



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

**EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO
UTILIZANDO ARGILA EXPANDIDA COMO UMA NOVA
FASE SÓLIDA EM SISTEMA DPX COM DETECÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA E ELETROQUÍMICA**

LUCIANO ALVES DA SILVA

Uberlândia – MG

2023

Me. LUCIANO ALVES DA SILVA

**EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO
UTILIZANDO ARGILA EXPANDIDA COMO UMA NOVA
FASE SÓLIDA EM SISTEMA DPX COM DETECÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA E ELETROQUÍMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo

Uberlândia - MG
2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586
2023 Silva, Luciano Alves da, 1978-
EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO UTILIZANDO
ARGILA EXPANDIDA COMO UMA NOVA FASE SÓLIDA EM SISTEMA
DPX COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA E ELETROQUÍMICA
[recurso eletrônico] / Luciano Alves da Silva. - 2023.

Orientador: Rodrigo Amorim Bezerra da Silva.

Coorientador: Edmar Isaias de Melo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.472>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Silva, Rodrigo Amorim Bezerra da, 1983-
, (Orient.). II. Melo, Edmar Isaias de, 1970-
, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Defesa de Doutorado Acadêmico, 139, PPGQUI				
Data:	Dezoito de julho de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	18:50
Matrícula do Discente:	11913QMI005				
Nome do Discente:	Luciano Alves da Silva				
Título do Trabalho:	Extração e pré-concentração de cádmio utilizando argila expandida como uma nova fase sólida em sistema DPX com detecção espectrofotométrica e eletroquímica				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Métodos analíticos para extração e pré-concentração de metais e detecção por Espectrometria de Absorção Atômica"				

Reuniu-se, por meio de *Webconferência*, pelo link <https://meet.google.com/qqo-tphg-vnh>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Anizio Marcio de Faria, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal; André Luiz dos Santos, da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal; Vanessa Nunes Alves, da Universidade Federal de Catalão; Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos Ali, do Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Campus Uberaba; e Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e de resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/07/2023, às 19:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/07/2023, às 19:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/07/2023, às 19:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos Santos Ali, Usuário Externo**, em 18/07/2023, às 19:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Usuário Externo**, em 19/07/2023, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4538695** e o código CRC **E6A34222**.

RESUMO

O desenvolvimento de novos métodos analíticos é crucial para resolver problemas de contaminação ambiental e garantir a segurança da vida humana e do meio ambiente. Nos últimos anos a extração em fase sólida (SPE) tem sido usada com sucesso para a extração e determinação de baixos níveis de concentrações de íons metálicos. O uso da extração em fase sólida já está bem consolidado, no entanto para a determinação de metais traços, têm sido pouco exploradas em comparação com a SPE, sendo que a maior parte dos trabalhos estão relacionados com compostos orgânicos. O capítulo 1 dessa tese teve como objetivo utilizar o procedimento de Disposable Pipette Extraction (DPX) para desenvolver uma nova fase sólida utilizando argila expandida. Essa fase sólida foi utilizada na extração e pré-concentração de íons Cd(II) presentes em água potável. A caracterização da argila expandida por meio de microscopia eletrônica de varredura revelou características morfológicas favoráveis ao processo de adsorção. A análise por espectrometria de energia dispersiva confirmou a composição da argila com elementos formadores de óxidos que favorecem a adsorção de metais. Estudos do ponto de carga zero (pcz) indicaram que a superfície da argila possui cargas negativas, melhorando a interação com os íons catiônicos. A capacidade de adsorção foi avaliada por meio de isotermas de Langmuir, resultando em uma capacidade máxima de adsorção de 1384,38 mg g⁻¹. Foram realizados estudos para determinar as melhores condições de extração e eluição do analito, e a validação do método demonstrou resultados satisfatórios em termos de coeficiente de determinação, fator de pré-concentração, limite de detecção e recuperação. O método foi aplicado satisfatoriamente em amostras de água de rio. No capítulo 2, foi desenvolvido um dispositivo eletroquímico miniaturizado com eletrodos integrados impressos com uma caneta 3D para quantificar o cádmio extraído e pré-concentrado por DPX. A quantificação do Cd(II) foi feita por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada. Neste sistema foram obtidos menores limites de detecção do que o método com detecção por FAAS e semelhantes características do DPX (fator de pré-concentração), com a vantagem de ser de menor custo, portátil e requer menor volume de eluente.

Palavras-chave: Cádmio. Águas. Metais traço. SPE. Microextração. DPX.

ABSTRACT

The development of new analytical methods is crucial for solving environmental contamination issues and ensuring the safety of human life and the environment. In recent years, solid-phase extraction (SPE) has been successfully used for the extraction and determination of low levels of metal ion concentrations. While solid-phase extraction is well-established, its application for trace metal determination has been less explored compared to classical SPE, which is mostly focused on organic compounds. The objective of Chapter 1 of this thesis was to utilize the Disposable Pipette Extraction (DPX) procedure to develop a new solid phase using expanded clay. This solid phase was used for the extraction and pre-concentration of Cd(II) ions in drinking water. Characterization of the expanded clay through scanning electron microscopy revealed favorable morphological characteristics for adsorption. Energy-dispersive spectroscopy confirmed the composition of the clay with elements important for adsorption. Zero point of charge studies indicated that the clay surface has negative charges, enhancing the interaction with cationic ions. The adsorption capacity was evaluated using Langmuir isotherms, resulting in a maximum adsorption capacity of 1384.38 mg g⁻¹. Studies were conducted to determine the optimal conditions for analyte extraction and elution, and the method validation demonstrated satisfactory results in terms of determination coefficient, pre-concentration factor, detection limit, and recovery. The method was successfully applied to river water samples. In Chapter 2, a miniaturized electrochemical device with integrated electrodes printed using a 3D pen was developed, coupled with DPX, for the determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. This system achieved lower detection limits than the FAAS detection method and exhibited similar DPX characteristics (pre-concentration factor), with the advantage of being lower cost, more portable, and requiring a smaller eluent volume.

Keywords: Cadmium. Water. Trace metals. SPE. Microextraction. DPX.

Dedico este trabalho primariamente a Deus, depois à minha querida esposa pela paciência, amor, lealdade e companheirismo até mesmo no laboratório como minha fiel assistente. À minha família pelo apoio e incentivo por toda a minha vida. Sem vocês seria impossível chegar até esse momento importante de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar capacidade, saúde e por me orientar a tomar decisões que me trouxeram até aqui.

À minha dedicada esposa, que com toda maestria conseguiu me incentivar e me apoiar nos momentos felizes e mais desafiadores dessa jornada me dando ânimo e coragem para continuar e chegar até o fim.

À minha orientadora Nívia Coelho pela confiança em minha pessoa e por me dar a oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao professor coorientador Edmar Isaías e ao professor Rodrigo Amorim (orientador na etapa final do trabalho), que com toda dedicação me ajudou muito a chegar nesse estágio de desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Bruno Elias, Weida Rodrigues e Giuliana Tomasin por toda paciência, companheirismo, acompanhamento, apoio e material de estudo em vários momentos no desenvolvimento desse trabalho e por sempre me incentivar a não desistir.

Aos professores, técnicos e funcionários da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Instituto Federal de Ciências e Tecnologia – IFG pelo afastamento do trabalho para o desenvolvimento dessa tese de doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à CAPES pela oportunidade e apoio financeiro.

Ao Instituto de Química – UFU, pelo apoio, pelas análises no laboratório de Multiusuários.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e disporem gentilmente a avaliar este trabalho! Obrigada pelas contribuições.

Muito obrigado!

“Quem tem competência se estabelece.”

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASV	Voltametria de redissolução anódica (do inglês “Anodic Stripping Voltammetry”)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Voltametria Cíclica (do inglês “Cyclic Voltammetry”)
DPX	Extração com Ponteiros Descartáveis (do inglês “Disposable Pipette Extraction”)
DRX	Difratometria de Raios-X
D-SPE	Extração em Fase Sólida Dispersiva (do inglês “Dispersive Solid Phase Extraction”)
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva (do inglês “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês “flame atomic absorption spectrometry”)
FE	Fase Extratora
ICP/OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPC/MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto Carga Zero
PET	Polietileno-tereftalato
RSD	Desvio Padrão Relativo (do inglês “relative standard deviation”)
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês “solid phase extraction”)
SWV	Voltametria de Onda quadrada (do inglês “square wave voltammetry”)
UV-VIS	Ultra-Violeta Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de isotermas de adsorção	23
Figura 2 - Argila expandida.....	28
Figura 3 - Representação gráfica de um voltamograma cíclico	30
Figura 4 - Representação esquemática da voltametria de onda quadrada	31
Figura 5 - (A) Esquema do procedimento DPX. (B) imagem real. (C) Processo operacional das etapas do DPX	36
Figura 6 – Estudo do pH _{pcz} com 100 mg de argila expandida em 25.0 mL de água deionizada com ajuste de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Agitação manual de 2 em 2 horas e repouso de 12 horas. Força iônica controlada com solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	38
Figura 7 - Faixa de pH de adsorção da argila expandida. Condições experimentais: 100 mg de argila expandida em 25,0 mL de água deionizada com ajuste de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Agitação manual de 2 em 2 horas e repouso de 12 horas. Força iônica controlada com solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	39
Figura 8 – Diagrama de especiação para complexos de cádmio presentes em soluções aquosas	40
Figura 9 – Concentração de soluções de Cd 5,0 mg L ⁻¹ , com e sem filtração, em função do pH < 7 ou em faixas de pH muito alcalinas.....	41
Figura 10 – Estudo do pH de adsorção. Condições do experimento: 0,1 g de argila expandida; 10.0 mL de solução de Cd 1,0 mg L ⁻¹ . Agitação em mesa orbital por 10 min.....	41
Figura 11 – Composição química e estrutura de uma argila expandida.....	42
Figura 12 – Influência do tamanho da partícula. Condições do experimento: 0,1 g de argila expandida; 10,0 mL de solução de Cd 1,0 mg L ⁻¹ . Agitação em mesa orbital por 10 min.	43
Figura 13 - Micrografias obtidas no MEV da argila expandida in natura. Magnificações: (A) 100x (B) 1000x (C) 10.000x (D)100.000x.	44
Figura 14 – Principais constituintes da argila expandida obtidos pelo EDS.....	45
Figura 15 – Difractometria de Raios-X (DRX) da argila expandida	45
Figura 16 – Estudo do melhor tempo de adsorção. Condições experimentais: pH 7,5; 10 mg de argila expandida; 10 mL de solução de Cd 1,0 mg L ⁻¹	46
Figura 17 – Modelos cinéticos não-lineares para adsorção do cádmio.....	48

Figura 18 - Estudo das isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares do cádmio. Condições experimentais: pH 7,5; 20 mg de argila expandida; 10 ml solução de Cd 1,0 mg L ⁻¹	50
Figura 19 - (A) Estudo da concentração do analito; (B) ciclos de extração; (C) massa do adsorvente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; granulometria menor que 150µm; Eluição: 500 µL de eluente HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; 1 ciclo de eluição de 30s.....	53
Figura 20 - Estudo do melhor eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L ⁻¹ ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 µL de eluente 0, 1 mo L ⁻¹ ; 1 ciclo de eluição de 30s.....	55
Figura 21 - Concentração do eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L ⁻¹ ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 µL de HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ ; 1 ciclo de eluição de 30s.....	56
Figura 22 – Estudo do tempo de eluição: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L ⁻¹ ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 µL d de HNO ₃ 0,1 mo L ⁻¹	57
Figura 23 - Estudo do volume de eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L ⁻¹ ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 1 ciclo de eluição de 30s.	57
Figura 24 - Estudo do número de ciclos de eluição.....	58
Figura 25 - Estudo dos ciclos de eluição: Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L ⁻¹ ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 µL de HNO ₃ 0,1 mo L ⁻¹	59
Figura 26 - Estudo da concentração do analito: Condições experimentais - Extraction: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 µm; 4 mL de solução de Cd; 5 ciclos de extração (30 s) com alíquotas diferentes. Eluição: 500 µL HNO ₃ 0,15 mol L ⁻¹ ; 1 ciclo de eluição de 30s.....	60
Figura 27 - Curvas de calibração com (A) e sem (B) pré-concentração.	61
Figura 28 - Representação esquemática das etapas envolvidas na fabricação da célula eletroquímica: (A) Frasco de eppendorf (corpo da célula); (B) Perfuração de moldes dos três eletrodos; (C) Extrusão do filamento condutor pela caneta 3D dentro dos moldes e vedação	

mecânica; (D) fixação de fios de cobre com filamento condutor fundido e adição de adesivo epóxi sobre a parte externa da ponteira.	68
Figura 29 - Fotos do sistema de agitação	69
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1,0 mol L ⁻¹ na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ a 100 mV s ⁻¹ .; □ = 50 mV.s ⁻¹	70
Figura 31 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 µg L ⁻¹ obtidos em diferentes potenciais de eletrodeposição: (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,1 V; (—) -0,9 V. Condições: T _{dep} : 180 s; Amplitude: 10 mV; f: 30 Hz; E _{step} : 5,0 mV; Eletrólito: Tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 4,5).	71
Figura 32 – Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 µg L ⁻¹ obtidos em diferentes tempos de eletrodeposição: (—) 60 s; (—) 120 s; (—) 180 s; (—) 240 s; (—) 300 s. Condições: E _{dep} : -1,3 V; Amplitude: 10 mV; f: 30 Hz; E _{step} : 5,0 mV;. Eletrólito: Tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 4,5).	72
Figura 33 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd ²⁺ 300 µg L ⁻¹ obtidos em diferentes frequências. (—) 10; (—) 20; (—) 30; (—) 40; (—) 50 Hz. Condições: E _{dep} : -1,3 V; Amplitude: 10 mV; f: 30 Hz; E _{step} : 5,0 mV; Eletrólito: Tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 4,5).	73
Figura 34 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 µg L ⁻¹ obtidos em diferentes amplitudes. 0,1 mol L ⁻¹ . (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100mV. Condições: T _{dep} : 180s; E _{dp} : -1,3 V; f: 30 Hz; E _{step} : 5,0 mV. Tampão acetato (pH = 4,5)	73
Figura 35 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 µg L ⁻¹ obtidos em diferentes incrementos de potencial. (—) 1; (—) 2; (—) 5; (—) 8; (—) 9; (—) 10; (—) 12; (—) 14; (—) 16mV. Condições: T _{dep} : 180s; E _{dp} : -1,3 V; Ampitude: 50 mV; f: 30 Hz. Tampão acetato (pH = 4,5) 0,1 mol L ⁻¹	74
Figura 36 – Curvas de calibração com e sem pré-concentração.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de valores de R_L em processos de adsorção	25
Tabela 2 - Classificação da adsorção baseada nos valores de K_f	26
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para adsorção de cádmio utilizando argila expandida.	49
Tabela 4 – Valores dos parâmetros ajustados para os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de cádmio em argila expandida.	51
Tabela 5 – Condições otimizadas do DPX	60
Tabela 6 – Figuras de Mérito do procedimento DPX otimizado para íons Cd em meio aquoso.	62
Tabela 7 – Adição e recuperação do analito na amostra de água de rio enriquecida pelo procedimento DPX.	63
Tabela 8 – Parâmetros para avaliação da robustez do método	63
Tabela 9 – Matriz do planejamento do teste de Youden.	64
Tabela 10 – Comparação desse estudo com diferentes metodologias relatadas para determinação por DPX de metais em diferentes matrizes.	65
Tabela 11 - Parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada avaliados.	74
Tabela 12 – Figuras de mérito do procedimento otimizado para íons Cd em meio aquoso....	76
Tabela 13 – Adição e recuperação do analito na amostra de água de rio enriquecida pelo procedimento eletroquímico.	77
Tabela 14 – Comparação entre os parâmetros obtidos pelos dois métodos de quantificação do cádmio em amostras de água de rio.....	78

SUMÁRIO

1.0	CAPÍTULO 1	16
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.2	CÁDMIO	16
1.3	TOXICIDADE	17
1.4	EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO	17
1.5	EXTRAÇÃO EM PONTEIRA DESCARTÁVEL - DPX.....	18
1.6	ADSORÇÃO	21
1.7	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	22
1.8	ISOTERMAS DE LANGMUIR	24
1.9	ISOTERMAS DE FREUNDLICH	25
1.10	ISOTERMAS DE SIPS	27
1.11	ARGILA EXPANDIDA	27
1.12	MÉTODOS ELETROANALÍTICOS	29
1.13	VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV).....	30
2.0	CAPÍTULO 2	33
2.1	OBJETIVOS	33
2.2	OBJETIVO GERAL	33
2.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
2.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
2.5	INSTRUMENTAÇÃO.....	34
2.6	REAGENTES, SOLUÇÕES PADRÃO E AMOSTRA	34
2.7	PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	35
2.8	PROCEDIMENTO DPX	35
2.9	OTIMIZAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ANALITO	37
2.10	FIGURAS DE MÉRITO E APLICAÇÃO	37
2.11	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
2.12	CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA EXPANDIDA COMO MATERIAL ADSORVENTE	38
2.13	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	46
2.14	CINÉTICA DE ADSORÇÃO E ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	46
2.15	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DPX – EXTRAÇÃO	52
2.16	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO, CICLOS DE EXTRAÇÃO E MASSA DO ANALITO	52
2.17	OTIMIZAÇÃO DO PROCESO DPX - ELUIÇÃO.....	54

2.18	ESTUDO DO MELHOR ELUENTE E SUA CONCENTRAÇÃO	54
2.19	EFEITO DO TEMPO, VOLUME E CICLOS DE ELUIÇÃO	56
2.20	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO CÁDMIO FRENTE A LEI DE LAMBERT-BEER	59
2.21	VALIDAÇÃO DO MÉTODO DPX.....	61
3.0	CAPÍTULO 3	66
3.1	OBJETIVOS	66
3.1.1	OBJETIVOS GERAL	66
3.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	66
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	67
3.2.1	REAGENTES, SOLUÇÕES PADRÃO E AMOSTRA	67
3.2.2	INSTRUMENTAÇÃO	67
3.2.3	FABRICAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA CONTENDO OS TRÊS ELETRODOS IMPRESSOS COM CANETA 3D EM UM TUBO DE EPPENDORF.....	68
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
3.3.1	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO PAR FERRI/FERROCIANETO DE POTÁSSIO.....	69
3.3.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA POR ONDA QUADRADA (SW-ASV).....	70
3.3.3	OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL DE ELETRODEPOSIÇÃO	71
3.3.4	OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE ELETRODEPOSIÇÃO	71
3.3.5	OTIMIZAÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	72
3.3.7	OTIMIZAÇÃO DO INCREMENTO DE POTENCIAL.....	74
3.3.8	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ELETROQUÍMICO	75
4.0	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81

INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos com metais pesados tem sido foco constante de preocupação ambiental. A estabilidade da biota aquática está cada vez mais em risco devido ao crescente processo de contaminação por elementos tóxicos, como mercúrio, cromo e cádmio. Limitações acerca da baixa eficiência de remoção de metais pesados durante o tratamento convencional das águas para abastecimento público se tornam ainda, um fator agravante.

