padrão de Cd (II) utilizado.

O valor de sinal analítico obtido após a realização do procedimento otimizado é o maior valor dentre os outros experimentos, sendo assim o procedimento proposto por este trabalho é àquele que garante uma maior extração do Cd (II), com isso sendo possível concluir que para essa metodologia faz-se necessária o uso do surfactante em conjunto com o adsorvente.

**Figura 27** - Resultado obtido do sinal analítico para os procedimentos separados, juntos e o proposto por este trabalho.



## 5.5 Validação do método analítico

### 5.5.1 Seletividade

A seletividade do método analítico pode ser definida pela sua capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra ou sua matriz (ANVISA, 2022). Portanto a análise de

seletividade mostra se o método de extração é seletivo para cádmio. Caso qualquer outro íon metálico presente na amostra for extraído, essa extração não representará nenhum prejuízo para a determinação de íons cádmio.

É realizada a fim de verificar se algum possível interferente poderá prejudicar na extração do íon Cd (II). É definida pela sua capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse, para que a competição entre o íon concomitante e analito ocorra, irá depender da concentração do interferente quanto do analito em solução, além da afinidade deles com a superfície do adsorvente e do número de sítios ativos disponíveis (ANVISA, 2022).

Para este experimento, foi realizado um planejamento fatorial fracionado  $2^{7-3}$ , resultando em um total de 16 experimentos, na tabela 11 é possível observar a matriz do planejamento e a resposta analítica.

**Tabela 11** - Matriz do planejamento fatorial fracionário e resposta analítica em absorbância.

Exp.	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Absorbância
1	-	-	-	-	-	-	-	0,402
2	+	-	-	-	+	-	+	0,463
3	-	+	-	-	+	+	-	0,461
4	+	+	-	-	+	+	+	0,495
5	-	-	+	-	-	+	+	0,507
6	+	-	+	-	-	+	-	0,534
7	-	+	+	-	+	-	+	0,492
8	+	+	+	-	-	-	-	0,514
9	-	-	-	+	+	+	+	0,488
10	+	-	-	+	+	+	-	0,546
11	-	+	-	+	-	-	+	0,570
12	+	+	-	+	-	-	-	0,523
13	-	-	+	+	-	-	-	0,528
14	+	-	+	+	-	-	+	0,597
15	-	+	+	+	+	+	-	0,514
16	+	+	+	+	+	+	+	0,584

Ao analisar a significância dos efeitos pela tabela ANOVA (TABELA 12) e o gráfico de pareto com 95% de confiança (FIGURA 28), nota-se que os valores dos efeitos e residual são baixos, os íons metálicos que são significativos e interferem no sistema são aqueles que estão em vermelho, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup>, e que o coeficiente de determinação é

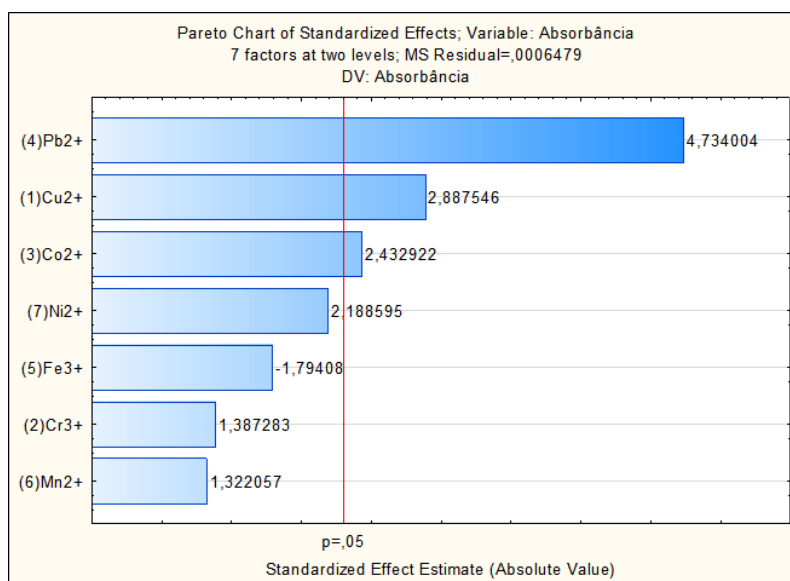
acima de 0,85, significando que os valores experimentais encontrados correspondem que 85% do modelo matemático proposto.

**Tabela 12** – Tabela ANOVA, efeitos dos íons interferentes e  $R^2$ .

Fator	VAR.: Abs; $R^2= 0,85661$ ; Resíduo: 0,0006479
	Efeito
(1) $\text{Cu}^{2+}$	0,005402
(2) $\text{Cr}^{3+}$	0,001247
(3) $\text{Co}^{2+}$	0,003835
(4) $\text{Pb}^{2+}$	0,014520
(5) $\text{Fe}^{3+}$	0,002085
(6) $\text{Mn}^{2+}$	0,001132
(7) $\text{Ni}^{2+}$	0,003103

Entretanto, a partir de uma análise mais minuciosa e analisando o gráfico de pareto (FIGURA 28) nota-se que o íon metálico que possui um maior efeito é o chumbo, depois o cobre e por último o cobalto. Visto que esses íons foram estudados em concentrações acima de concentrações a nível traço (concentrações abaixo de ppb), essa interferência não se torna um problema para o método analítico desenvolvido. Geralmente a interferência pode estar ligada a fatores como massa atômica, eletronegatividade e raio atômico.

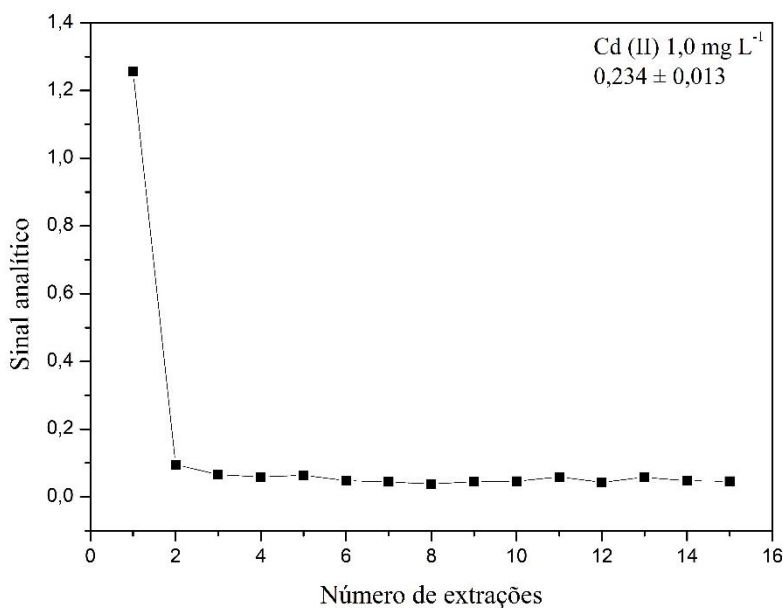
Além disso, existem outros tipos de interferência que podem acontecer tanto na competição pelos sítios ativos no momento da adsorção, quanto no passo final do processo de análise, que é o processo de atomização, no FAAS. A interferência na atomização ocorre quando um elemento facilmente ionizável altera a ionização de um elemento menos ionizável, onde os elementos que são facilmente ionizados produzem elétrons que deslocam o equilíbrio de ionização do analito e isso favorece a formação de átomos neutros (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

**Figura 28** - Gráfico de pareto da interferência dos íons metálicos estudados.

Também é pertinente observar que os outros íons metálicos estudados não interferem significativamente, podendo destacar o  $\text{Fe}^{3+}$ , pois esse é um elemento que está presente no meio aquoso estudado devido ao processo de magnetização do adsorvente, e esse íon não interfere significativamente no processo de extração do  $\text{Cd}^{2+}$ , se tornando vantajoso para o método.

### 5.5.2 Estabilidade

A estabilidade da moringa magnetizada foi avaliada a partir de sucessivos ciclos de extrações, com os parâmetros otimizados, utilizando uma mesma quantidade de massa de adsorvente. Os resultados podem ser observados na figura 29, onde é possível observar que o material adsorvente proposto possui uma baixa estabilidade, não sendo possível a reutilização desse material em outras extrações.

**Figura 29** - Estabilidade da moringa magnetizada após ciclos de extração.

Apesar de materiais naturais possuírem uma boa condição de estabilidade quando utilizados como adsorventes, esse é um processo diferente dos demais, por se tratar de uma extração em ponto nuvem combinada com a extração em fase sólida. Ademais esse material está com a sua superfície modificada, como é o caso da magnetização da casca de semente da moringa, onde existem espécies da magnetita,  $\text{FeOH}_2^+$ ,  $\text{FeOH}$  e  $\text{FeO}^-$ , considerando isso e que ao eluir o metal utiliza-se um ácido com uma concentração relativamente mais alta, o adsorvente acaba perdendo tanto sua característica magnética, quanto sua estabilidade ao repetir os ciclos.