As principais fontes de contaminação de metais pesados em corpos aquáticos são centros de exploração mineral, indústrias de polímeros, curtume, tabaco e usinas sucroalcooleiras (ZHANG et al., 2021). Dentre os metais tóxicos, o cádmio é um poluente em potencial, sendo anunciado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos 126 poluentes prioritários (BANI; OSMANI; HOXHA, 2015).

A distribuição manufatureira envolvendo o cádmio pode ocorrer em uma diversidade de matérias-primas como o aditivo plastificante estearato de cádmio em embalagens de polietileno-tereftalato (PET), além de pigmentos inorgânicos como vermelho 108 (CAS 58339-34-7), laranja 20 (CAS 12656-57-4), amarelo 35 (CAS 8048-07-5) e amarelo 37 (CAS 68859-25-6) (HARPER; PETRIE, 2003)(WIEBECK; HARADA, 2005). O cádmio também pode estar presente em anticorrosivos, no revestimento eletrolítico por galvanização, na bateria de veículos automotivos e em materiais de limpeza. Indústrias que trabalham no beneficiamento de tabaco, arroz e cana-de-açúcar recebem destaque como fontes de biodisponibilização de cádmio para o ambiente, uma vez que íons cádmio são facilmente absorvidos por essas plantas através do solo e da água de irrigação (ROMAN et al., 2002). O gerenciamento sustentável dos resíduos oriundos do branqueamento do bagaço da cana-de-açúcar em todo o mundo tem sido fortemente encorajado, devido ao teor significativo de íons metálicos incluindo o cádmio (SALIM, 2016).

Altas concentrações de cádmio foram encontradas em água de torneira doméstica, devido a ocorrência de contaminação nas tubulações do sistema de distribuição de água em cidades da Malásia (AHMED; MOKHTAR, 2020). No Brasil, a Resolução 357/2005 do CONAMA estabelece que a concentração máxima permitida é de até 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio em águas para o consumo (BRASIL, 2005). Mesmo com concentrações a níveis inferiores a partes por milhão, o cádmio pode trazer sérios prejuízos ao longo do tempo devido a (bio)acumulação nos tecidos, podendo acarretar em efeito carcinogênico nos animais (AL-ABDAN; BIN-JUMAH; ALARIFI, 2020) (TÜMAY et al., 2020).

As técnicas analíticas mais indicadas para quantificação de metais em níveis de partes por milhão a partes por bilhão são a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (SÁNCHEZ TRUJILLO et al., 2012), também a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (CHENG et al., 2012). Porém, essas técnicas apresentam elevado custo de instalação e manutenção. Já, a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) é uma técnica de elevada versatilidade, fácil operação e bem difundida, sendo aplicável em amostras previamente submetidas a processos de pré-concentração (SANTIAGO et al., 2018)(CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008).

Os métodos de extração e pré-concentração são de grande importância para determinação de metais em quantidades traço. Estes métodos possibilitam a eliminação dos efeitos de matriz e a diminuição do limite de detecção do método, utilizada no processo de quantificação do analito. A extração também aumenta a sensibilidade, melhora a precisão dos resultados e oferece alto grau de seletividade (SOROURADDIN et al., 2022). Diversas técnicas de pré-concentração têm sido desenvolvidas, tais como extração co-precipitação (LI et al., 2022) (SHAMSIPUR; MAFAKHERI; BABAJANI, 2022) microextração (RIHANA-ABDALLAH; LI; LANIGAN, 2022) e extração em fase sólida (GIRGIN et al., 2021).

A extração em fase sólida (SPE) apresenta um conjunto de características desejáveis, quando aplicada na quantificação de íons metálicos em diversos tipos de amostras. A SPE possui a vantagem de realizar dois processos importantes, como a limpeza da amostra e a pré-concentração dos analitos, os quais são retidos na fase extratora (FE) de acordo com suas afinidades. A natureza da fase extratora é um fator importante na eficiência da SPE de forma que a busca por novos materiais para SPE vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores (AUGUSTO et al., 2013). He (2017) destaca o adsorvente como o fator chave que irá determinar a seletividade, a dinâmica de extração/dessorção (HE et al., 2017). Assim o estudo de novos adsorventes que apresentem alto potencial adsorptivo, melhor seletividade ou especificidade em relação aos analitos alvo, é de grande interesse. Vários adsorventes já são empregados em procedimentos de pré-concentração do cádmio como materiais sintéticos em esferas de copolímero de estireno-divinilbenzeno (KHALID et al., 2009), zeólita natural (NASRABADI et al., 2018) e espuma de poliuretano (CLARES; GUERRERO; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2015), porém os adsorventes naturais, como a argila expandida, ainda podem ser explorados como fase sólida em processos de adsorção e dessorção de analitos inorgânicos.

Recentemente, tem se registrado avanços significativos na busca e no uso de novos materiais adsorventes com alto potencial de adsorção (TOMASIN et al., 2021) (SILVA et al., 2022).

Para a tradicional SPE, ainda existe uma possibilidade de miniaturização por meio da extração com ponteira descartável de micropipeta (“Disposable Pipette Extraction” - DPX), na qual emprega-se volumes menores de amostra e massa reduzida de fase sólida (BORDIN et al., 2016). Uma desvantagem muito comum nesses procedimentos, são fases sólidas comerciais, que normalmente apresentam custos muito elevados em comparação com adsorventes naturais. Assim, há uma grande vantagem no uso de materiais alternativos, de baixo custo. A miniaturização no preparo de amostras vem apresentando grandes avanços em relação aos princípios da Química Analítica Verde. Muitos desses aspectos são aplicados, como a redução de grandes volumes (amostra/solvente), que além de gerar menor quantidade de resíduos também envolve menor consumo de energia em todo o processo (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022). A literatura reporta resultados referentes a remoções de metais utilizando a argila expandida, no entanto, ainda não há relatos do uso de argila expandida como material adsorvente em DPX, com a finalidade de pré-concentrar o analito.

Nesse trabalho relatamos o desenvolvimento de um novo método analítico com elevada detectabilidade em quantificar traços de íons cádmio, combinando a técnica de pré – concentração por DPX e argila expandida como adsorvente natural. A detecção e quantificação foi feita por absorção atômica em chama em amostras ambientais.

1 CAPÍTULO 1

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2 Cádmi

Esse elemento metálico ocupa o 67º lugar em abundância na crosta terrestre e está na natureza geralmente associado aos metais zinco e chumbo na forma de CdO (óxido de cádmio) e CdS (sulfeto de cádmio) em sua maioria, entre outros minerais. A forma mais comum desse elemento na natureza e principalmente nos corpos de água é o cátion bivalente Cd(II), bem como em complexos (SILVA et al., 2011). Descoberto em 1817, sua aplicação industrial se deu apenas 50 anos depois e é bastante usado na fabricação de baterias, pigmentos na preparação de tintas de coloração amarela e revestimentos, ligas metálicas e componentes eletrônicos, como o telureto de cádmio (OBAID FAROON et al., 2012)(BAIRD; CANN, 2005) (PAIS et al., 2018).

A sua presença pode ocorrer no meio ambiente de forma natural ou por meio de atividades antropogênicas. Os resíduos de cádmio descartados de forma indevida entram em contato com líquidos, sendo lixiviados no solo, ficando retidos ou contaminando fluxos d'água, sendo a principal fonte de contaminação nas águas (MARTINELLI et al., 2014). Outra fonte de contaminação que podemos citar é por meio do uso de fertilizantes no solo que pode chegar até os corpos d'água. Na grande maioria, a contaminação vem de resíduos industriais, lixiviação de aterros, queima de combustíveis e incineração de lixos municipais. Embora seja comumente usado para fins industriais, em 1993 foi reconhecido como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, causando problemas renais e ósseos. De forma que os órgãos ambientais e de saúde, estabelecem níveis mínimos e seguros desse elemento na água em concentrações inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS, 2011).

Os íons cádmio, muito solúvel em água na sua forma iônica é facilmente transportado, sendo incorporado por plantas e organismos aquáticos, entrando na cadeia alimentar e aumentando sua bioacumulação, portanto é de fundamental importância controlar os níveis de cádmio no meio ambiente evitando intoxicação de seres vivos (MARTINELLI et al., 2014). O tempo que o cádmio leva para ser removido dos tecidos (tempo de meia-vida) é de 10 a 30 anos, o que aumenta ainda mais a problemática, pois a quantidade de cádmio nos tecidos humanos e animais é acumulativa e pode trazer problemas no decorrer do tempo (NORDBERG et al., 2007).

1.3 Toxicidade

Toda substância que possui potencial adverso à saúde humana e animal pode ser considerada tóxica. Para o metal cádmio, muitos efeitos indesejados são conhecidos, portanto o mesmo é um metal com propriedade tóxica (FERNANDES; MAINIER, 2014).

Devido a sua alta toxicidade e da crescente liberação por atividades antropogênicas, sua concentração no meio ambiente tem causado muita preocupação (FOWLER; NORDBERG; FRIBERG, 2011). Como não apresenta nenhuma função biológica essencial, até mesmo em baixas concentrações apresenta-se prejudicial à saúde. Pode ser absorvido no trato gastrointestinal, transportado pelo sangue e ligando-se às células sanguíneas de forma que pode se alojar no fígado e nos rins causando sérios problemas de saúde (SILVA et al., 2011). A absorção através da pele não é uma via significativa de entrada de cádmio, em condições normais apenas cerca de 0,5% de cádmio é absorvido pela pele (PAIS et al., 2018).

1.4 Extração e pré-concentração

A etapa de preparo de amostras é importante e normalmente a que gasta mais tempo em todo o processo de análise, requer praticamente 80% do tempo total de análise e objetiva isolar o analito de forma seletiva e em muitos casos, concentrar o mesmo para que se encontrem em níveis traço para melhorar a detecção e eliminar interferentes de matriz (PINTO; QUEIROZ, 2015). São poucas as técnicas instrumentais que são capazes de determinar Cd (II) ou outros íons metálicos em níveis de concentração baixos. Diante desse cenário é necessário o uso de técnica de extração e pré-concentração do analito para melhorar os limites de detecção do método (SILVA et al., 2016).

Nem sempre é possível analisar diretamente íons metálicos, principalmente em níveis traços, em amostras ambientais devido à baixa sensibilidade e detectabilidade de algumas técnicas analíticas, como espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Uma forma de superar essa situação é desenvolver procedimentos de extração e pré-concentração a partir da matriz melhorando o limite de detecção e a seletividade da análise (SOARES, 2017).

Segundo MARAHEL, et al., 2011, as técnicas de pré-concentração de íons metálicos mais comuns são precipitação, extração em ponto nuvem, e a extração em fase sólida, entre

outras. Uma das técnicas mais utilizadas é a extração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), que apresenta alternativas para suprir desvantagens apresentadas pela extração líquido – líquido (JARDIM, 2010). Essa técnica é simples e consiste em passar a solução que contém o analito em um material adsorvente capaz de retê-lo por algum tipo de interação (adsorção). Na sequência, um solvente adequado é utilizado para remover o analito da fase sólida (adsorvente). Por usar uma pequena quantidade de solvente e apresentar uma boa recuperação, essa técnica é ideal para concentrar analitos de uma matriz líquida (SILVA, 2019).

O mecanismo de sorção também pode ocorrer por meio de partição, troca iônica e exclusão, sendo que os mesmos estão diretamente associados a processos químicos, físicos e mecânicos para que ocorra a separação entre o analito e solução. Quanto ao adsorvente utilizado, vale destacar que ele é o fator chave para a seletividade e dinâmica de extração/dessorção (HE et al., 2017).

É importante estudar novos materiais adsorventes alternativos aos comerciais que apresentem alto potencial de adsorção, boa seletividade no sentido de aplicá-los na etapa de pré-concentração e extração do analito (AUGUSTO et al., 2013).

1.5 Extração em ponteira descartável - DPX

Nos últimos anos, a instrumentação analítica teve notáveis avanços permitindo a quantificação de espécies químicas com confiabilidade e precisão. No entanto, a etapa do preparo de amostra é ainda parte integrante do processo analítico e continua a ser “o calcanhar de Aquiles” no desenvolvimento de um método analítico. De forma simples, esta etapa visa o isolamento seletivo dos analitos, a eliminação de grande parte dos componentes interferentes da matriz da amostra, além de concentrar os analitos, quase sempre presentes em níveis de traços (KUMPIENE et al., 2017).

Neste contexto, novas estratégias de preparo de amostra, visando melhor eficiência na separação do processo, a simplificação e miniaturização destas etapas e a minimização do uso de solventes são importantes fatores nesse tipo de análise (GRANICA et al., 2018; KOLE et al., 2011; KUMPIENE et al., 2017; SZULTKA et al., 2014).

A técnica de DPX (do inglês “Disposable Pipette Extraction”) é muito usada para extração de compostos orgânicos; no entanto, poucas informações são relatadas na literatura usando a técnica de DPX para extração e pré-concentração de metais.

Muitas vezes a concentração do analito, em diversas matrizes, está incompatível com a detectabilidade da técnica envolvida na quantificação, como no caso da espectrometria de absorção atômica. Para contornar esse inconveniente, algumas técnicas de extração e pré-concentração podem ser empregadas (DE SOUSA; COUTO; CASSELLA, 2018; KITAGAWA; OTSUKA, 2014; SORRIBES-SORIANO et al., 2018). Existem diversas formas de pré-concentração de um analito, como evaporação, eletrodeposição, extração por solvente, adsorção, troca iônica, extração em ponto nuvem, SPE, entre outros (TAVAKKOLI; HABIBOLLAHI; AMINI TEHRANI, 2017).

A extração em fase sólida (SPE) é conhecida na literatura e pode ser utilizada em sistemas miniaturizados. Seu princípio se baseia em utilizar uma fase sólida para separar o analito da solução ou seus interferentes, e um pequeno volume de fase líquida para dessorver o analito, promovendo um aumento de concentração e detectabilidade (HASHEMI; ZOHRABI; SHAMSIPUR, 2018). A escolha do material adsorvente é de grande importância, porque delimita a eficiência de pré-concentração e, conseqüentemente, a sensibilidade do método desenvolvido.

A SPE oferece uma série de benefícios importantes, como a redução do uso de solventes e de exposição, tempo de extração para a preparação da amostra, menor volume para descarte. Dessa forma, nos últimos anos SPE tem sido usada com sucesso para a separação e determinação de baixos níveis de concentrações de íons metálicos (ALVES et al., 2010; ALVES; COELHO, 2013; OLIVEIRA et al., 2017). Tal sucesso se deve principalmente ao uso de novos materiais considerados com potencial de sorção.

A extração em ponteira descartável é uma variação da tradicional SPE e da extração em fase sólida dispersiva (dSPE). É importante método que pode ser usado como etapa do método *QuEChERS* (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) que permite rápida extração de amostras em soluções, porém emprega ponteiras descartáveis, ao invés de cartuchos ou tubos de ensaio (LI et al., 2012). Quando comparada a SPE, a técnica DPX requer menor massa de material adsorvente e não utiliza o manifold a vácuo, e quando comparada à dSPE, a técnica de DPX permite a sorção e dessorção dos analitos (SIBEL et al., 2020).

A técnica de preparo de amostra por DPX foi desenvolvida por William Brewer e o produto foi patenteado (nº US6566145 B2) em 2003. Trata-se do uso de uma ponteira de pipeta (1 ou 5 mL) modificada, na qual uma pequena quantidade de adsorvente está contida em seu interior entre dois filtros. Um dos filtros é colocado na extremidade inferior e outro na extremidade superior da ponteira. O primeiro (que pode ser uma tampa de vidro sinterizado, de lã de vidro, de polímero poroso, ou de metal), tem como finalidade proporcionar uma barreira permeável que permita a passagem livre dos fluídos em qualquer direção (aspiração/dispensação), ao mesmo tempo em que retém a fase extratora. O segundo filtro que é colocado na extremidade superior, impede a passagem de qualquer material sólido ou fluído para o interior da pipeta, assegurando a não contaminação da mesma e a retenção do adsorvente. Este segundo filtro é de preferência constituído de vidro sinterizado, de um polímero poroso, ou de uma membrana semipermeável (CHAVES et al., 2015).

O princípio da DPX baseia-se no rápido equilíbrio de sorção do analito, devido à dispersão da fase sólida na solução amostra. Assim, as soluções podem ser facilmente aspiradas e dispensadas, manualmente, com o auxílio de uma seringa descartável ou em um sistema automatizado. A amostra aspirada para o interior da pipeta é dinamicamente misturada com o adsorvente, com aspiração de ar (bolhas de ar turbulento) por alguns segundos, promovendo rápida e eficiente extração. Para maior repetibilidade do método, o tempo de contato entre a amostra e adsorvente deve ser controlado.

O procedimento de microextração em ponteiras com adsorvente dispersante, geralmente, tem sido realizado em quatro etapas (FERNANDES et al., 2013). Inicialmente, a fase extratora é condicionada com um solvente apropriado para ativação dos sítios de interações. Esta etapa, em alguns casos, não se faz necessária. Após o condicionamento, a amostra líquida (ou extrato) é aspirada para o interior da ponteira e misturada à fase extratora por meio da entrada de ar através da ponta da ponteira. A subsequente aspiração de ar resulta em uma completa mistura da amostra com a fase extratora formando uma suspensão, e permitindo assim uma rápida e eficiente extração. Essa etapa requer otimização, visto que a eficiência da extração está baseada no equilíbrio de adsorção, ou seja, no tempo de contato do analito de interesse com a fase extratora.