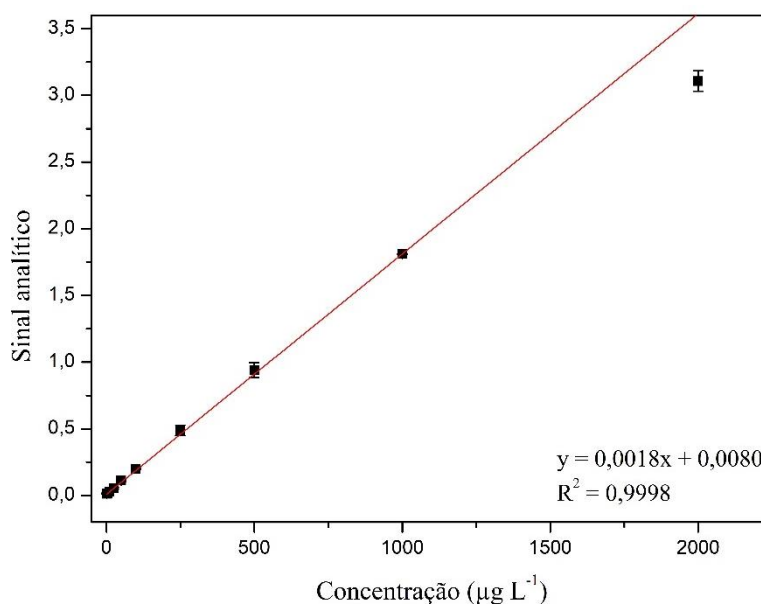
Contudo a baixa estabilidade do adsorvente não interfere na extração do íon metálico, nesse caso o  $\text{Cd(II)}$ , além disso por se tratar de um material de baixo custo se torna uma vantagem em relação a outros métodos que utilizam adsorventes com um custo mais elevado e sintéticos.

### **5.5.3 Faixa linear de trabalho, sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ).**

Para que haja a confiança em um novo método analítico, esse precisa passar por uma avaliação que é denominada de validação. Normalmente os parâmetros encontrados para validação de métodos analíticos são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez (SILVA, 2018).

O limite de detecção (L.D.) demonstra a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O limite de quantificação (L.Q.) demonstra a menor concentração do analito que pode ser medida e quantificada com exatidão e precisão (SILVA, 2018). Neste trabalho o método adotado foi o baseado nos parâmetros da curva analítica e os dados foram determinados de acordo com os critérios estabelecidos pela IUPAC (Analytical Methods Committee, 1987). E os principais parâmetros para a avaliação do desempenho do método estão descritos na figura 30 e tabela 13.

**Figura 30** - Regressão linear da curva de calibração após o procedimento de pré-concentração.



**Tabela 13** - Parâmetros analíticos obtidos para a extração do Cd(II).

Parâmetros	Valores
Faixa linear do método ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,25 – 2000
Sensibilidade	$1,80 \cdot 10^{-3}$
DPR (%)	7,71
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,45
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	11,5
F <sub>PC</sub>	4
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	0,9998
Equação da reta	Abs = $1,8 \cdot 10^{-3}[\text{Cd(II)}] + 0,008$

A precisão do método avalia a proximidade dos resultados obtidos das amostras submetidas a extração a partir da otimização dos parâmetros do método a ser validado, e após 15 sucessivas extrações do ponto de  $1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , e analisando a tabela 13 é possível perceber que esse resultado ficou expresso em DPR foi de 7,71% que apesar de ser um valor relativamente alto em relação a outros métodos, destacando que o método apresentado por este trabalho possui uma quantidade de experimentos manuais, por se tratar de um método manual, com várias etapas (ultrassom, banho de aquecimento, banho de gelo, dessorção), mas ainda assim permanecendo abaixo do desvio de 20% (ANVISA, 2022; FERREIRA, 2020).

Os valores de LD e LQ foram calculados e seus resultados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  são de 3,45 e 11,5, respectivamente. Esses são os valores encontrados a partir do cálculo realizado em relação a um modelo matemático que a IUPAC orienta. Contudo realizando os experimentos em triplicata e em dias diferentes é possível perceber que a concentração de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  é o menor valor possível de ser quantificado utilizando o método proposto, sendo este adotado como o limite de quantificação do método. É importante salientar que esse é um valor muito baixo a ser determinado a partir da técnica instrumental de absorção atômica com atomização por chama.

Para fim de comparação, na tabela 14 é possível perceber alguns métodos que foram desenvolvidos para extração de cádmio e seus respectivos limites de detecção. Apesar dos valores de limites de detecção dos trabalhos citados serem abaixo do que foi encontrado neste trabalho as técnicas analíticas que foram utilizadas para as análises são técnicas mais sensíveis. Outra questão é que alguns desses trabalhos utilizam agentes complexantes para que seja possível a extração do íon metálico, pois somente ele não possui hidrofobicidade suficiente para ser extraído pelas micelas.

Por fim, é possível notar também que o trabalho que utiliza a moringa (ALVES, et al., 2010) como fase sólida e a mesma técnica de instrumentação para detecção, possui um limite de detecção maior que o deste trabalho, sendo possível apontar que com a combinação das técnicas o cádmio é extraído de maneira mais eficiente.