Normalmente, após 30s, a amostra já pode ser dispensada, seguida de uma etapa de lavagem, o que é bastante interessante do ponto de vista de frequência analítica. A escolha do solvente de lavagem, dessorção ou eluição, é feita com base no tipo/natureza química do

adsorvente, na natureza do analito de interesse e nos interferentes possivelmente presentes na matriz. Após esta etapa, finalmente o solvente de eluição é aspirado para o interior da ponteira, seguido da aspiração de ar, de forma a assegurar à completa dessorção dos analitos adsorvidos. O eluato pode ser diretamente injetado em um sistema cromatográfico, espectrofotométrico de absorção atômica ou forno de grafite, visando maior detectabilidade analítica.

As principais vantagens da técnica de DPX são a rapidez da extração considerando o rápido equilíbrio de adsorção do analito na fase sólida dispersiva-amostra e a menor massa de adsorvente que resulta em menores volumes de amostra e de quantidade de solvente ou ácidos. Além disso, pode ser possível automatizar o sistema de extração por DPX.

As principais áreas de aplicação, nas quais a extração por DPX tem sido reportada são as análises forenses (drogas de abuso) e de contaminantes de alimentos (principalmente os agrotóxicos) (GUAN et al., 2010; HASEGAWA et al., 2007; JAISON et al., 2012; MOZANER BORDIN et al., 2014; PENA-ABAURREA; RAMOS, 2013). No entanto, mais recentemente, a DPX vem sendo descrita como uma ferramenta essencial para a purificação e concentração de proteínas e peptídeos em genômica, proteômica e metabolômica (CORAZZA et al., 2017; MASTRIANNI et al., 2018; SONG et al., 2018). Embora a literatura científica sobre a utilização da técnica de DPX na determinação íons metálicos em amostras ambientais ainda seja limitada, sua simplicidade na operação, variedade de adsorventes disponíveis e capacidade de automatização geram várias vantagens. Adicionalmente, poucas informações da aplicabilidade da técnica de DPX para extração de metais estão disponíveis na literatura sendo interessante explorar o potencial desta técnica para metais em nível traço.

Desse modo, e baseado na importância de se analisar metais que causam problemas ambientais, principalmente em matrizes como a água, um método baseado na extração em fase sólida com pré-concentração de cádmio usando DPX é proposto neste trabalho.

1.6 Adsorção

Metais considerados tóxicos para os organismos vivos são poluentes e podem ser encontrados em águas e alimentos, tornando necessário um estudo minucioso para a retirada dos mesmos do ambiente aquático e ou agrícola (KOCAOBA, 2009). O processo de adsorção é muito eficiente, e ao dessorver o analito é possível até mesmo regenerar o adsorvente para ser reaproveitado. Devido a essas características, é um meio econômico e utilizado com eficácia na

remoção de metais tóxicos no ambiente (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013). Nesse tipo de estudo, o objetivo é verificar a capacidade que um sólido, chamado de adsorvente, possui em concentrar na sua superfície íons metálicos ou substâncias orgânicas existentes no meio, para posterior separação dos mesmos da matriz (SILVA, 2019). Esse fenômeno da adsorção é baseado na transferência de massa entre as duas fases (DE GISI et al., 2016). O processo de adsorção não se dá de forma instantânea, normalmente é governado pela velocidade de difusão da substância na solução, em direção à interface entre as duas fases (COELHO, 2006).

Nesse contexto, é possível classificar a adsorção quanto a intensidade das interações entre a superfície sólida e as substâncias adsorvidas baseado na natureza física, também conhecida como fisissorção; ou química, chamada de quimissorção (SANDRA S; MUNDIM, 2019) (JERONIMO et al., 2019). Na fisissorção, as forças de atração entre moléculas ocorrem por forças fracas conhecidas como interações de Van Der Waals, nesse tipo de interação o processo resultante é dito como reversível. Podemos acrescentar a isso o fato de que pode ocorrer a sobreposição de camadas de soluto sobre a superfície do sólido, diminuindo a capacidade de adsorção em relação ao aumento de camadas sobre o material adsorvente (ANTUNES et al., 2018). Por outro lado, na quimissorção, o analito é adsorvido por interações mais fortes, ligações químicas, iônica ou covalente, não apenas interações intermoleculares. De forma que nesse caso a interação entre analito e adsorvente é bem mais intensa que a fisissorção (COLOMBO, 2013). Algo que difere da fisissorção é o fato de que na quimissorção há formação de apenas monocamadas de adsorção sob condições favoráveis (ANTUNES et al., 2018).

1.7 Equilíbrio de Adsorção

Segundo (SOUZA et al., 2012) o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção é alcançado quando as moléculas ou íons fluem do meio aquoso para o material adsorvente sólido até que a concentração do analito fique constante no meio (C_e). Dessa forma o equilíbrio é atingido e nesse ponto é possível determinar a quantidade de analito adsorvido ou a capacidade de adsorção do material. Para se determinar o equilíbrio desse processo, basta fixar uma determinada massa de adsorvente e variar as concentrações do adsorvato ou analito. Com os dados experimentais em mãos é possível calcular a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e)

e a concentração do analito no equilíbrio. Com esses dados pode-se plotar as isotermas de adsorção em temperaturas constantes (condições isotérmicas).

Após estabelecido o equilíbrio é calculada a capacidade de adsorção do material por meio da seguinte expressão:

$$q_e = \frac{[C_o] - [C_e]}{m} * V \quad (1)$$

Onde: q_e = quantidade adsorvida do metal no equilíbrio (mg g^{-1});

C_o = concentração inicial do metal (mg L^{-1});

C_e = concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1});

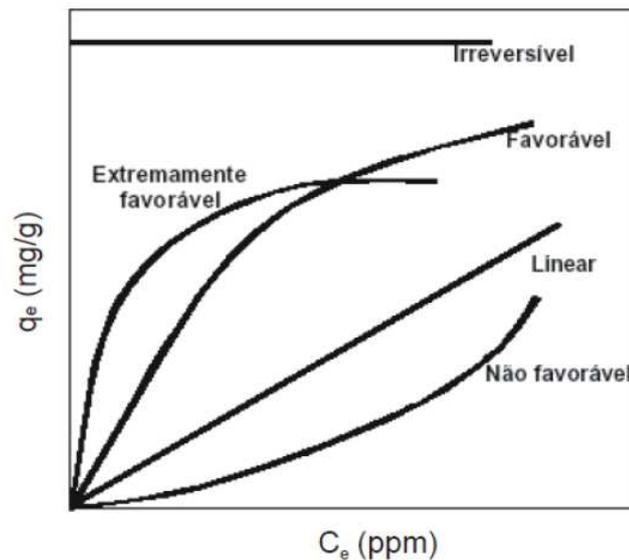
m = massa de material adsorvente (g);

V = volume de solução utilizado (L).

Normalmente a concentração do analito restante no sobrenadante pode ser adquirida por meio de técnicas analíticas, tais como: espectrometria de absorção ou emissão atômica, voltametrias, espectrometria no ultravioleta ou visível, entre outras.

As isotermas de adsorção podem apresentar-se de várias formas, conforme a Figura 1, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (PINO, 2005).

Figura 1- Formas de isotermas de adsorção



Fonte: Pino (2005)

De acordo com (COLOMBO, 2013), as curvas que descrevem as isotermas possíveis demonstram a proporção entre a quantidade adsorvida e a quantidade na fase líquida.

Isoterma Linear – informa que quantidade de analito retida na fase sólida adsorvida é proporcional à concentração do analito em solução;

Isoterma Favorável (convexas) - grandes quantidades de analito adsorvidas podem ser obtidas em baixas concentrações de soluto;

Isoterma irreversível (côncavas) - são consideradas desfavoráveis, sendo necessário uma alta concentração de analito e baixas concentrações de adsorvato é retido na fase sólida.

Estudos mostram que várias equações de isotermas foram propostas para ajustar os dados experimentais, como equações de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich – Peterson, Temkin, sendo as mais utilizadas, Langmuir e Freundlich (SOUZA et al., 2012).

1.8 Isotermas de Langmuir

Um dos modelos mais simples e mais estudados é a isoterma de Langmuir. Conforme estudos de (DE MATOS PAZ; CURBELO GARNICA; CURBELO, 2018), menciona que esse modelo de isoterma considere os seguintes postulados:

- Ocorre apenas adsorção em monocamada e de forma monomolecular, cada sítio pode acomodar uma única molécula;
- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida;
- Mesma energia de adsorção em todos os sítios de ligação, ou seja, todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Segundo (ZHANG et al., 2019), para calcular a isoterma de Langmuir, é utilizada a expressão matemática 2 a seguir, em que se calcula a (q) quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no estado de equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L : constante de interação, corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (L mg^{-1}) e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q = \frac{q_{\text{máx}} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2)$$

Um dos parâmetros mais importantes a se avaliar em uma isoterma de Langmuir é a constante adimensional R_L , relaciona a constante de interação (K_L) e a concentração inicial do adsorvato (C_0). O fator de separação (R_L) refere-se ao desenvolvimento do processo de adsorção, indicando que o adsorvato tem preferência à fase sólida em relação à fase líquida (ERDOĞAN et al., 2005). O fator de separação é obtido através da Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Para melhor auxiliar no entendimento desse parâmetro podemos utilizar a seguinte Tabela 1.

Tabela 1 - Limites de valores de R_L em processos de adsorção

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

1.9 Isotermas de Freundlich

Esse modelo de isoterma estabelece a quantidade de material adsorvido e a quantidade de material não adsorvido que fica remanescente na solução problema. O modelo de isoterma de Freundlich leva em consideração a heterogeneidade do sólido, estrutura de adsorção em multicamadas e distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (SHINZATO et al., 2009). Pode ser representada pela Equação 4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

O n da equação relaciona-se com a heterogeneidade do sólido, K_f expressa em mg g^{-1} é uma medida da tendência de adsorção ou capacidade de adsorção, q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no estado de equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Algumas considerações sobre essa equação se fazem importantes. Quando $1/n$ for igual a 1, pode se considerar que a adsorção é linear, com energias equivalentes em todos os sítios de adsorção. Valores do expoente $1/n$ menores que 1, é indicativo de adsorção favorável. Quanto menor o esse valor, mais forte será a interação do adsorvente com o adsorvato. A heterogeneidade do processo pode ser explicada utilizando o valor de n , quanto maior o valor de n obtido, mais heterogêneo é o processo de adsorção e mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Para os valores de K_f entende-se que quanto maior o valor da constante maior será a capacidade de adsorção (FERREIRA et al., 2015).

Para se obter uma reta pode-se proceder linearizando a expressão 4 e obter a expressão mais comumente usada.

$$\log q = \frac{1}{n} \log C + \log K_f \quad (5)$$

A expressão linearizada é obtida com a construção de uma curva de $\log q_e$ x $\log C_e$, em que o coeficiente angular da reta corresponde a $1/n$ e o coeficiente linear será $\log K_f$. Os valores de K_f podem ser classificados quanto à eficiência da adsorção conforme demonstrado na Tabela 2 (NUNES, 2013).

Tabela 2 - Classificação da adsorção baseada nos valores de K_f

Valor de K_f	Adsorção
0 - 24	Pequena Adsorção
25 - 49	Média Adsorção
50 - 149	Grande Adsorção
150	Elevada Adsorção

1.10 Isotermas de Sips

A Isoterma de Sips é uma combinação dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Quando o sistema encontra-se em baixas concentrações de adsorvato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich. Do contrário, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo Langmuir (FOLZKE, 2013; FOO; HAMEED, 2010). A representação da isoterma de Sips pode ser expressa pela expressão 6.

$$qe = \frac{q_{max} (KsCe)^n}{1+(KsCe)^n} \quad (6)$$

Em que qe e Ce têm os mesmos significados que nas isotermas anteriores, q_{max} corresponde à máxima capacidade de adsorção (mg/g); K_s é a constante de equilíbrio de Sips (L/mg) e n representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Quando $n = 1$ o sistema é considerado homogêneo, aproximando-se do modelo de Langmuir, e, quando n é menor que a unidade significa um aumento na heterogeneidade (SHINZATO et al., 2009).

1.11 Argila expandida

A argila expandida é um argilomineral que passou por um processo de alta temperatura que lhe confere baixa granulometria e adquire certa plasticidade ao entrar em contato com água. Muito utilizado em jardinagem na retenção da umidade do solo, na construção civil e no processo de tratamento de água para consumo humano e águas residuais (HAQUE et al., 2008). São produzidas a partir da queima em altas temperaturas, o que garante características como leveza, resistência térmica e mecânica (SANDRA; MUNDIM, 2019). Além de possuírem ampla disponibilidade e baixo custo, suas características como área superficial elevada, estabilidade química, porosidade e boa troca iônica permitem utilizá-la como adsorvente de diversos solutos (TEODORO; PARABOCZ; ROCHA, 2020).

Figura 2 - Argila expandida



Fonte: Próprio autor

A literatura tem mostrado que o uso da argila como material adsorvente tem sido bastante eficaz ao se trabalhar na remoção de contaminantes, como, agrotóxicos (SIMÕES S. et al., 2018), metais pesados (SILVA, 2015), compostos orgânicos (CÂMARA et al., 2016), efluentes têxteis (GUIDA; FALCÃO, 2018), e em tratamentos, como de água (STOFELA, 2014), tratamento de efluentes (BATISTA, 2016), entre outros.

De acordo com o *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project* (1969) é importante destacar algumas possibilidades ao se usar a argila expandida para adsorção de metais. (“The Clay Minerals Society”, 1969)

- Tratamento ácido – quando tratada com ácidos concentrados a temperaturas altas é possível melhorar a eficiência da adsorção dos metais, pois aumenta a área superficial específica e porosidade da argila;
- Muitos sítios vazios de coordenação (cargas minerais) do material adsorvente não são completos, o que facilita a adsorção dos cátions. Os mesmos são adsorvidos em superfícies basais, de carga negativas que estão em toda a superfície do material. Normalmente, a adsorção ocorre em átomos de oxigênio do plano basal da camada de filossilicatos;
- troca catiônica: processo em que um cátion presente no material adsorvente é substituído por um cátion presente na solução problema. Os cátions metálicos podem estar em qualquer parte da superfície exterior ou em fissuras do material;
- capacidade de troca catiônica: a carga da superfície está relacionada com um desequilíbrio negativo provenientes das camadas minerais do material argiloso, bem

como com o tamanho da carga líquida negativa que ocorre dentro das camadas. Essa carga negativa líquida surge em soluções sólidas tetraédricas ou octaédricas, alterações no estado de oxidação de cátions constituintes da camada, substituições envolvendo ânions como, O^{2-} por OH^- , favorecendo a troca catiônica e conseqüentemente a adsorção de metais.

1.12 Métodos Eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos são métodos nos quais mede-se alguma propriedade elétrica da solução (p.ex., carga, corrente, potencial, condutividade) e relaciona-se com a concentração do(s) analito(s), sendo utilizadas para a determinação de substâncias orgânicas e inorgânicas (p.ex. metais pesados) em várias amostras, com a vantagem de ser portáteis e de baixo custo em relação as técnicas espectroscópicas.

Dentre os métodos eletroanalíticos, destacam-se as voltametrias, que são comumente realizadas em uma célula de três eletrodos: Eletrodo de trabalho, no qual ocorre a reação química de interesse; o eletrodo auxiliar, que tem polarização oposta à do eletrodo de trabalho, e então fluindo os elétrons da reação do eletrodo de trabalho. Nestas técnicas, aplica-se uma varredura de potenciais em um eletrodo de trabalho, de modo a promover reações de oxidação e/ou redução do(s) analito(s) na superfície do eletrodo. Estas reações são verificadas por meio de picos voltamétricos em um voltamograma (gráfico de potencial x corrente) que apresenta(m) potencial(is) característico(s) da(s) espécie(s) analisada(s) e intensidade da(s) corrente(s) proporcional(is) à concentração. Deste modo, é possível obter informação qualitativa (potencial de pico) e quantitativa (corrente de pico).

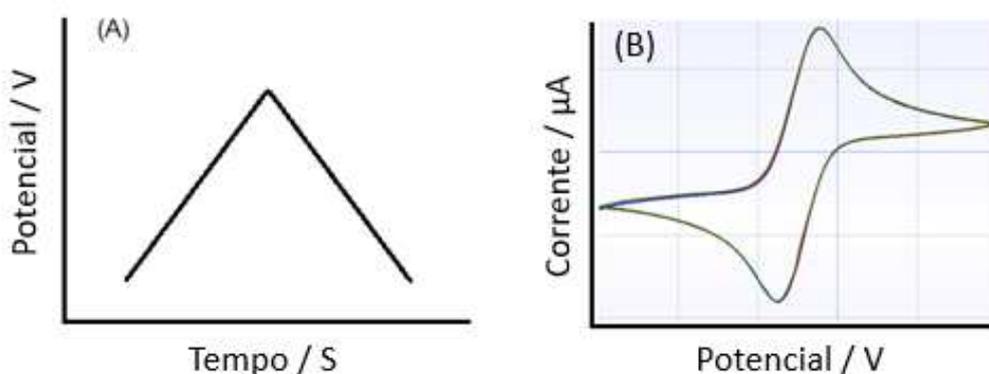
Nas técnicas eletroquímicas, o transporte o analito pode ser transportado do seio da solução até a superfície do eletrodo em condições estáticas ou hidrodinâmicas, sendo o primeiro relacionado com a difusão das espécies por diferença de concentração e o segundo pela convecção criada por um sistema de agitação magnética ou por fluxo direcionado para o eletrodo de trabalho (SILVA, 2009).

1.13 Voltametria Cíclica (CV)

A Voltametria Cíclica (CV, do inglês Cyclic Voltammetry) é uma técnica eletroquímica de diagnóstico que permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre reações eletroquímicas (p.ex. potencial de pico, corrente de pico etc). Além disso, a CV fornece outras informações de um sistema eletroquímico, como reversibilidade do processo, número de elétrons envolvidos, formação de espécies intermediárias, processo difusional ou adsorptivo, área eletroativa do eletrodo, etc.