**Tabela 14** - Metodologias analíticas desenvolvidas para extração de Cd (II) e seus limites de detecção.

Método	Amostra	Técnica detecção	Surfactante	Fase sólida	LD para Cd (II), em $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref
Cloud point Extraction modified (CPE)	Amostras aquosas	F AAS	Triton X-100	Moringa oleífera magnetizada	3,45	Este trabalho
Ultrasound assisted cloud point extraction (UA-CPE) and dispersive $\mu$ -solid phase extraction (D- $\mu$ -SPE)	Amostras aquosas e alimentícias	ICP-OES	Triton X-114	Nanocompósito de Mg/Al-LDH@CNTs	0,08	NYABA et al., 2020
Magnetic solid-phase extraction (MSPE)	Amostras de água	HPLC-VWD	-	Dendrímeros magnéticos PAMAM	0,016	YUAN et al., 2019
Ultrasonic-assisted dispersive micro-solid-phase extraction (UA-D- $\mu$ SPE)	Água, urina e soro de sangue humanos	GFAAS	-	NPs revestidas com sílica foram revestidas com politiofeno	0,0008	BEHBAHAMI et al., 2018
Cloud point Extraction modified (CPE)	Água	F AAS - lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301	Triton X-114		0,6	BAMDAD e RAZIANI, 2019
Cloud point Extraction (CPE)						NOGUEIRA, et al., 2015
Solid phase Extraction (SPE)	Água ambiental	ICP-OES	-	NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4$ revestidas com ácido decanoico	0,3	FARAJI et al., 2010
Solid phase Extraction (SPE)	Álcool combustível	F AAS	-	<i>Moringa oleifera</i>	5,5	ALVES et al., 2010

### 5.5.4 Precisão

A precisão do método garante uma confiabilidade das análises realizadas que o método seja repetível e reprodutível. Este é um parâmetro importante quanto a validação da metodologia, sendo possível avaliar a repetibilidade geralmente no mesmo dia e reprodutibilidade em dias separados e consecutivos. A partir disso, os experimentos foram realizados e os resultados demonstrados na tabela 15 e a precisão do método sendo expressa em termos de coeficiente de variação (CV), em porcentagem, sendo calculada a partir da equação abaixo:

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

**Tabela 15** - Precisão medida em repetibilidade intra-dia e inter-dia.

<b>Repetibilidade intra-dia (sinal analítico)</b>			<b>CV %</b>
<b>Manhã</b>	<b>Tarde</b>	<b>Noite</b>	
1,24 ± 0,030	1,13 ± 0,155	1,15 ± 0,140	5,12
<b>Repetibilidade inter-dia (sinal analítico)</b>			<b>CV %</b>
<b>1º dia</b>	<b>2º dia</b>	<b>3º dia</b>	
1,11 ± 0,068	1,15 ± 0,115	1,16 ± 0,048	2,56

Para comparar a precisão, esta foi medida em termos de coeficiente de variação, sendo possível na tabela 15, que para a repetibilidade o CV ficou em 5,12% e para a reprodutibilidade, ficou em 2,56%. Indicando que o método possui uma precisão abaixo de 20% determinado pela ANVISA (ANVISA, 2022).

### 5.5.5 Exatidão – teste de recuperação

A exatidão é de extrema importância na avaliação do desempenho analítico do método. Ela expressa o nível de aceitação do método, e pode ser definida como a proximidade dos valores obtidos a partir do método e um valor real ou verdadeiro (ANVISA, 2022).

Neste caso a exatidão do método foi avaliada em termos de teste de recuperação, sendo avaliadas quatro tipos de amostras aquosas diferentes, uma vez que para esses tipos de amostras encontram-se baixa ou nenhuma concentração de cádmio as amostras são fortificadas com cádmio e submetidas às extrações e ao método de CPE modificada e

otimizado neste trabalho. Na tabela 16 é possível ver os valores adicionados e os valores que foram encontrados, além de suas respectivas recuperações expressas em termos de porcentagens.

**Tabela 16** - Testes de recuperação de Cd<sup>2+</sup>.

Amostra	Adicionado 50,0 µg/L Cd <sup>2+</sup>		Adicionado 250,0 µg/L Cd <sup>2+</sup>		Adicionado 1000,0 µg/L Cd <sup>2+</sup>	
	Encontrado	Recuperação (%)	Encontrado	Recuperação (%)	Encontrado	Recuperação (%)
1	56,89 ± 0,09	113,78	293,56 ± 0,06	117,42	1051,33 ± 0,16	105,13
2	52,33 ± 0,04	104,67	281,50 ± 0,07	112,60	984,83 ± 0,04	98,48
3	53,27 ± 0,08	106,53	241,93 ± 0,03	96,77	1140,60 ± 0,04	114,06
4	40,20 ± 0,04	80,40	214,87 ± 0,05	85,95	950,20 ± 0,06	95,02

Fonte: Própria autora.

É possível observar que os resultados foram expressos em três valores de concentrações diferentes, uma concentração baixa, uma mediana e uma alta. E que os intervalos que são considerados aceitáveis de recuperação estão entre 80 – 120 % (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). Nota-se então que os resultados obtidos estão dentro dessa faixa de recuperação, indicando assim que o método proposto não apresenta problemas relacionados ao efeito de matriz, além de uma exatidão aceitável.

## 6 CONCLUSÃO

A metodologia de CPE modificada, combinada com a técnica de extração em fase sólida magnética (MSPE) se mostra promissora e inovadora no que diz respeito ao desenvolvimento de metodologias analíticas para extração e pré-concentração de íons metálicos, em especial o Cd (II). É uma técnica que permitiu sua pré-concentração proporcionando um sinal analítico maior que o sinal do padrão de Cd (II).

O material utilizado nesse trabalho como adsorvente foram as cascas de sementes de *Moringa oleífera*, um material natural que possui vantagens devido ao seu baixo custo, fácil aquisição, contribuição com a química verde. Além disso, a superfície do material

foi modificada magneticamente por meio da sua funcionalização com fluido ferromagnético a fim de conferir ao adsorvente característica magnética. Caracterizado por IV, foi possível perceber que os grupos funcionais presentes da Moringa *in natura* permanecem os mesmo após o processo de magnetização.

Também caracterizada com MEV-EDS e DRX, é possível perceber que se trata de um material amorfo e poroso e que após o processo de magnetização os poros aumentam. Além disso é possível perceber picos provenientes de celulose presentes tanto na moringa *in natura*, quanto na magnetizada. E que os picos referentes a magnetita estão presentes também na moringa após o processo de magnetização, podendo inferir que o material torna-se magnético, porém sem modificar sua principal estrutura.

Após realização do teste das etapas do procedimento e das duas metodologias separadas, nota-se que todas as etapas do processo são importantes para garantir máxima extração do analito e posterior eluição do mesmo, alcançando um sinal analítico maior que o padrão e portanto, a pré-concentração. Os resultados mostraram que as etapas da metodologia separadamente não são tão eficientes quanto à metodologia completa de CPE modificada.

A partir do controle de pH, analisando o gráfico de distribuição de espécies e o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , que o pH ótimo para extração é 6 e massa do adsorvente otimizado em 20,0 mg. Otimizando também os principais parâmetros no processo de extração por meio de um planejamento fatorial  $2^4$ , no qual duas variáveis não são significativas: concentração do surfactante Triton x-100 (1% v/v) e a concentração do eluente  $\text{HNO}_3$  (1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). E duas significativas: tempo de ultrassom e tempo de aquecimento, sendo que estas foram otimizadas posteriormente em procedimento univariado, e fixados em 5 minutos para o tempo de ultrassom e 6 minutos para o tempo de aquecimento.

A avaliação dos principais parâmetros para a análise de desempenho do método foi realizada, obtendo assim condições de um método seletivo para íon cádmio. E que apesar de uma baixa estabilidade para o adsorvente utilizado não se torna um problema devido ao processo de magnetização e eluição com ácido, confiando que é a extração ainda ocorra. Também se trata de um método preciso e exato, tendo sua confiabilidade avaliada a partir dos testes de repetibilidade intra-dia e inter-dia e teste de recuperação.

Obteve-se a partir de cálculos previsto pela IUPAC bons valores de limites de detecção e quantificação, e melhorado quando avaliado em termos experimentais, obtendo um valor de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  de limite de quantificação, sendo esse um valor muito interessante quando se trata de uma técnica instrumental de detecção com uma sensibilidade relativamente alta quando comparada a outras.

Portanto o procedimento de CPE modificada, utilizando a junção com a extração em fase sólida, é um método promissor e viável no que diz respeito à extração e pré-concentração de Cd(II) em amostra aquosas, utilizando as cascas da semente de Moringa oleífera magnética como adsorvente.

## REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 4, p. 215-223, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Disponível em: <[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166\\_24\\_07\\_2017.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166_24_07_2017.pdf)> Acesso em: 31 ago 2022.

ALMEIDA, G. A. **Utilização da fibra de poliéster como material adsorvente para determinação de cádmio em amostra de águas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alfenas, MG. 2022.

ALVES, V. N. **Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa Oleifera como Bioadsorvente**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

ALVES, V.N.; MOSQUETTAA, R.; COELHO N.M.M.; BIANCHIN, J.N.; ROUX, K.C.P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E., Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, p. 1133–1138, 2010.

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

ANDERSON, R.; CHAPMAN, N. B. Sample Pretreatment and Separation. Thames Polytechnic, London, 1991

ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M., *Moringa oleifera* Lam. seed as a natural solid adsorbent for removal of Ag(I) in aqueous solutions. **Journal Brazil Chemical Society**, v.21, n.9, p.1727-1732, 2010.