Geralmente, a CV é caracterizada por uma varredura de potencial em uma direção, seguida da inversão do sentido da varredura (Figura 3A). Assim, a corrente gerada em cada potencial aplicado é registrada e representada graficamente por meio de um voltamograma cíclico (Figura 3B) (BRETT; CHRISTOPHER M. A. BRETT, 2002; SILVA, 2017) . A voltametria cíclica do par ferro-ferricianeto é um padrão importante nas análises eletroanalíticas, oferecendo um comportamento reversível notável e amplamente estudado. Essas reações ocorrem de forma rápida, sem qualquer adsorção na superfície do eletrodo, envolvendo apenas transferência de elétrons. Sua aplicação frequente nesse contexto é um reflexo da sua confiabilidade e relevância científica. Uma reação pode ser considerada reversível quando a diferença dos potenciais de pico (ΔE_p) é de aproximadamente de 60 mV e uma relação de corrente de pico anódica e catódica (i_{pa}/i_{pc}) é próximo a uma unidade (BARD; FAULKNER, 2000).

Figura 3 - Representação gráfica de um voltamograma cíclico

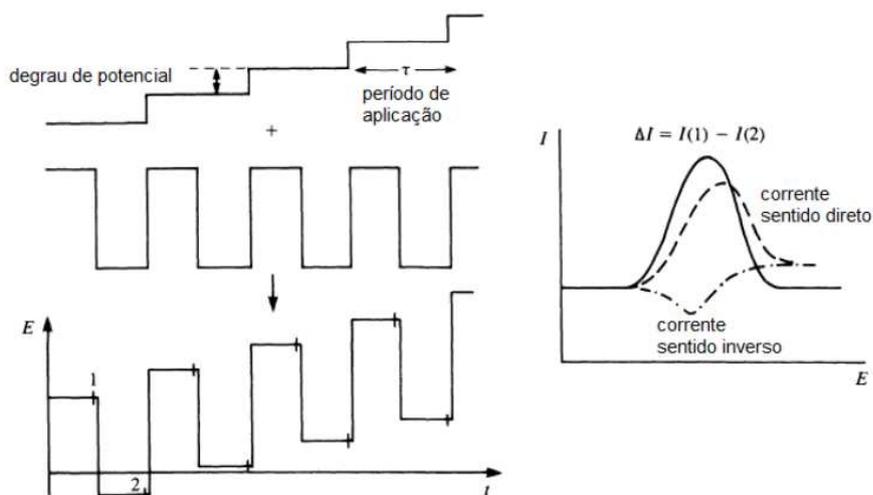


Fonte: Próprio autor

1.14 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

A técnica de Voltametria de Onda Quadrada (SWV, do inglês “Square Wave Voltammetry”) é uma técnica pulsada que consiste na sobreposição de uma onda quadrada a uma função rampa escalonada em degraus. O sinal em forma de escada em uma sequência de pulsos, resultando em um sinal de excitação de onda quadrada. A resposta de corrente (ΔI) é calculada pela diferença entre a corrente no final do pulso direto e a corrente no final do pulso reverso. Para tanto, uma corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto e outra ao final do pulso reverso, em que a direção do pulso é oposta à direção da varredura. Essa dupla amostragem da corrente tem como objetivo minimizar a contribuição da corrente capacitiva em relação a medida da corrente total (MACHADO LIMA, 2021). Os picos de corrente faradaicas, são proporcionais à concentração da espécie de interesse e a corrente capacitiva é minimizada pela forma de amostragem da corrente (ALEIXO, 2018). Os resultados são expressos em um voltamograma entre duas correntes versus a rampa de potencial aplicado gerando um pico de corrente onda quadrada, em que o pico é caracterizado por um potencial $E_{1/2}$ e largura $W_{1/2}$, conforme a Figura 4 (PACHECO et al., 2013). A SWV é muito mais utilizada em eletroanálise do que a CV, pois apresenta respostas mais rápidas, elevada sensibilidade e baixos limites de detecção, comparáveis ou menores do que os obtidos em técnicas espectroscópicas.

Figura 4 - Representação esquemática da voltametria de onda quadrada

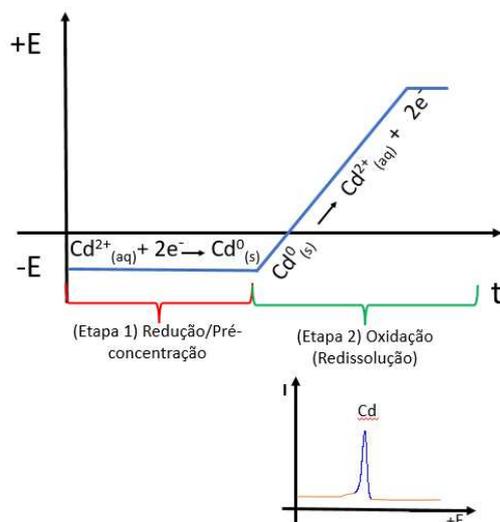


Fonte: Pacheco, 2013

1.15 Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

As voltametrias de redissolução consistem em técnicas nas quais uma etapa de pré-concentração (ou deposição) é aplicada anteriormente à varredura voltamétrica (p.ex. por CV ou SWV), visando o aumento da detectabilidade do sistema. Deste modo, menores limites de detecção podem ser alcançados com estas técnicas (ordem de ppb ou ppt). Dentre estas, a voltametria de redissolução anódica (CSV, do inglês cathodic stripping voltammetry) tem sido amplamente utilizada para a determinação individual ou simultânea de diferentes metais traço (aproximadamente 30 metais relatados na literatura). Basicamente, a ASV ocorre em duas etapas (Figura 5): 1. Etapa de pré-concentração (ou eletrodeposição): nesta os metais são reduzidos mediante à aplicação de um potencial mais negativo que o potencial do par redox de interesse por um período de tempo controlado (segundos a horas) e com agitação para melhor o transporte de massa entre a solução e eletrodo. Essa etapa é primordial para melhorar o LOD através do aumento da taxa de transferência de massa que ocorre no processo de deposição (BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019). 2. Etapa de redissolução: Aplicação de uma varredura de potenciais no sentido anódico (positivo), de modo a oxidar os metais previamente depositados na etapa 1, redissolvendo-se então os metais da superfície do eletrodo para a solução. Nesta etapa registra-se os voltamogramas, que apresentam potencial característico da espécie eletroativa e corrente proporcional à concentração da espécie em solução.

Figura 5 – Representação gráfica do processo de voltametria de redissolução anódica.



Fonte: Próprio autor

2 CAPÍTULO

Extração e pré-concentração de cádmio por DPX utilizando argila expandida como uma nova fase sólida

2.1 OBJETIVOS

2.2 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver um novo método analítico com elevada detectabilidade em determinar quantidades traços de íons cádmio, combinando a técnica de pré – concentração por DPX e argila expandida como adsorvente natural de baixo custo com detecção e quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama em amostras ambientais.

2.3 Objetivos Específicos

- Adaptar materiais alternativos para microextração em fase sólida e pré-concentração do analito diminuindo o custo das análises;
- Testar a eficiência de adsorção e dessorção da argila expandida;
- Caracterizar a argila expandida por estudo do pH de Ponto de Carga Zero, Microscopia Eletrônica de Varredura com (EDS), Difractometria de Raios-X (DRX) e isotermas de adsorção;
- Otimizar os parâmetros de extração do DPX como granulometria da argila expandida, efeito da concentração do analito, massa do adsorvente, ciclos de extração;
- Verificar os melhores valores dos parâmetros das etapas eluição do DPX como estudo do melhor eluente, concentração do eluente, tempo de eluição, volume de eluente, ciclos de eluição e concentração do analito na amostra;
- Construir as curvas de calibração com e sem pré-concentração e avaliar o fator de pré-concentração;
- Avaliar as figuras de mérito, faixa linear de trabalho, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão e robustez do método;
- Aplicar o procedimento desenvolvido para amostras de água de consumo humano.

2.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.5 Instrumentação

Para a determinação da concentração do cádmio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) da marca Varian SpectrAA 220 (Victória, Austrália), equipado com lâmpada de catodo oco e lâmpada de deutério, para correção de fundo. Os parâmetros de operação foram utilizados de acordo com as recomendações do fabricante: comprimento de onda: 228,8 nm, corrente da lâmpada: 5 mA, altura do queimador: 17 mm, largura da fenda: 0,1 nm; taxa de fluxo de acetileno: 2 L min⁻¹, taxa de fluxo de ar: 13,5 L min⁻¹, taxa de fluxo de aspiração: 5 mL min⁻¹. As medidas do potencial hidrogeniônico (pH) das soluções e amostras de trabalho foram ajustadas utilizando um aparelho de pHmetro AKSO (pH Pro LineLab) e soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. As imagens para a análise morfológica da argila expandida do MEV foram adquiridas em uma TESCAN Vega3 sob condições de vácuo e 15 kV de aceleração de feixe de elétrons. A composição elementar semiquantitativa das amostras também foi estimada por imagens de mapeamento químico feitas com detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X Thermo 200 (RX-EDS), com resolução de 131 eV. As medidas de difração de raios-X, do material adsorvente, foram feitas utilizando um diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm, obtidas com um Difratorômetro de Raio X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ varrido de 5° a 50°. A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

2.6 Reagentes, soluções padrão e amostra

As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada a partir de um sistema de purificação de água (>18 M Ω cm, Gehaka – São Paulo, Brasil) e os reagentes de grau analítico.

Os padrões de cádmio foram preparados a partir de uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹ para uso em absorção atômica (Fluka Analytical, EUA). Para o ajuste de pH das soluções e

amostras reais foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Dinâmica, São Paulo, Brasil). As soluções de eluente foram preparadas com Ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

A amostra de água foi coletada no rio Uberaba localizado sob as coordenadas geográficas (-19.713994, -47.937731) na cidade de Uberaba, Minas Gerais, Brasil. A amostra foi coletada em frasco de polietileno de alta densidade previamente limpo, acidificada com adição de 1mL de HNO₃ concentrado e armazenado em geladeira até a análise.

Antes do uso, a vidraria e os recipientes de laboratório foram lavados com detergente neutro e imersos em solução aquosa de ácido nítrico a 10% (v/v) durante 24 horas, seguidos de abundante enxágue com água deionizada.

2.7 Preparação do material adsorvente

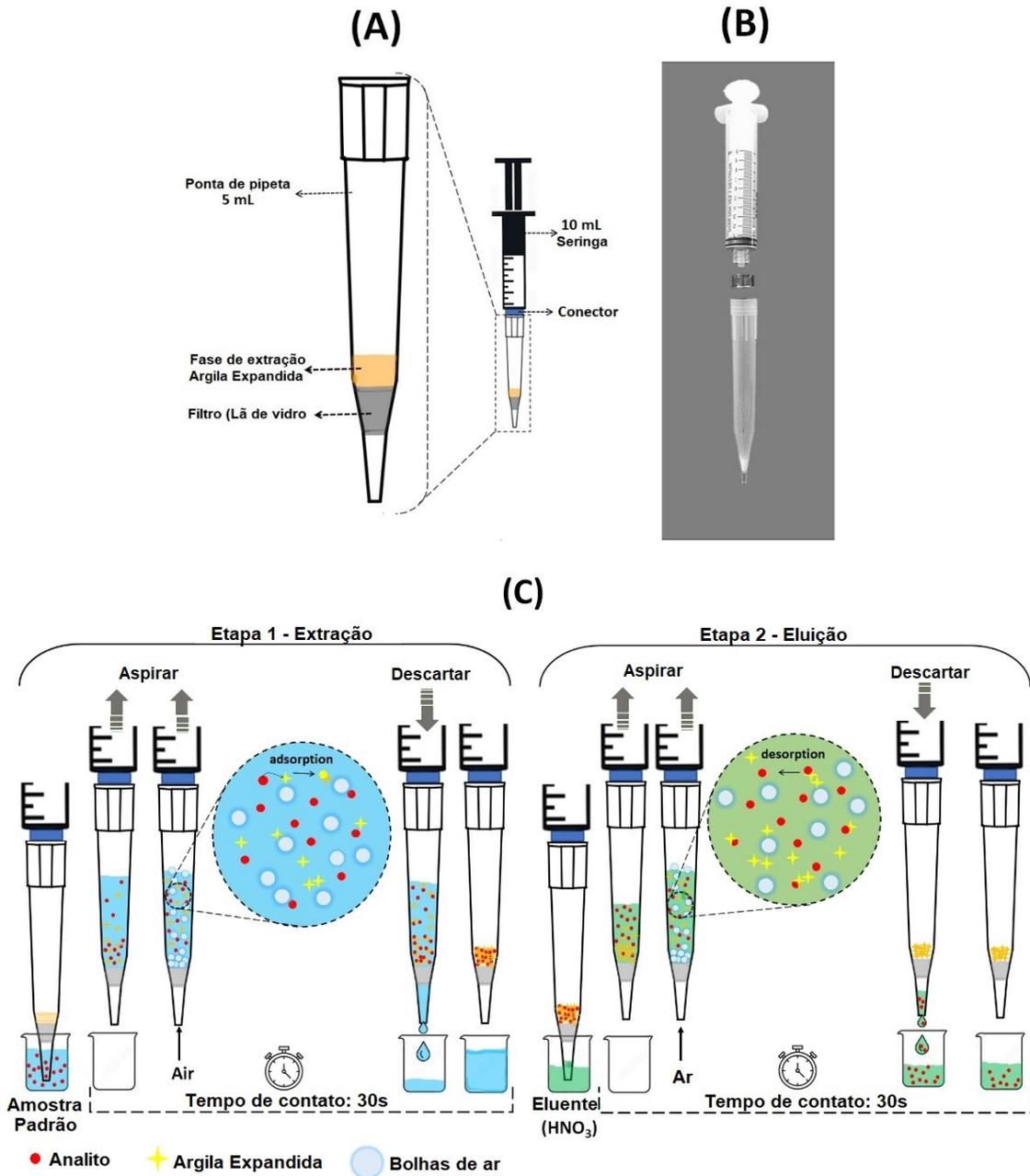
A argila expandida foi obtida no comércio local em lojas de artigos para jardinagem. Posteriormente as bolinhas de argilas foram trituradas manualmente de forma mecânica utilizando um martelo, passadas na peneira com granulometrias de 150 – 700 µm, secas em estufa a 105°C por 24 horas e armazenadas em dessecador. Para proceder os experimentos o material foi usado *in natura*, não passou por nenhuma etapa de pré-tratamento químico.

Com o objetivo de determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz}), foram preparadas suspensões contendo 25,0 mL de água deionizada com pH inicial ajustado previamente. Para alcançar diferentes valores de pH inicial (1 a 12), utilizaram-se soluções de HCl ou NaOH 0,10 mol L⁻¹. As suspensões foram então colocadas em frascos tampados, agitadas manualmente e deixadas em repouso por 24 horas. Após esse período, as misturas foram filtradas e o pH do sobrenadante foi medido, fornecendo assim o pH final. Os valores para plotar o gráfico de pH_{pcz} foram obtidos subtraindo os valores e pH final menos pH inicial.

2.8 Procedimento DPX

O detalhamento da ponteira DPX contendo a argila triturada, bem como as etapas do processo DPX desenvolvido neste trabalho estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - (A) Esquema do procedimento DPX. (B) foto. (C) Processo operacional das etapas do DPX



Fonte: Próprio autor

Preparo da ponteira: adaptação de uma ponta de micropipeta (tipo Gilson) de 5 mL conectada a uma seringa de 10 mL por um tubo de polietileno compatível com a ponta da seringa e fundo da ponta de micropipeta. A lã de vidro foi colocada na ponta da ponteira usando

um bastão de vidro para compactar a mesma para formar um filtro na parte inferior da ponteira. O material adsorvente, pó de argila expandida, foi pesado em papel de seda e transferido manualmente para o interior da ponteira (Figura A).

Etapa 1 – Extração – Foram medidos quantitativamente 4 mL de solução padrão/amostra e transferidos para um becker de 10 mL. Usando uma seringa de 10 mL foram aspirados 4 mL de solução/amostra e em seguida, foram aspirados 5 mL de ar deixando analito e extrator em contato por aproximadamente 30 segundos e dispensou-se o sobrenadante em um frasco para posterior leitura do sinal analítico (Figura C).

Etapa 2 – Eluição – Usando uma micropipeta, mediu-se 500 µL de solução de eluente e aspirou-se para o interior da ponteira, aspirando 3 mL de ar e deixando o eluente em contato com analito por aproximadamente 30 segundos. Por fim, foi recuperado para posterior leitura (Figura C).

2.9 Otimização e pré-concentração de analito

A otimização das etapas de extração, eluição e pré-concentração foi realizada de forma univariada. Na etapa de extração foram feitos estudos de variação de pH (2 – 10), massa do adsorvente (5 – 40 mg), tamanho da partícula (150 – 700 µm). O número de ciclos de extração (1 – 5) foi avaliado para verificar em quantos ciclos o material adsorvente removeria todo o analito da amostra. De forma similar, na etapa de eluição, foram avaliados os seguintes parâmetros: o melhor eluente (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, EDTA e hidróxido de sódio); concentração do eluente (0,05 – 0,5 mol L⁻¹), volume de eluente (200 – 1000 µL) e ciclos de eluição com a mesma alíquota (1 – 5).

2.10 Figuras de mérito e aplicação

Depois de otimizadas as variáveis mencionadas acima, foram obtidas as figuras de mérito e posterior aplicação com a finalidade de determinar a concentração de cádmio em água de rio. Foram preparadas duas curvas analíticas, uma pré-concentrada (0 – 100 µg/L) e outra sem pré-concentrar (100 – 1000 µg/L) para avaliar a sensibilidade do método e determinar o

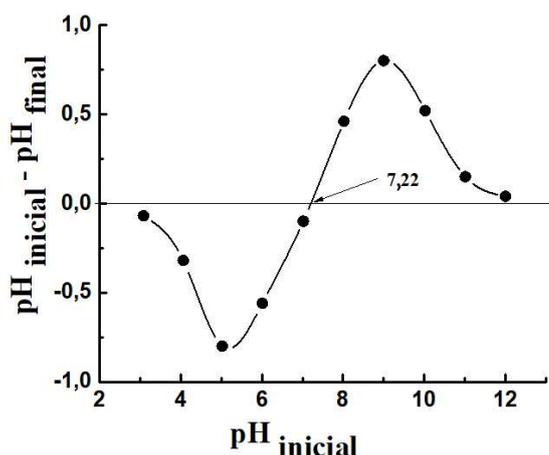
fator de pré-concentração do método por meio da razão entre as inclinações das curvas. Os coeficientes de correlação e linearidade foram calculados a partir das curvas de calibração e a linearidade foi avaliada usando os valores de resíduos e o teste de variância (Teste F). As medidas dos limites de detecção (LOD) de quantificação (LOQ) foram realizadas conforme as medidas do branco, segundo a recomendação IUPAC, sendo 3 e $10\sigma / S$ ($n = 10$), respectivamente, onde σ é o desvio padrão do branco e S é a inclinação da curva de calibração de pré-concentração (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). A exatidão do método foi avaliada por meio da adição e recuperação em amostra enriquecida em três níveis de concentrações ($30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Para avaliar a precisão do método foram realizados os cálculos de desvio padrão relativo das amostras enriquecidas ($50 \mu\text{g L}^{-1}$; $n = 10$). A robustez do método foi avaliada usando um delineamento experimental combinando sete parâmetros analíticos resultado em oito experimentos, denominado teste de Youden (CÉSAR; PIANETTI, 2009).