ARAÚJO, G.S.; SANTOS, Y.P.; OLIVEIRA, A.G., Avaliação do uso da Moringa oleífera no tratamento de efluente proveniente de usina de concreto. **Brazilian Journal of Development**, v.6, n.6, p.32822-32835, 2020.

ATKINS, P.; JONES, L., Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Ed.5, Porto Alegre, Bookman, 2012.

AYDIN, F. A.; SOYLAK, M.; Thulium hydroxide: A new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2/3, p. 1228- 1232, 2009.

AZEVEDO, F.A., Chasin AAM. Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

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

BAMDAD, F.; RAZIANI, A.; Application of surface-active ionic liquids in micelle-mediated extraction methods: pre-concentration of cadmium ions by surface-active ionic liquid-assisted cloud point Extraction. **Journal of the Iranian Chemical Society**. 2019.

BARCELOS, T.D. de J., **Cobre: Vital ou Prejudicial para a saúde humana?**. Dissertação de Mestrado. Universidade da Beira Interior - Covilhã Portugal.2008.

BEHBAHAMI, M.; VEISI, A.; OMIDI, F.; NOGHREHABADI, A.; ESRAFILI, A.; EBRAHIM, M. H. Application of a dispersive micro-solid-phase extraction method for pre-concentration and ultra-trace determination of cadmium ions in water and biological samples. **Applied Organometallic Chemistry**, v.32, n. 4134, p 1 a 10. 2018.

BEIRANVAND, M. P.; AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T., Cloud point-magnetic dispersive solid phase extraction for the spectrophotometric determination of citalopram. **Journal of Molecular Liquids**. V. 214, P. 43-48, 2017.

BEZERRA M. De A., ZEZZI ARRUDA, M. A., FERREIRA, S. L. C.. “Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination

Using Spectroanalytical Techniques: A Review, **Applied Spectroscopy Reviews**, v.40, n.4, p.269-299, 2005.

BIATA, N. R.; MASHILE, G. P.; RAMONTJA, J.; MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N., Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination. **Journal of Food Composition and Analysis**, V. 76, P. 14-21, 2019.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, v. 38, n. 1, p. 247-250, 2008.

BRILHANTE, O. M.; CALDAS, L.Q.A., coord.; Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 24- 29, 1999.

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

COSTA, B. E. dos S. **Extração seletiva por ponto nuvem par pré-concentração e especiação de arsênio inorgânico em matriz alimentícia empregando espectrometria de absorção atômica eletrotérmica em forno de grafite**. Dissertação Mestrado. Universidade federal de Goiás-Regional Catalão, 2013.

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

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R.; Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira. Petar, São Paulo, **Química Nova**, v.29, n.1 São Paulo jan./fev. 2006.

Do CARMO, S.N.; DAMÁSIO, F.Q.; ALVES, V.N.; MARQUES, T.L.; COELHO, N.M.M., Direct determination of cooper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on Moringa oleifera husks. **Microchemical Journal**, v.110, p.320-325, 2013.

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

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; SALEH, A.; REZAEI, M.; GHAMBARIAN, M.; HASSANI, R. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v.659, p.172-177, 2010.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043-2052, 2004.

FATTAHI, N.; SAMADI, S.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M., Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction-ultra preconcentration of chlorophenols in aqueous samples. **Journal of Chromatography A**, V. 1169, P. 63-69, 2007.

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

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.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás - Campus Catalão, 2020.

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

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULART, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1899-1907, 2009

FUMES, B. H.; **Emprego de materiais baseados em grafeno como sorventes em técnicas modernas de preparo de amostra.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2018.

GENCHI, GIUSEPPE; SINICROPI, MARIA STEFANIA; LAURIA, GRAZIANTONIO; CAROCCI, ALESSIA; CATALANO, ALESSIA. The Effects of Cadmium Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 17(11), 3782, 2020.

GHASEMI, E.; KAYKHAI, M. Developing a New Micro Cloud Point Extraction Method for Simultaneous Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Uranium and Vanadium in Brine. **Analytical Sciences**, v. 31, n. 5, p. 407–411, 2015.

GIOKAS, D. L.; ZHU, Q.; PAN, Q.; CHISVERT, A., Cloud point-dispersive u-solid phase extraction of hydrophobic organic compounds onto highly hydrophobic core-shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C magnetic nanoparticles. **Journal of Chromatography A**. V. 1251, P. 33-39, 2012.

GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Analytical applications of living organisms for preconcentration of trace metals and their speciation. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 175-189, 2001.

GOMES, R. G.; ROGÉRIO, M. M.; TIRAPEQUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Rev Bras Med Esporte**. v. 11, n. 5, 2005.

GONÇALVES, D.C.B. **Desenvolvimento de metodologia de extração em fase sólida para especiação de Cr(III) utilizando Luffa cylindrica magneticamente impregnada.** Relatório final de estágio. Universidade federal de Goiás-Regional Catalão. 2019.