2.11 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.12 Caracterização da argila expandida como material adsorvente

Um bom ponto de partida para os estudos de adsorção de um material é verificar em qual pH ele adsorve razoavelmente o analito. Para essa fase do trabalho foi feito um estudo para verificar o pH de carga superficial líquida igual a zero (pcz), importante para verificar a carga superficial do material adsorvente.

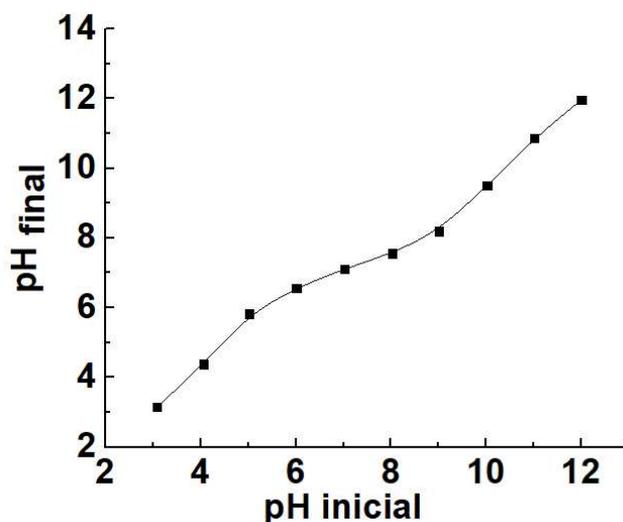
Figura 6 – Estudo do pH_{pcz} com 100 mg de argila expandida em 25.0 mL de água deionizada com ajuste de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Agitação manual de 2 em 2 horas e repouso de 12 horas. Força iônica controlada com solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Esse estudo indicou que em condições de pH abaixo do pH_{pcz} , a argila expandida tende a atrair espécies com cargas negativas devido as forças eletrostáticas, pois terá carga superficial líquida positiva na superfície do material e, assim, sendo mais eficiente na adsorção de ânions. Por outro lado, em soluções de pH maior que o pH_{pcz} , poderá ser mais eficiente na adsorção de cátions, como o cádmio, pois o material adsorvente fica carregado com cargas superficiais líquidas negativas, atraindo cargas positivas para superfície do adsorvente (TEODORO; PARABOCZ; ROCHA, 2020). Conforme mostra a Figura 6, o ponto de carga zero da argila expandida está em torno de pH 7,22 portanto, em qualquer pH acima desse valor a argila expandida tem carga superficial negativa favorecendo a adsorção dos íons Cd (II). Conforme relatado por TOMAZIN *et al* (2021) é importante que a fase extratora mantenha o caráter negativo, favorecendo a interação analito-adsorvente (TOMASIN *et al.*, 2021). Os resultados obtidos estão de acordo com os valores encontrados por TEODORO *et al* (2020). (pH_{pcz} : 8,5); NDLOVY *et al* 2011. (pH_{pcz} : 8,4) e SILVA *et al* 2013. (pH_{pcz} : 8,8) ao trabalhar com um material adsorvente semelhante à argila expandida.

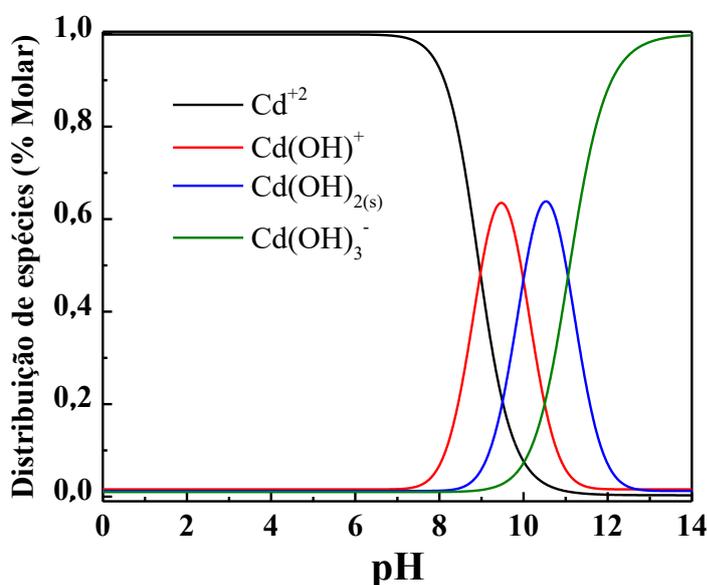
Plotando um gráfico de pH inicial em relação a pH final (Figura 7), percebe-se que existe uma faixa de pH (6 – 9) em que o material começa a ter cargas superficiais negativas, o que também explica adsorção a partir do pH 6, embora o pH no ponto de carga zero seja 7,22.

Figura 7 - Faixa de pH de adsorção da argila expandida. Condições experimentais: 100 mg de argila expandida em 25,0 mL de água deionizada com ajuste de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Agitação manual de 2 em 2 horas e repouso de 12 horas. Força iônica controlada com solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.



Um outro parâmetro que influencia o processo de adsorção é o grau de acidez (pH) do meio em que se encontra o analito, sendo necessário a otimização do mesmo para se alcançar uma boa condição para que o analito e o solvente tenha interação favorável e conseqüentemente uma melhor adsorção (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022). O estudo da capacidade de adsorção da argila expandida em função do pH, foi feito com o objetivo de verificar em que faixa de pH a argila expandida tem maior eficiência em adsorver o Cd(II), conforme dados da Figura 7 (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). Estudos de especiação do cádmio feitos por LEYRA-RAMOS, 1997, mostram que o cádmio divalente (Cd(II)) é a espécie predominantemente em soluções aquosas em soluções de pH até 8. A hidrólise do íon cádmio vai ocorrer de forma significativa somente em pH acima de 8, formando espécies como CdOH^+ e $\text{Cd}(\text{OH})_2$, de forma que nas condições experimentais desse estudo (pH = 7,5) apenas o Cd^{2+} está presente para interagir com a superfície do material adsorvente argila expandida, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de especiação para complexos de cádmio presentes em soluções aquosas

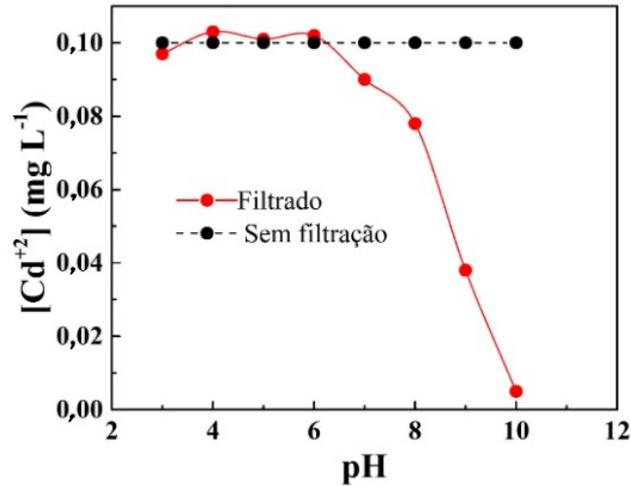


Fonte: adaptado de (LEYVA-RAMOS et al., 1997)

Conforme HAAS, 2019, a precipitação de metais depende da concentração do mesmo e o pH da água. Normalmente, os metais encontram-se dissolvidos em água ($1-100 \text{ mgL}^{-1}$) em

valor de $\text{pH} < 7$ ou em soluções de pH muito alcalinas.

Figura 9 – Concentração de soluções de Cd(II) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, com e sem filtração, em função do $\text{pH} < 7$ ou em faixas de pH muito maiores que 7.

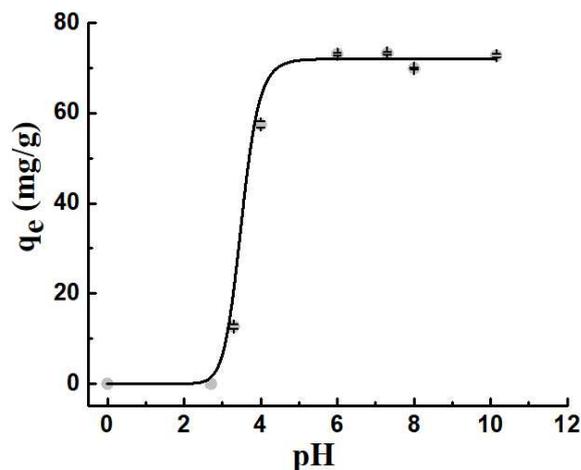


Fonte: adaptado de (HAAS, 2019)

De forma que podemos destacar que o cádmio em solução de pH 7,5 em concentração de traços, da ordem de parte por bilhão, está predominantemente solúvel.

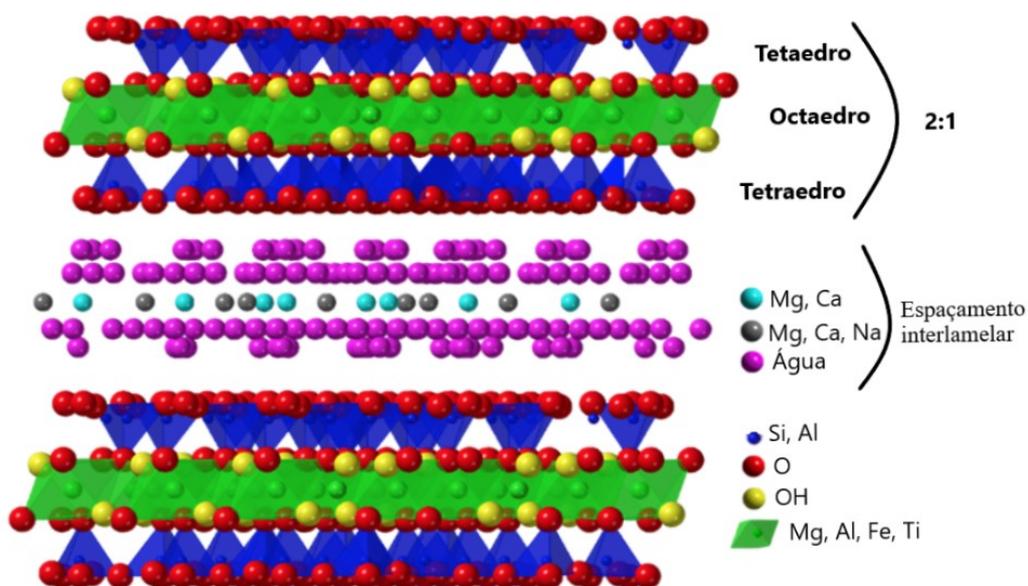
Na faixa de pH estudada (2 – 10), a quantidade máxima adsorvida (q_e) foi atingida a partir de pH 6,00, evidenciado pela estabilização na curva de adsorção em função do pH (Figura 10), esses resultados indicam que a argila expandida pode ser considerado um trocador fraco. Como tal, possivelmente a interação abaixo de pH 7,22 está ocorrendo por outro fenômeno que não seja interação eletrostática. Dessa forma foi escolhido o pH em torno de 7,5 para os demais estudos de otimização.

Figura 10 – Estudo do pH de adsorção. Condições do experimento: 0,1 g de argila expandida; 10,0 mL de solução de Cd $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Agitação em mesa orbital por 10 min.



A capacidade de adsorção aumenta em pH acima de 3,5 sendo acentuada, até pH 5,5, se estabilizando. Isso pode ser explicado devido a presença de grupos hidroxilas na estrutura química da argila expandida, à medida que o meio se torna mais alcalino pode ocorrer à desprotonação das hidroxilas na superfície e consequente geração de cargas negativas facilitando a adsorção. Outra possibilidade para adsorção em pH abaixo do p_Hpcz, seria a presença de óxidos formadores da argila expandida, conforme estudo do DRX (Figura 13) que apresentam pares de elétrons livres no átomo de oxigênio. Os pares de elétrons livres podem possibilitar reações de ácido-base de Lewis gerando uma interação entre os íons Cd(II) em pH inferiores ao p_Hpcz. A troca iônica possivelmente esteja acontecendo, em menor escala, entre os cátions que se ligam à água e a argila expandida no espaçamento interlamelar, conforme Figura 11.

Figura 11 – Composição química e estrutura de uma argila expandida.

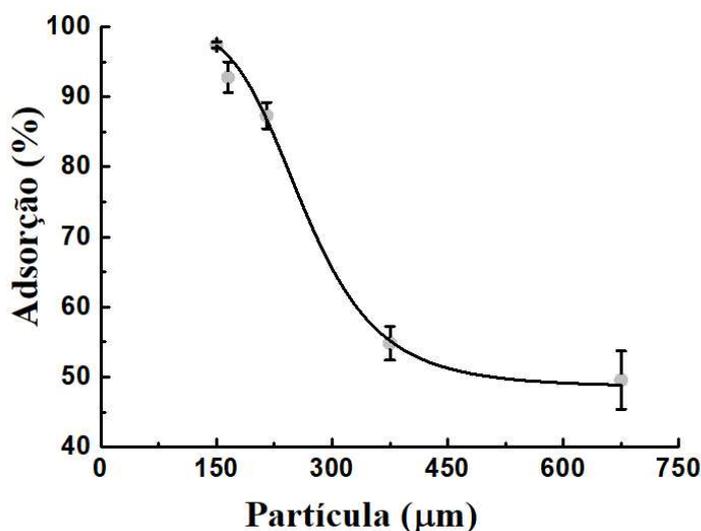


Fonte: <https://www.usgs.gov/media/images/atomic-structure-model-a-vermiculite>.

Acessado dia 26/12/2022

A granulometria das partículas do adsorvente está relacionada com a área superficial de contato entre analito e adsorvente, o que influencia bastante no processo de adsorção. Partículas menores que 150 µm tem maior influência na adsorção do cádmio, apresentando quase 100% de transporte do analito da solução para o material adsorvente, a argila expandida (Figura 12).

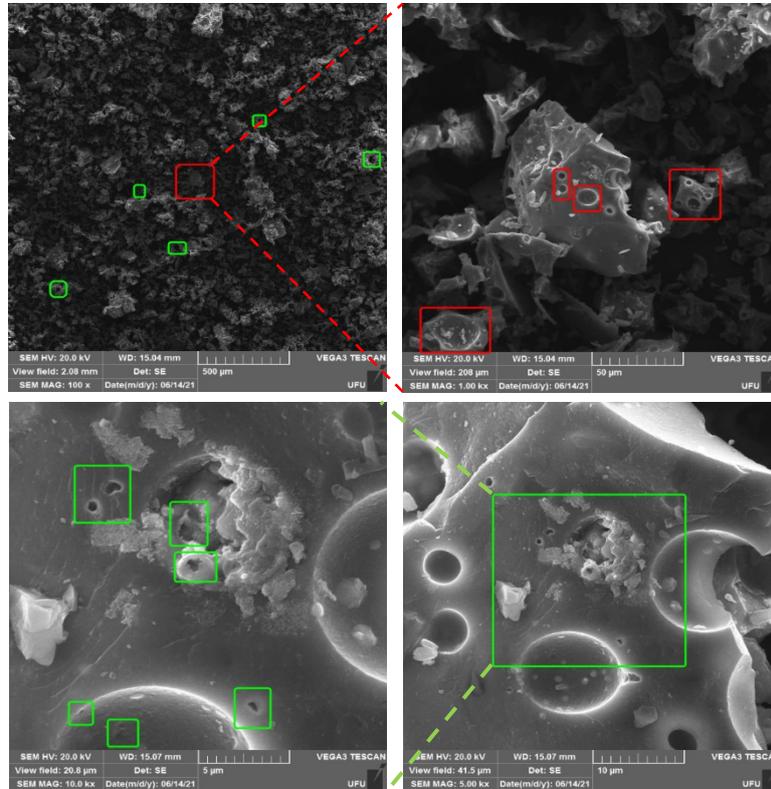
Figura 12 – Influência do tamanho da partícula. Condições do experimento: 0,1 g de argila expandida; 10,0 mL de solução de Cd $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Agitação em mesa orbital por 10 min.



Segundo CURTIO (2010) e colaboradores, uma ferramenta muito interessante para verificar se um material tem um bom potencial para ser usado como adsorvente é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (CURTIO; ELISABETE; SARON, 2010). Essa técnica de caracterização de materiais é amplamente utilizada na investigação superficial de materiais poliméricos, cerâmicos, celulósicos e metálicos em análise química elementar.

A Figura 13 apresenta a micrografia da argila expandida, cuja morfologia da superfície apresenta aspecto bastante heterogêneo com grande quantidade de poros e agregados irregulares soltos. Nos agregados são observadas cavidades com formato circular de diferentes tamanhos e são observados poros de diâmetro menores que as cavidades, indicando que o material pode apresentar uma elevada área superficial, com características morfológicas que podem favorecer o processo de adsorção (SOUZA et al., 2020; MORAVIA et al., 2006).

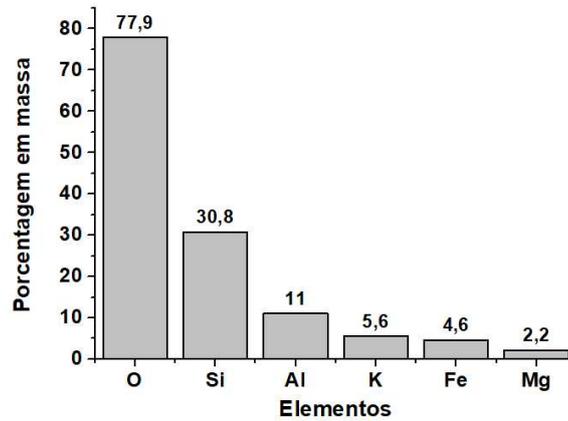
Figura 13 - Micrografias obtidas no MEV da argila expandida in natura. Magnificações: (A) 100x (B) 1000x (C) 10.000x (D)100.000x.



Fonte: Próprio autor (2022)

Aliado ao MEV, o estudo da espectrometria de energia dispersiva (EDS) permite analisar quais são os elementos principais da argila expandida. A Figura 14 mostra que a composição da argila expandida é em sua maioria oxigênio (77,9%) seguido dos demais elementos (Si 30,8%; Al 11%; Fe 5,6; K 4,6; Mg 2,2%). Esses resultados estão de acordo com o estudo de MELLO *et al* (2011), que verificou que na composição do material, os argilominerais formados pelos óxidos de Al, Fe, Mg e silicatos estão em maior fração do material argiloso, estruturados em tetraedros de SiO_4 , combinando-se na forma hexagonal (MELLO *et al.*, 2011). De forma que, por meio do estudo de EDS, podemos verificar que a argila em questão é composta principalmente por oxigênio, silício, e alumínio, formadores de óxidos argilosos. Esses resultados colaboram com a ideia de que o cádmio pode estar sendo adsorvido pelos grupos Si-OH mencionados na Figura 11. A literatura não menciona cádmio na constituição dos materiais formadores de argilas.

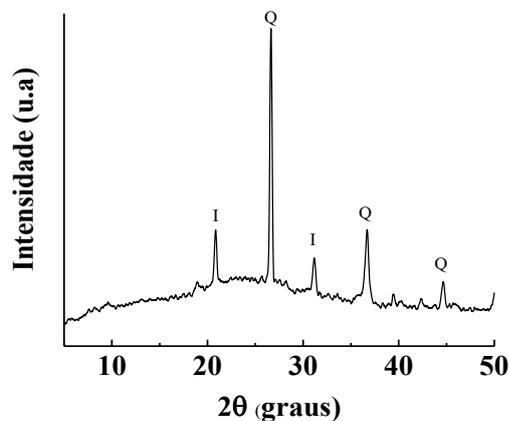
Figura 14 – Principais constituintes da argila expandida obtidos pela EDS



Fonte: Próprio autor (2022)

Um outro estudo que colabora para elucidar a composição da argila expandida em relação as fases mineralógicas é a difratometria de Raios-X (DRX) cujo difratograma é apresentado na Figura 15. Os dados indicam que o quartzo (SiO_2) e a illita $((\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})$ são as principais fases cristalinas presentes (QUINA et al., 2014). Não é observado picos ($6^\circ 2\theta$) característicos da fase cristalina da vermiculita, provavelmente devido a argila expandida ter sido produzida numa temperatura acima de 800°C (MA et al., 2019; MARCOS; ARANGO; RODRIGUEZ, 2009). Apesar dos picos observados referentes as fases mineralógicas, verifica-se também uma certa característica amorfa evidenciada por uma banda de intensidade baixa que está entre 18° e $35^\circ 2\theta$ também provocada pelo aquecimento, ou pela presença de algum outro material orgânico que possa ter sido utilizado na produção da argila expandida.

Figura 15 – Difratometria de Raios-X (DRX) da argila expandida



Fonte: Próprio autor (2022)

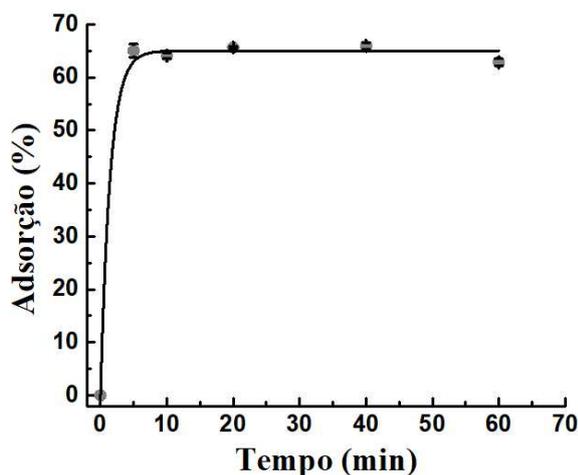
Esse estudo de caracterização mostra que a argila expandida tem bom potencial para ser usado como material adsorvente de cátions de elementos potencialmente tóxicos como o cádmio.

2.13 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

2.14 Cinética de Adsorção e Isotherma de Adsorção

O estudo cinético de adsorção contribui para elucidar e esclarecer o processo de adsorção em relação a variável tempo, pois por meio dele, é investigada a influência do tempo de contato no processo de adsorção (GHAHREMANI; MANTEGHIAN; KAZEMZADEH, 2021^a; NEVES et al., 2022). De acordo com o resultado da Figura 16 o tempo considerado de equilíbrio para alcançar uma quantidade constante (65%) de Cd adsorvido foi de 5 min. Essa taxa inicial rápida de adsorção deve-se à abundância de sítios de adsorção e a difusão rápida os íons Cd(II). Entretanto, os sítios ativos foram preenchidos ao longo do tempo e observa-se em seguida uma porcentagem de adsorção constante ao longo do tempo.

Figura 16 – Estudo do melhor tempo de adsorção. Condições experimentais: pH 7,5; 10 mg de argila expandida; 10 mL de solução de Cd 1,0 mg L⁻¹.



A cinética de adsorção pode ser afetada por vários processos tais como transferência de massa, reação química, e difusão de partículas (XIE et al., 2019). A cinética do processo desempenha um papel importante no desempenho da adsorção PANDEY; SHARMA; SAMBI, 2015).

Assim, os dados experimentais foram modelados utilizando os modelos cinéticos Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem, modelo de Avrami e modelo de Weber e Moris. Os resultados cinéticos estão apresentados na Figura 17.

O modelo de Pseudo-primeira ordem baseia-se no pressuposto de que a limitação da taxa de adsorção é limitada pela fisissorção e que o preenchimento de sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios livre. A expressão que descreve esse modelo está apresentada na Equação 6.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e (mg g^{-1}) and q_t (mg g^{-1}) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção no tempo t , respectivamente.

O modelo de pseudo-segunda ordem segunda (Equação 07) baseia-se no pressuposto de que a etapa limitadora da velocidade de adsorção pode ser a sorção química ou a sorção química envolvendo forças de valência através da troca de elétrons entre adsorvente e o adsorvato. Além disso, o preenchimento dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios livres (Equação 8).

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (8)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}); q_e (mg g^{-1}) and q_t (mg g^{-1}) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção no tempo t , respectivamente.

A taxa inicial de adsorção (h_0) para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser calculada através da Equação 9:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

O modelo cinético de Avrami considera o mecanismo de adsorção como sendo uma cinética de ordens múltiplas, não inteiras, pressupondo que o mecanismo de adsorção pode seguir várias ordens cinéticas que mudam durante o contato do adsorvato com o adsorvente. Este modelo é descrito pela Equação 10:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} t})^{n_{AV}} \quad (10)$$

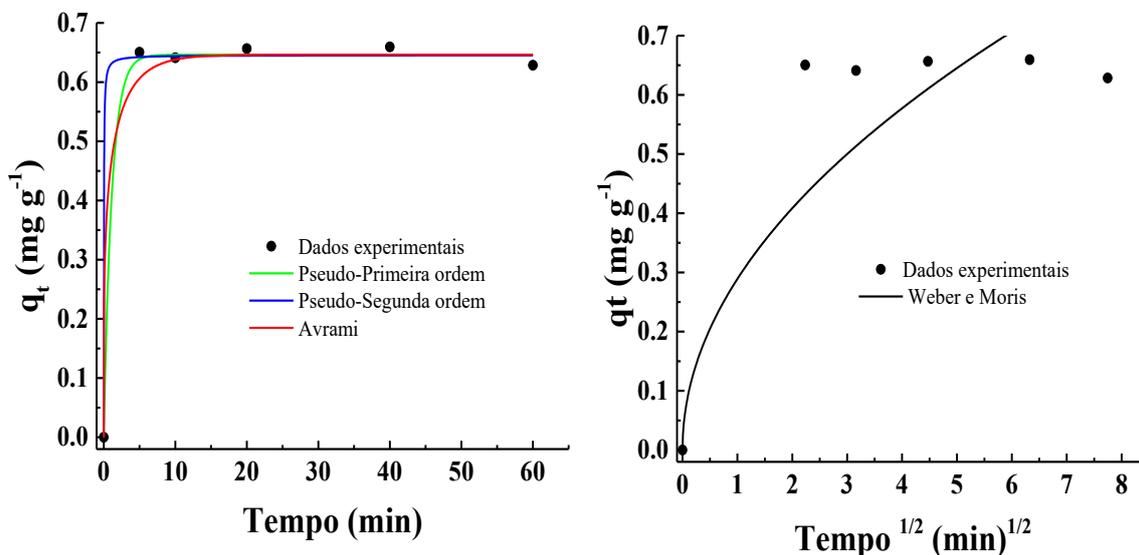
Onde k_{AV} é a constante de velocidade de adsorção de Avrami (min^{-1}); q_e (mg g^{-1}) and q_t (mg g^{-1}) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção no tempo t , respectivamente. N_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

Já o modelo cinético proposto por Weber e Morris se destina ao estudo da difusão intrapartícula em processos de adsorção e pode ser representado pela Equação 11:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (11)$$

Em que K_i ($\text{mg}/\text{min}^{1/2}/\text{g}$) é a constante da taxa de difusão intrapartícula, q_t (mg/g) é a quantidade de analito adsorvido por unidade de massa de adsorvente, t é o tempo de contato necessário (min) e C é a interceptação que representa o valor da espessura da camada limite. O valor da taxa de difusão intra-partículas (K_i), pode ser obtido a partir da inclinação da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$ (GHAHREMANI; MANTEGHIAN; KAZEMZADEH, 2021b; SHARIFNIA et al., 2016).

Figura 17 – Modelos cinéticos não-lineares obtidos pelo Origin para adsorção do cádmio.



Considerando parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 3, mais especificamente os coeficientes de determinação dos modelos para as curvas não-lineares, todos os modelos cinéticos se ajustam ao conjunto de dados, exceto o modelo de Weber Morris que apresenta um coeficiente de determinação menor. Sendo que o modelo de pseudo- segunda ordem apresentou

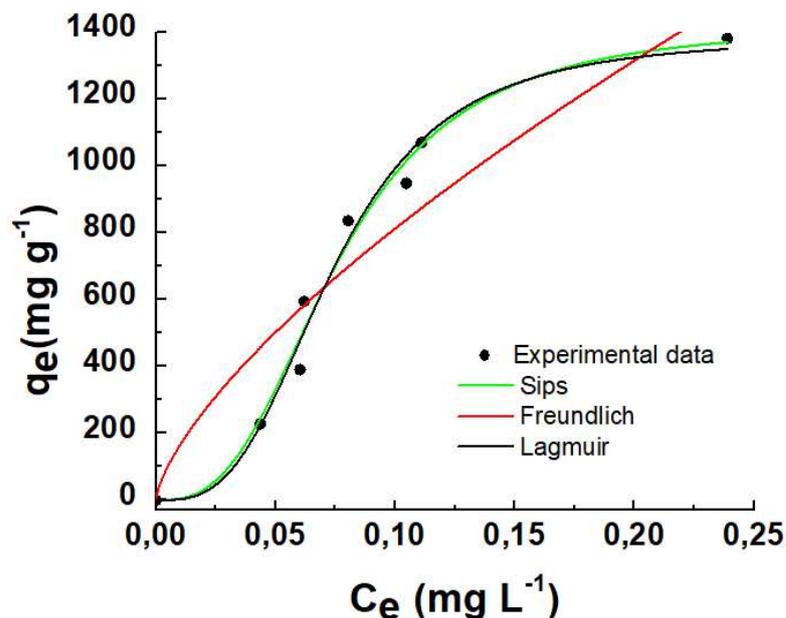
o maior valor de R^2 e menor χ^2 , indicando este modelo é o que melhor explica o comportamento dos dados experimentais com menor erro, em que o valor do q_e experimental mais se aproxima do valor do q_e calculado pelo modelo. Isso sugere que a velocidade de adsorção do cádmio na argila expandida é controlada por quimissorção. Corroborando com esse estudo a isoterma de adsorção de Sips foi a que mais se ajustou aos dados experimentais, se reduzindo ao modelo de Langmuir, onde pode-se concluir que a cinética mais adequada para o processo de adsorção do cádmio em argila expandida foi a Pseudo-segunda Ordem em um processo controlado por quimissorção.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para adsorção de cádmio utilizando argila expandida.

Pseudo-primeira Ordem				
K₁ (min⁻¹)	q_e (mg g⁻¹)	R²	χ²	
0,883	0,6463	0,9971	1,92 x 10 ⁻⁴	
Pseudo-segunda Ordem				
K₂ (min⁻¹)	q_e (mg g⁻¹)	R²	χ²	h₀ (mg g⁻¹ min⁻¹)
63,095	0,6454	0,9975	1,753 x 10 ⁻⁴	151,45
Avrami				
K_{av} (min⁻¹)	q_e (mg g⁻¹)	R²	χ²	n_{av}
0,300	0,0905	0,9908	6,470 x 10 ⁻⁴	0,2545
Weber e Mori				
K_{id} (min⁻¹)	I	R²	χ²	
0,300		0,7711	2,021 x 10 ⁻²	

Para verificar a eficiência do material adsorvente foi feito o estudo da isoterma de adsorção, que relaciona a quantidade de metal adsorvida (q_e , mg g⁻¹) e a concentração no equilíbrio (C_e , mg L⁻¹) obtendo-se parâmetros importantes como a afinidade entre adsorvente/adsorvato, bem como o mecanismo de adsorção (FERREIRA et al., 2015). Diversos modelos de isoterma têm sido propostos para descrever os processos de adsorção, dentre os quais o modelo de Langmuir, Freundlich e Sips são bastante utilizados. A Figura 18 mostra os resultados experimentais para esses três modelos de isoterma para adsorção do cádmio em argila expandida para melhor compreensão do processo de adsorção.

Figura 18 - Estudo das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos pelo Origin para soluções de cádmio. Condições experimentais: pH 7,5; 20 mg de argila expandida; 10 ml solução de Cd 1,0 mg L⁻¹.



A Tabela 4 mostra os parâmetros da isoterma de Langmuir. A quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}} = 1384,38 \text{ mg g}^{-1}$) encontrada, um pouco maior que a proporção de 1:1, o que representa uma excelente capacidade de adsorção. Analisando a Constante de Langmuir ou constante de interação ($K_L = 3198,23 \text{ mg L}^{-1}$), que estabelece a afinidade entre adsorvente/adsorvato, percebe-se que o valor foi um quanto expressivo evidenciando uma adsorção eficiente. Quanto maior o valor dessa constante, mais eficiente é a adsorção do material. E por fim, o fator de separação ($R_L = 3,13 \times 10^{-5}$) refere-se ao desenvolvimento do processo de adsorção, indicando que o adsorvato tem preferência à fase sólida em relação à fase líquida. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9722$) do modelo matemático de Langmuir deixa claro que 97,22% dos dados experimentais são explicados pelo modelo utilizado para tratamento dos dados.

Os resultados da isoterma de Langmuir sugerem que o processo de adsorção entre o cádmio e a argila expandida acontece em monocamada, número de sítios de adsorção definidos e com energias equivalentes ao do adsorvato referentes à adsorção química (quimissorção) e que a superfície do material adsorvente é homogênea.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros ajustados para os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção de cádmio em argila expandida.

Langmuir			
Q_{máx} (mg g⁻¹)	K_L (mg g⁻¹)	R_L	R²
1384,38	3198,23	3,13 x 10 ⁻⁵	0,9722
Freundlich			
K_F (L g⁻¹)	n	1/n	R²
4016,97	1,44	0,69	0,8894
Sips			
q_{ms} (mg g⁻¹)	K_s (L mg⁻¹)	ns	R²
1421,90	1424,27	2,83	0,9830

O modelo Freundlich considera características opostas ao modelo de Langmuir, como adsorção em multicamadas heterogêneas, interações entre o adsorvente e adsorvato mais fracas pelo processo de fisissorção, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios ativos de adsorção, que possuem diferentes energias adsortivas (NUNES, 2014; SCHNEIDER, 2008)(OLIVEIRA, 2018). Os parâmetros da isoterma de Freundlich sugerem uma adsorção favorável, pois analisando o valor encontrado para n (1,44), obtém-se um número maior que a unidade. O fator 1/n (0,69) ficou menor que 1, representando que a argila expandida é um material eficiente para adsorver o cádmio em solução (MUNIZ, 2021). Esses dados da isoterma de Freundlich coincidem com o valor de R_L da isoterma de Langmuir confirmando que o processo realmente pode ser considerado favorável. O coeficiente de determinação (R² = 0,8894) do modelo matemático de Freundlich foi menor que o do modelo de Langmuir, sendo este último mais indicado para representar o ajuste dos dados experimentais.

Comparando os dados obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich com a isoterma de Sips, percebe-se que o modelo de Sips se ajustou melhor aos dados experimentais, pois apresentou um R² de 0,9830, maior que os demais modelos. O índice de heterogeneidade adimensional do modelo de Sips, sugere que a superfície da argila expandida é homogênea, pois o valor de (ns = 2,83) é maior que 1, no qual o processo de adsorção é reduzido a isoterma de Langmuir (MUNIZ, 2021). Portanto, o processo de adsorção provavelmente ocorre

conforme os pressupostos da isoterma de Langmuir, que apresenta características de uma adsorção química (quimissorção).

Assim, os dados mostram que o uso da argila expandida é perfeitamente favorável para a adsorção do cádmio.