HARTMANN, G.; SCHUSTER, M. Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. V. 761, P. 27-33, 2013.

HEYDARI, R.; BASTAMI, F.; HOSSEINI, M.; ALIMORADI, M.; Simultaneous determination of tropaeolin O and brilliant blue in food samples after cloud point extraction. **Iranian Chemical Communication**, V. 5, P. 242-251, 2017.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A. CROUCH, S.R.; Princípios de Análise instrumental. Et al. Ed. 6. Porto Alegre; Bookman, 2009.

JARDIM, I. C. S. F.; Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 3-25, 2010.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual of Mineral Science. New Yor, Jhon Wiley & Sons, ed. 23, cap.3, 2007.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. - Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1 - Fundamentos e atomização com chama, USP/UFSCar, 2004.

LALOR, G. C.; “Review of cadmium transfers from soil to humans and it health effects in the Jamaican environment”. **Science of the total environment**, Jamaica, v. 400, p. 162-172, 2008.

LANÇAS, F. M.; Extração em fase sólida. Editora Rima, São Carlos, Brasil, 2004.

LIMA, M. L. **Efeito dos métodos de preparação nas propriedades físicas dos óxidos de ferro**. 30 f. Relatório de Estágio (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, 2016.

LIMA, V. F.; MERÇON, F.; Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LIMA, V. F.; MERÇON, F.; Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LUIZ, A. L.; MACIEL, E. V. S.; LANÇAS, F. M. Uma abordagem conceitual das técnicas miniaturizadas de preparo de amostra e suas aplicações na análise de resíduos e contaminantes em matrizes alimentares. **Scientia Chromatographica**, v.3, n.7, p. 157-182, 2015.

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

MALTEZ, H. F.; **Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

MANIASSO, N. “Ambientes micelares em química analítica”. **Química Nova**, 24, 87-93, 2001.

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

MORTADA, W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. **Microchemical Journal**. v.157, n.105055, 2020.

NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B, John Wiley & Sons, New York, p191-197, 1997.

NAKANO, V.; CAMPOS, M. J. A.; Metais Pesados: um perigo eminente. Departamento de Microbiologia. Universidade de São Paulo. Disponível em: <[http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com\\_content&view=article&id=33&Itemid=56&lang=br](http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=33&Itemid=56&lang=br)> acesso em 10 out 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C.. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2014.

NOGUEIRA, A. B.; SEVERINO, P. B.; PINHEIRO, N.P.; SOUZA, E. F.; ETCHEGARAY, A.; MENDES, R.K. Aplicação de planejamento de experimentos para a otimização da extração em ponto nuvem para determinação de metais em maquiagem de olho. **Revista Virtual Química**, V. 7, N. 4, P. 1371-1383, 2015.

NYABA, L.; NOMNGONGO, P.N.; Determination of trace metals in vegetables and water samples using dispersive ultrasound-assisted cloud point-dispersive  $\mu$ -solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Food Chemistry**. V.322, p. 126749.

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

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

PAGANINI, P. P. Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em tecnologia nuclear de materiais- IPEN. Dissertação de Mestrado, 151p, 2007.

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

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

REZENDE, H. C., NASCENTES, C. C., & COELHO, N. M. M. Cloud point extraction for determination of cadmium in soft drinks by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 2, p. 118-121, 2011.

RODRIGUES, M.A.; SILVA, P.P.; GUERRA, W., Elemento química - Cobre. **Química Nova na Escola**, v.34, n.3, p.161-162, 2012.

ROZUMOVÁ, L.; ŽIVOTSKÝ, O.; SEIDLEROVÁ, J.; MOTYKA, O.; SAFARÍK, I.; SAFARÍKOVÁ, M.; Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n1, p. 549-555, 2016.

ŠAFARÍKOVÁ, M.; ŠAFARÍK, I.; Magnetic solid-phase extraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, n. 1, p. 108-112, 1999.

SALGADO, P. E. T.; Toxicologia dos metais e Metais em alimentos. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, cap. 3.2 e 5.2, p. 154-172 e P. 443-460, 1996.

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

SANTIAGO, M. M.; ASSUNÇÃO, J. C. C.; SANTOS, E. M. A.; AGUIAR, C. R.; SALGADO, B. C. B. Aplicação da Extração em Ponto Nuvem para Determinação de Cádmio e Níquel em Água através de Complexos Ditiocarbamatos. **Revista Virtual Quimica.**, v. 10, n. 1, p. 73-85, 2018.

SANTOS V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C.; Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science e Technology**, v. 62, n. 2, p. 457 – 465, 2010.

SHI, Z.; LEE, H. K., Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with dispersive u-solids-phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. **Analytical Chemistry**. V. 82, N. 4, P. 1540-1545, 2010.

SILVA, A. K.; NETO, E. S.; VIANA, L. H.; LANÇAS, F. M.; NAZARIO, C. E. D.; Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 8, n. 4, p. 239-256, 2016.

SILVA, C. A. S.; **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb<sup>2+</sup> em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas**, Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Goiás–Regional Catalão, Goiás, 2018.

SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S.; Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n.1, p.43-50, 2013.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. - Fundamentos de Química Analítica, 8ª ed, 2006.

SOARES, M.D.D; ALVES, V.N. Avaliação do potencial adsorptivo da palha de café frente a íons metálicos. **Revista Processos Químicos**, 8 páginas, 2020.

SOUSA NETO, J. A.; OLIVEIRA, J. de 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 – Hindawi**, v. 2019, 6 páginas, 2019.

SOUZA, D.R.; BENEDITO, E.M.M.; SALES, J.V.P.; SILVA, L.Z.; SILVA, N.S.; YAMATO, M.A.C.; COLOMBO, S.M.; PEDRO, A.C.; CARDOSO, M.A.P., Evaluation of Chromo (VI) adsorption potential through the seed of *Moringa oleífera*. **Research, Society and Development**, v.10, n.2, 2021.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z.; Biosorption of heavy using rice milling by-products: Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Hemosphere**. 54, p. 987-995, 2004.

THONGSAW, A.; SANANMUANG, R.; UDNAN, Y.; ROSS, G.M.; CHAIYASITH, W.C. Dual-cloud point extraction for speciation of mercury in water and fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, V. 160, N. 105685, 2019.

TINKOV, A.A.; FILIPPINI, T.; AJSUVAKOVA, O.P.; SKALNAYA, M.G.; AASETH, J.; BJØRKLUND, G.; GATIATULINA, E.R.; POPOVA, E.V.; NEMERESHINA, O.N.; HUANG, PAI-TSANG; VINCETI, M.; SKALNY, A.V. Cadmium and atherosclerosis: A review of toxicological mechanisms and a meta-analysis of epidemiologic studies. **Environmental Research**, v 162, p.240–260, 2018.

WANG, H.; LIU, C.; HUANG, X.; JIA, C.; CAO, Y.; HU, L.; LU,R.; ZHANG, S.; GAO, H.; ZHOU, W.; XU, D.; Ionic liquid-modified *Luffa* sponge fibers for dispersive solid-phase extraction of benzoylurea insectivides from water and tea beverage samples. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8791-8799, 2018.

YANG, X., JIA, Z., YANG, X., LI, G., e LIAO, X. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of

silver ions in water samples. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 24, n. 3, p. 589–594, 2017.

YAVUZ, H.; DENIZLI, A.; GUNGUNES, H.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I.; Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells. **Sep. Purif. Technol.** 52, p. 253–260, 2016.

YUAN, Y.; WU, Y.; WANG, H.; TONG, Y.; SHENG, X.; SUN, Y.; ZHOU, X.; ZHOU, Q. Simultaneous enrichment and determination of cadmium and mercury ions using magnetic PAMAM dendrimers as the adsorbents for magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography. **Journal of Hazardous Materials**. V. 386, p. 121658, 2019.

ZAYED, A. M.; TERRY, N.; Chromium in the environment: factores affecting biological remediation. **Plant and Soil, Advances In Phytoremediation**, v. 249, n. 1, p. 139-156, 2002.

ZAYED, A. M.; TERRY, N.; Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, v. 249, p. 139–156, 2003.

ZUMDAHL, S. S.; DECOSTE, D. J.; Introdução à Química: Fundamentos. 8<sup>a</sup> ed. São Paulo, p. 74, 2015.

NAGHIZADEH, M.; TAHER, M. A.; BEHZADI, M.; MOGHADDAM, F. H.; Simultaneous preconcentration of bismuth and lead ions on modified magnetic coreshell nanoparticles and their determination by ETAAS. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 444-452, 2015.

DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; Speciation analysis of chromium im water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles and cloud point extraction. **Microchemical Journal**. V. 123, p. 185-195, 2015.

DIMPE, K. M.; NYABA, L.; MAGODA, C.; NGILA, J. C.; NOMNGONGO, P. N.; Synthesis, modification, characterization and application of AC@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub> composite for ultrasound assisted dispersive solid phase

microextraction of refractory metals in environmental samples. **Chemical Engineering Journal**. v. 308, p. 169-176, 2016.

SILVA, C. A. S.; SILVA, R. L. S.; FIGUEIREDO, A. T.; ALVES, V. N.; Magnetic Solid-Phase Microextraction for Lead Detection in Aqueous Samples Using Magnetite Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. p. 1-7. 2019.

MILONJIĆ, S. K.; RUVARAC, A. L.; ŠUŠIĆ, M. V.; The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 11, n. 3, p. 261–266, 1975.