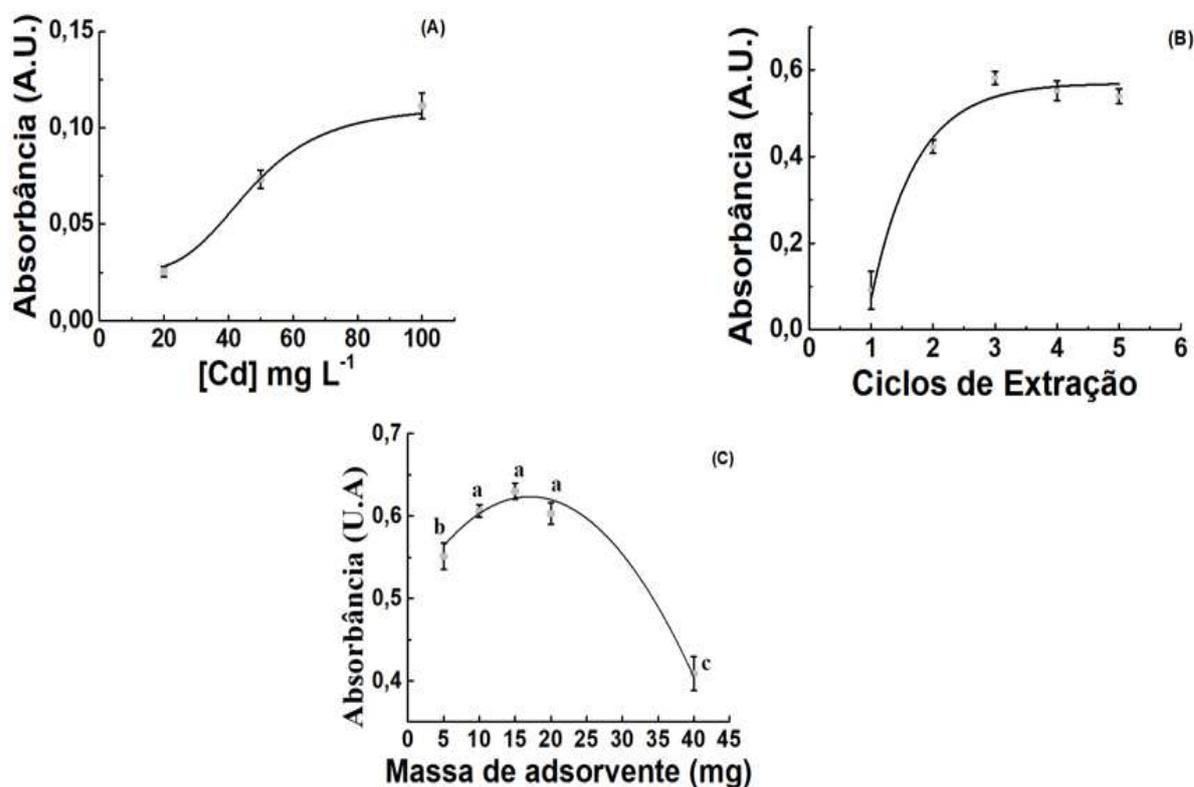
2.15 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DPX – EXTRAÇÃO

2.16 Efeito da concentração, ciclos de extração e massa do analito

Foi feito um estudo preliminar para verificar em qual concentração de cádmio se obtém um sinal analítico razoável que se diferencia do sinal do branco. O padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ apresenta um sinal muito similar ao do branco, não sendo apropriado usar essa concentração. A Figura 19A mostra que em concentrações mais elevadas a resposta melhora significativamente, portanto foi escolhida a concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para estudos posteriores.

Um dos parâmetros mais importantes do estudo de pré-concentração é o estudo do número de ciclos de extração, pois o aumento do sinal analítico está diretamente relacionado à adsorção do mesmo pelo material adsorvente. A cada novo ciclo de extração (nova alíquota), mais analito fica retido no adsorvente com o objetivo de saturar a os sítios ativos da argila expandida. Quando aumenta o número de ciclos de extração o sinal aumenta significativamente, melhorando a eficiência da extração dos íons Cd(II). Os resultados foram promissores ao se aspirar novas alíquotas de solução de Cd(II), conforme apresentado na Figura 19B. O sinal analítico aumentou da ordem de 20,34 vezes, passando de 0,0265 para 0,5391. Dessa forma foi determinado que para os próximos experimentos usaria cinco ciclos de extração, garantindo assim que todo o Cd(II) fosse removido da solução.

Figura 19 - (A) Estudo da concentração do analito; (B) ciclos de extração; (C) massa do adsorvente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; granulometria menor que 150 μ m; Eluição: 500 μ L de eluente HNO₃ 0,1 mol L⁻¹; 1 ciclo de eluição de 30s.



Esses resultados estão de acordo com estudos feitos por CORAZZA e colaboradores (2017, 2019), bem como CADORIM e colaboradores (2019) que encontraram resultados semelhantes ao verificar que aumentando o número de ciclos de extração, usando novas alíquotas, melhorou muito a eficiência na extração e pré-concentração do analito (CADORIM et al., 2019; CORAZZA et al., 2017, 2019).

Outro parâmetro relevante a ser estudado é a quantidade de massa de adsorvente, visto que o aumento da massa implica em maior número de sítios de adsorção e conseqüentemente aumento na quantidade de analito adsorvido. Esse estudo foi feito variando a massa de argila expandida na faixa de 5 a 40 mg, conforme a Figura 19C. Com o aumento da massa houve um aumento de sinal até certo ponto, no entanto, quando se aumenta muito a massa do adsorvente perde-se sinal de absorbância de forma significativa. Isso provavelmente ocorre devido limitação da dispersão efetiva do analito com o adsorvente, ou seja, 500 μ L de eluente não é

suficiente para interagir de forma efetiva com a toda a massa de argila, diminuindo a eficiência do processo de equilíbrio de adsorção (CORAZZA et al., 2017, 2019; TOMASIN et al., 2021).

Como alguns valores de absorvâncias ficaram semelhantes, foi aplicado o teste estatístico de Tukey, ao nível de 95% de significância, para avaliar se os mesmos apresentam diferenças significativas. Os sinais de absorvâncias referentes as massas (10, 15 e 20 mg) não apresentam diferenças significativas. Diante dessas condições e para diminuir a quantidade de resíduos gerados, foi determinado que para os próximos ensaios seriam usados 10 mg de argila expandida.

O estudo do tempo de extração não foi realizado visto que com os aproximadamente 30 segundos já foi suficiente para extrair todo o analito da amostra, pois o sinal do sobrenadante fica próximo de zero.

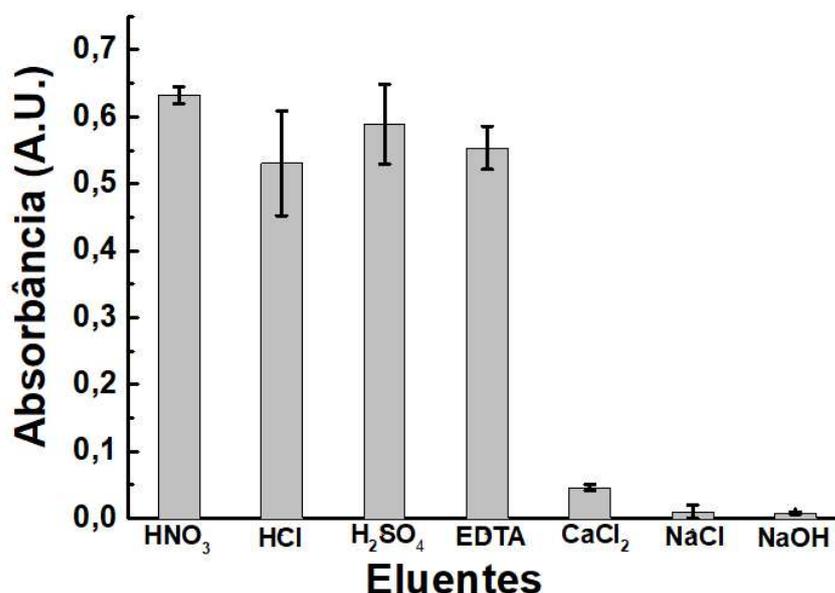
2.17 OTIMIZAÇÃO DO PROCESO DPX - ELUIÇÃO

2.18 Estudo do melhor eluente e sua concentração

As características e concentração do solvente utilizado para a eluição e ou remoção do analito da fase sólida, argila expandida, faz toda diferença no estudo de eluição e reconcentração do analito, pois nessa etapa, a função do eluente é transferir o analito da fase extratora para o eluato para posterior medida do sinal analítico. Um solvente adequado precisa ter uma boa interação com o analito, o que demanda afinidade significativa com o mesmo, sendo capaz de removê-lo de forma eficiente e produzindo uma melhor detectabilidade no sinal analítico (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022). A Figura 20 mostra um estudo feito com várias soluções de solutos diferentes na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para se determinar o melhor eluente. Visto que os materiais argilosos podem apresentar alta capacidade de troca iônica era esperado que os íons provenientes dos sais e da base conseguisse dessorver os íons Cd(II) aumentando significativamente o sinal analítico, porém não foi isso o que foi observado com os resultados. Provavelmente o processo de queima do argilo mineral para que ele pudesse se tornar uma argila expandida tenha alterado significativamente a capacidade de troca iônica, mesmo porque no estudo de DRX o pico de vermiculita não apareceu nos resultados, de forma que a argila expandida se comporta como um trocador iônico fraco. Diante disso, o que

possivelmente pode estar ocorrendo é um processo de protonação dos sítios ativos existentes na argila expandida devido ao aumento da acidez do meio. Esse processo pode estar facilitando a liberação dos íons Cd(II) para o eluato, justificando um aumento significativo do sinal quando se usa os ácidos em relação à base e os sais.

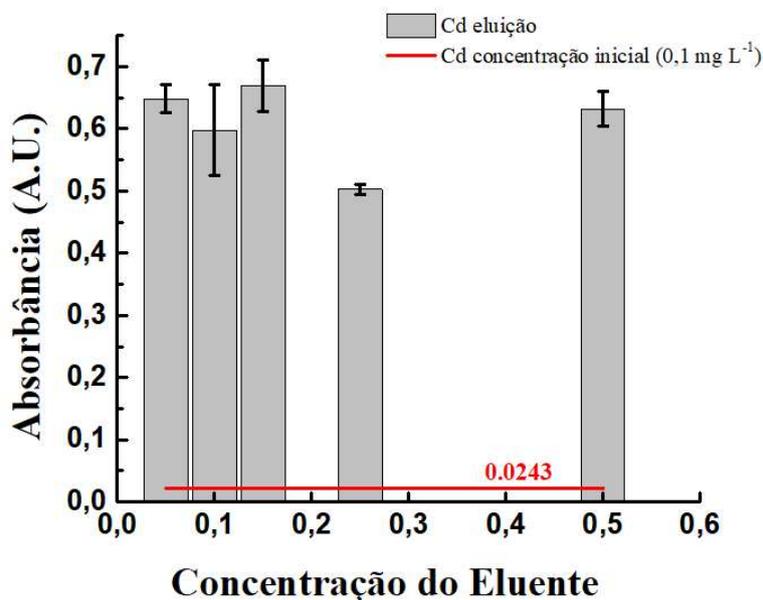
Figura 20 - Estudo do melhor eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L^{-1} ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 μL de eluente 0, 1 mol L^{-1} ; 1 ciclo de eluição de 30s.



Os resultados mostram que o ácido nítrico apresentou maior eficiência de eluição em relação aos demais eluentes.

Quanto a melhor concentração do eluente, podemos perceber na Figura 21 que variando a concentração do ácido nítrico, não houve grandes variações no sinal de absorbância referente as três concentrações mais baixas (0,05; 0,10 e 0,15 mol L^{-1}), de forma que essa concentração de 0,15 mol L^{-1} apresentou o melhor sinal, sendo fixada para os próximos experimentos.

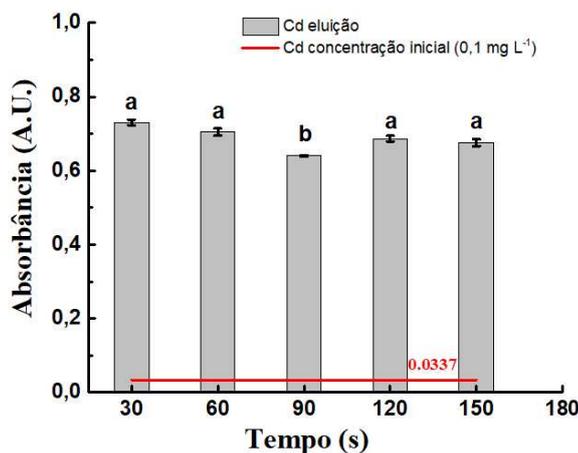
Figura 21 - Concentração do eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L^{-1} ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 μL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} ; 1 ciclo de eluição de 30s.



2.19 Efeito do tempo, volume e ciclos de eluição

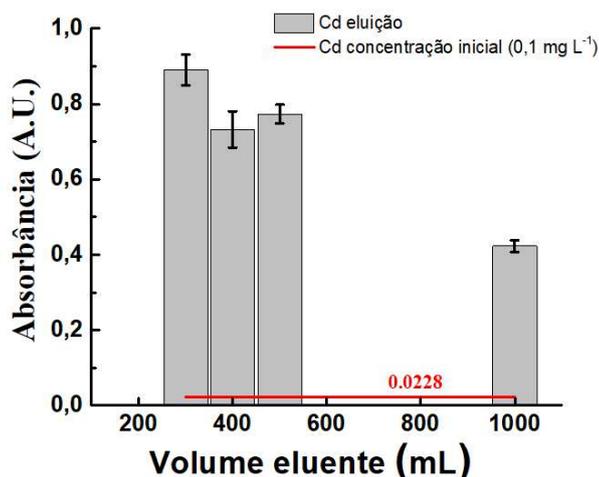
O tempo que o analito fica em contato com o eluente é importante para o processo de eluição, bem como o processo de aspiração de ar na ponteira, pois esses fatores favorecem a migração do analito da fase sólida para a fase líquida. É nessa etapa que é necessário assegurar a completa dessorção dos analitos adsorvidos (PINTO; QUEIROZ, 2015; TOMASIN et al., 2021). Nesse estudo, Figura 22, o tempo de eluição não apresentou influência significativa na dessorção dos íons, variando o tempo de eluição na faixa de 30 a 150s. Foi aplicado o teste de Tukey ao nível de significância de 95% de confiabilidade e verificou-se que o sinal analítico não variou de forma significativa. Para os experimentos posteriores foi fixado o tempo de eluição de 30 segundos levando-se em consideração o ganho de tempo ou frequência analítica dispensando na análise.

Figura 22 – Estudo do tempo de eluição: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L^{-1} ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 μL d de HNO_3 0,1 mol L^{-1} .



O estudo do volume de eluente utilizado é um dos fatores mais importantes a ser analisado, pois está diretamente relacionado ao enriquecimento e pré-concentração do analito em questão. Quanto maior a relação amostra/eluente, maior será a concentração do analito no extrato final, melhorando o sinal analítico. É importante ressaltar que o volume de cada ciclo de eluição não deve ultrapassar a capacidade da ponteira, caso isso ocorra não será possível a aspiração de ar, que promove o equilíbrio de eluição (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022). Para verificar a influência do volume de eluente usado, foi feito um estudo variando a quantidade de eluente em relação ao sinal analítico.

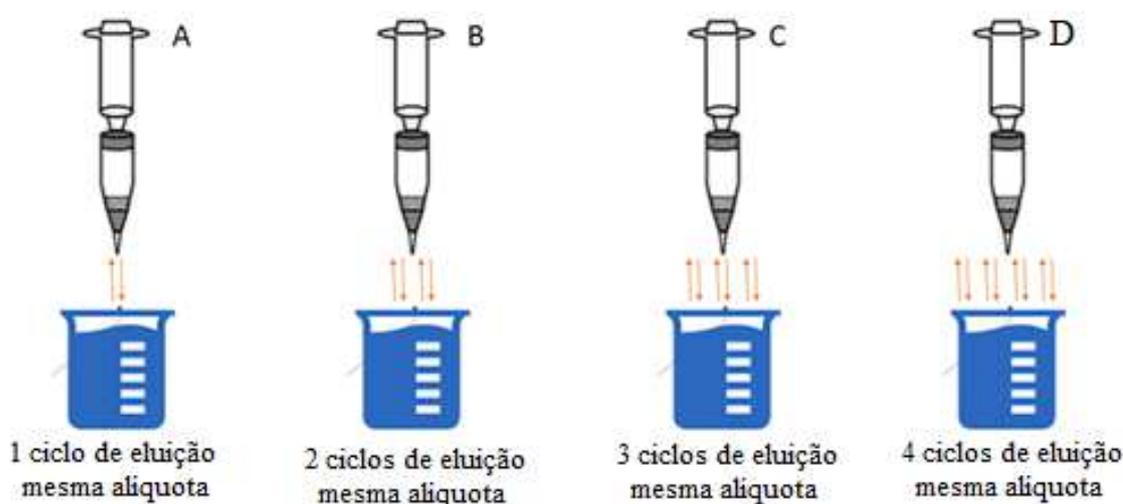
Figura 23 - Estudo do volume de eluente: Condições experimentais - Extração: pH 7.5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L^{-1} ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 1 ciclo de eluição de 30s.



A Figura 23 mostra que utilizando o volume de 300 μL obtém-se o melhor sinal analítico e usando volumes de 400 e 500 μL não há diferença significativa no sinal obtido. O volume de 500 μL foi escolhido para os próximos experimentos, pois usar um volume menor que esse, torna o procedimento mais difícil de se operacionalizar, o que pode comprometer a precisão dos resultados. Vale ressaltar que o sinal analítico, usando o volume de 500 μL é bem significativo em relação ao sinal referente a concentração inicial sem passar pelo processo de extração e pré-concentração usando o DPX.

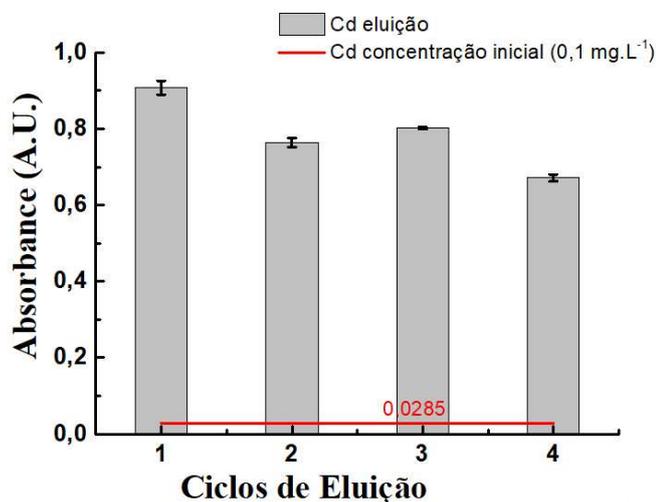
O estudo dos ciclos de eluição é bastante importante para garantir que todo o material adsorvido Cd(II) seja removido da fase sólida. Nesse estudo foram feitos quatro experimentos independentes. Usando uma seringa acoplada em uma ponteira de 5 mL, 500 μL de HNO_3 0,15 mol L^{-1} foi aspirado e dispensado uma vez completando um ciclo de eluição (Figura 23A). O mesmo procedimento foi realizado para os outros três experimentos subsequentes, conforme a Figura 24B, 24C e 24D.

Figura 24 - Estudo do número de ciclos de eluição.



Os dados apresentados no gráfico na Figura 25, demonstra que o melhor resultado foi com apenas um ciclo de eluição, pois aumentando o número de ciclos o sinal analítico diminui, provavelmente por um processo de adsorção e dessorção no equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida.

Figura 25 - Estudo dos ciclos de eluição: Extração: pH 7.5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd 0,1 mg L^{-1} ; 5 ciclos de extração de 30s com alíquotas diferentes. Eluição: 500 μL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} .



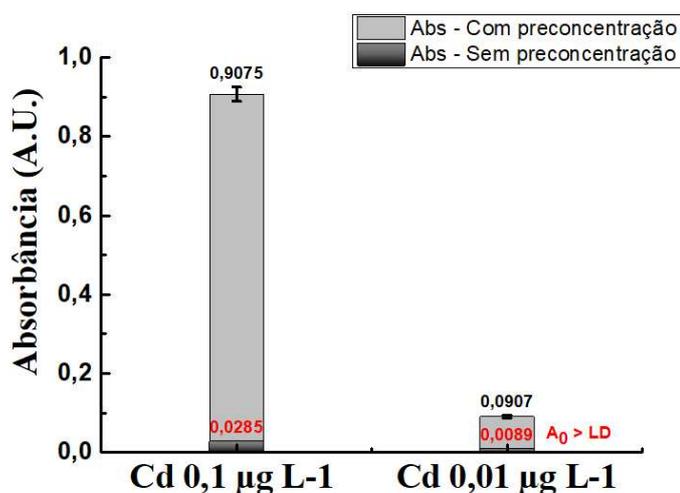
Portanto, ao comparar os testes podemos perceber que utilizando apenas um ciclo de eluição o sinal analítico é melhor, gasta-se menos reagentes, gera-se menos resíduos e há um ganho na frequência analítica, o que são vantagens interessantes para um método analítico. De forma que, para os experimentos posteriores foi fixado o uso de apenas um ciclo de eluição.

2.20 Estudo da concentração cádmio frente a Lei de Lambert-Beer

Com o objetivo de verificar o aumento do sinal analítico usando o método DPX foi feito um teste por meio de uma solução de concentração reduzida, abaixo do limite de detecção do aparelho FAAS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) com e sem passar pelo processo de pré-concentração DPX. Usando uma solução de concentração mais elevada ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), um outro experimento foi realizado para verificar se o sinal permanece dentro dos limites da Lei de Lambert-Beer (absorbância próxima de 1,0) quando aplicado o processo de pré-concentração. A Figura 26 mostra que em concentrações baixas, o sinal (0,0089) fica abaixo do limite de quantificação do espectrômetro de absorção atômica não sendo possível determinar a concentração do analito sem o uso de pré-concentração. Por outro lado, quando se usa o processo de pré-concentração DPX o sinal

aumenta significativamente, porém dentro dos limites da Lei de Lambert-Beer, possibilitando a leitura do sinal analítico por meio do FAAS.

Figura 26 - Estudo da concentração do analito: Condições experimentais - Extração: pH 7,5; 10 mg de argila expandida com granulometria menor que 150 μm ; 4 mL de solução de Cd; 5 ciclos de extração (30 s) com alíquotas diferentes. Eluição: 500 μL HNO_3 0,15 mol L^{-1} ; 1 ciclo de eluição de 30s.



A Tabela 5 resume os parâmetros otimizados nesse estudo para validação do método e aplicação em amostra real de água de consumo.

Tabela 5 – Condições otimizadas do DPX

Parâmetros Otimizados			
Extração		Eluição	
pH	7,5	Tipo de eluente	HNO_3
Granulometria	< 150 μm	Concentração do eluente	0,15 mol L^{-1}
Massa adsorvente	10 mg	Tempo	30s
Ciclos de extração (alíquotas diferentes)	5 ciclos	Volume	500 μL
Volume de amostra	4 mL	Ciclos de eluição	1 ciclo

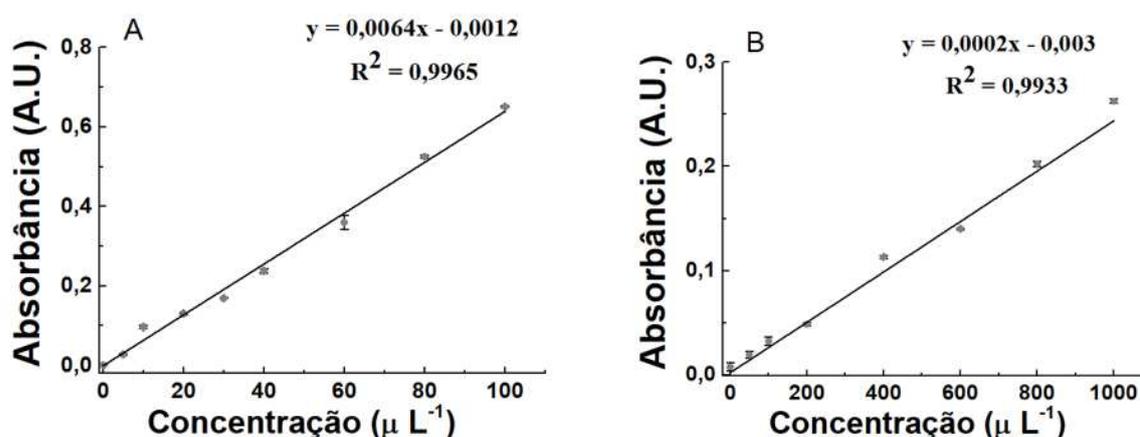
Uma vez otimizada as condições operacionais para o método proposto, passou – se então para a etapa seguinte, ou seja, o estudo de diversos íons que poderiam interferir na determinação de cromo para o método desenvolvido.

2.21 Validação do método DPX

Para avaliar a eficiência e desempenho do método analítico otimizado avaliaram-se algumas figuras de mérito a partir da construção de curvas de calibração com e sem pré concentração, conforme Figura 27.

As curvas de calibração sem pré-concentração foram obtidas com padrões de íons Cd(II) e água deionizada como branco analítico. No entanto, a curva com pré-concentração foi obtida pela extração dos padrões de cádmio pelo procedimento DPX nas condições otimizadas e leitura analítica dos eluatos.

Figura 27 - Curvas de calibração com (A) e sem (B) pré-concentração.



Podemos afirmar, pelos dados apresentados na Tabela 6, que linearidade da faixa de concentração de trabalho foi satisfatória com um coeficiente de determinação significativo ($R^2 > 0,993$). Outro dado interessante foi o resultado do teste F apresentou resultados maiores que o F_{critico} ao comparar a variância entre os dois métodos, não apresentando diferenças estatisticamente significativas.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para a pré-concentração do cádmio estão de acordo com o limite tolerável estabelecido pelos órgãos reguladores que legisla que o máximo de cádmio em águas naturais seria de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Para calcular o fator de pré-concentração foi utilizado o volume de solução (4 mL) em relação ao volume de extrato final obtido (20 mL) em cinco ciclos de extração, de forma que houve um ganho significativo na sensibilidade do método de 40 vezes, ao determinar cádmio em águas de rio. Sem a pré-concentração DPX não seria possível detectar e nem quantificar o analito pela técnica de absorção atômica com chama, pois o limite de quantificação do equipamento é maior do que a concentração preconizada pela resolução do CONAMA.

Tabela 6 – Figuras de Mérito do procedimento DPX otimizado para íons Cd em meio aquoso.

	Curva com pré-concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva sem pré-concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
LD	0,185	6,0
LQ	0,615	20,0
Faixa linear	0,615-100	20-1000
Equação	$y = 0,0065x - 0,0005$	$y = 0,0002x + 0,0049$
R^2	0,9965	0,9933
Teste F ($F_{\text{crítico}} = 5,59$)	$F_{\text{calculado}} = 688,67$	$F_{\text{calculado}} = 28,01$
Fator de pré-concentração	32,5 ^a ou 40 ^b	

^a Fator de pré-concentração = $0,0065/0,00002 = 32,5$

^b Fator de pré-concentração = $4,0 \text{ ml amostra}/0,5 \text{ ml eluente} = 8*5 \text{ ciclos de eluição} = 40$

A exatidão do método foi avaliada aplicando na amostra de água do rio ensaios de adição e recuperação em três níveis de concentração, extraíndo e pré-concentrando o cádmio por meio do procedimento DPX otimizado. Os resultados obtidos foram satisfatórios, apresentando um bom valor de recuperação, próximos de 100%, para todos os níveis de concentração estudados. A precisão do método foi avaliada usando o desvio padrão relativo das amostras enriquecidas (30,0; 50,0 e $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$; $n = 3$) com valores de desvio padrão relativo (RSD) de 3,37; 3,08 e 0,88%, respectivamente. Avaliando esses resultados podemos afirmar que não houve interferência da matriz da amostra, como mostra a Tabela 7.

A quantidade de cádmio encontrada na amostra analisada não apresenta risco de contaminação visto que se encontra bem abaixo do valor estabelecido ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) pelo CONAMA 357/2005.

Tabela 7 – Adição e recuperação do analito na amostra de água de rio enriquecida pelo procedimento DPX (n=3).

Concentração Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	RSD (%)
Amostra	$0,53 \pm 0,027$	-	5,1
30	$28,96 \pm 0,977$	94,84	3,4
50	$56,87 \pm 1,754$	112,71	3,1
80	$86,62 \pm 0,752$	107,64	0,9

A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade a partir de 10 amostras consecutivas enriquecidas com padrão de cádmio, em mesma concentração, obtendo-se valores de recuperação e RSD de 112,45% e 4,31 % respectivamente. Segundo o INMETRO (2020), valores de RSD abaixo de 15% é aceitável e o método é considerado preciso para analisar quantidades traço de metais nocivos à saúde humana (IMETRO, 2020).

A Robustez do método foi avaliada a partir do teste de Youden a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 8 (CÉSAR; PIANETTI, 2009; RENATO; OLIVARES, 2016).

Tabela 8 – Parâmetros para avaliação da robustez do método

Fator	Nominal	Varição
Massa argila	A 0,0100g	a 0,0110g
Tempo de Extração	B 30 s	b 35 s
Tempo de Eluição	C 30 s	c 35 s
Volume de padrão Cd	D 12,5 μL	d 13 μL
[C] cádmio	E 50 ppb	e 52 ppb
pH	F 7,6	f 7,8
Ponteiras diferentes	G 1	g 2

Para determinar o efeito de cada parâmetro em relação ao método foi feito um estudo das combinações ensaiadas, conforme apresentado na Tabela 8. Cada efeito foi calculado com base na Equação 6.

$$E_1 = \frac{(s + t + u + v)}{4} - \frac{(w + x + y + z)}{4}$$

Em que E representa o efeito do parâmetro e as letras entre parênteses representam os valores dos resultados de cada parâmetro analisado apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz do planejamento do teste de Youden.

FATOR	COMBINAÇÃO ENSAIADA								EFEITOS
	1	2	3	4	5	6	7	8	
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a	-1,45
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b	1,85
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c	-1,15
D ou d	D	D	d	d	d	d	D	D	-2,77
E ou e	E	e	E	e	e	E	e	E	-0,92
F ou f	F	f	f	F	F	f	f	F	0,57
G ou g	G	g	g	G	G	g	g	G	0,57
Resultados	s	t	u	v	w	x	y	z	-1,45
	54,58	54,53	53,38	57,56	58,17	59,38	54,53	53,78	RSD = 4,17%

Os resultados dos efeitos ficaram todos abaixo do efeito crítico ($E_{critico} = 12,5$) e RSD abaixo de 15%, evidenciando que o método desenvolvido é robusto e confiável, indicando pequena alteração da resposta frente a variação das condições experimentais de extração e análise.

De acordo com a Tabela 10, o LOD, LOQ e RSD obtidos foram menores aos relatados por alguns procedimentos envolvendo pré-concentração de metais, inclusive do Cd, em

amostras aquosas (CADORIM et al., 2019; JAISON et al., 2012; TOMASIN et al., 2021).

Tabela 10 – Comparação desse estudo com diferentes metodologias relatadas para determinação por DPX de metais em diferentes matrizes.

Adsorvente	Técnica	Amostra/Metal	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear trabalho	RSD (%)	Rec. (%)	Ref
C18	ESI-MS	Simulado de alto nível - Resíduos líquidos - Paládio	12 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	5-200 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	96	(JAISON et al., 2012b)
Cortiça	HR CS GFAAS	Água de rio, mar e esgoto – Cd	0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	7,5	98,42-110	(CADORIM et al., 2019)
Cortiça	HR CS GFAAS	Água de rio, mar e esgoto – Pb	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	4,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	8,0	93,18-110	(CADORIM et al., 2019)
Moringa Oleifera	FAAS	Água de hemodiálise - Cu	0,64 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	96,7-100,4	(TOMASIN et al., 2021)
Argila expandida	FAAS	Água de rio	0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,61 $\mu\text{g L}^{-1}$	5-100 $\mu\text{g L}^{-1}$	5,1	94,9-112,7	Este estudo

Deve-se ressaltar que este método apresenta algumas vantagens em relação ao que se tem proposto na literatura, como grau elevado de detectabilidade de íons Cd(II), o uso de materiais alternativos, como o uso de adsorventes naturais, como argila expandida, com alta capacidade de adsorção em detrimento de fases sólidas sintéticas, e de fácil descarte, seguindo os princípios da química verde. O custo de aquisição é bastante acessível, em torno de \$ 0,30 dólar, em comparação com os comerciais, além de apresentar uma boa robustez em relação aos parâmetros analisados. Assim, pode-se afirmar que o procedimento DPX é altamente promissor se apresentando como adsorvente para determinações de cádmio em amostras de água de rio.

Levando-se em consideração as limitações de um equipamento de espectrometria de absorção atômica (elevados custos de aquisição e manutenção e grandes dimensões), no capítulo 3 foi desenvolvido um sistema eletroquímico de baixo custo e portátil para a determinação de íons cádmio acoplado à extração por DPX.

3 CAPÍTULO 3

Determinação de Cd(II) empregando extração por DPX e quantificação e detecção eletroquímica

3.1 OBJETIVOS

3.1.1 OBJETIVOS GERAL

Desenvolver uma célula eletroquímica miniaturizada com os três eletrodos integrados empregando caneta 3D e outros aparatos portáteis e de baixo custo para a eletroanálise dos íons cádmio extraídos pelo sistema DPX.

3.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Construir de um dispositivo eletroquímico miniaturizado em tubos Eppendorf empregando caneta 3D e outros instrumentos acessíveis;
- ✓ Otimizar e caracterizar eletroquimicamente o dispositivo com detecção voltamétrica em soluções padrões de cádmio;
- ✓ Aplicar a metodologia nas condições otimizadas para a detecção e quantificação de cádmio em amostras de água;
- ✓ Comparar os resultados obtidos com detecção voltamétrica com os obtidos por espectrometria de absorção atômica.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes, soluções padrão e amostra

As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada a partir de um sistema de purificação de água ($>18\text{ M}\Omega\text{ cm}$, Gehaka – São Paulo, Brasil) e os reagentes de grau analítico.

Os padrões de cádmio foram preparados a partir de uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} para uso em absorção atômica (Fluka Analytical, EUA). Para o ajuste de pH das soluções e amostras reais foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (Dinâmica, São Paulo, Brasil). As soluções de eluente foram preparadas com Ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Solução de ferricianeto de potássio de potássio 5 mmol L^{-1} ($0,0410\text{ g}$ para 25 mL de eletrólito de suporte, $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$). Solução tampão acetato preparado a partir de solução estoque de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e solução de acetato de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

A amostra de água foi coletada no rio Uberaba localizado sob as coordenadas geográficas (-19.713994 , -47.937731) na cidade de Uberaba, Minas Gerais, Brasil. A amostra foi coletada em frasco de polietileno de alta densidade previamente limpo, acidificada com adição de 1 mL de HNO_3 concentrado e armazenado em geladeira até a análise.

Antes do uso, a vidraria e os recipientes de laboratório foram lavados com detergente neutro e imersos em solução aquosa de ácido nítrico a 10% (v/v) durante 24 horas, seguidos de abundante enxágue com água deionizada.

3.2.2 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato portátil PocketStat 1 (Ivium, Eindhoven, Holanda) interfaceado à um microcomputador e controlado pelo software IviumSoft™. Todos os experimentos foram realizados sem a remoção de O_2 dissolvido e à temperatura ambiente.

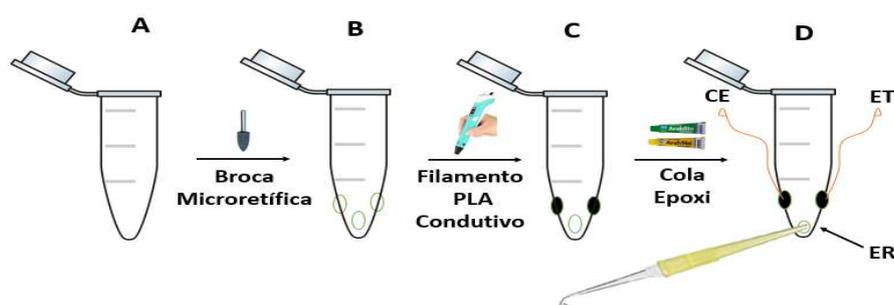
Para a construção das células eletroquímicas foi utilizada uma microretífica (Einhell® BT-MG 135), frascos Eppendorf ($v = 500\mu\text{L}$), fios de cobre ($\varnothing < 500\mu\text{m}$), cola adesiva epóxi (Araldite® Hobby 10 min, Tekbond), caneta 3D (FDM Kuman, Shenzhen, China), filamento

condutor comercial Protopasta (Protoplant, Washington, EUA) que é um composto de negro de fumo e ácido polilático (CB/PLA) do inglês carbon black/poly(lactic acid).

3.2.3 Fabricação da célula eletroquímica contendo os três eletrodos impressos com caneta 3D em um tubo de Eppendorf

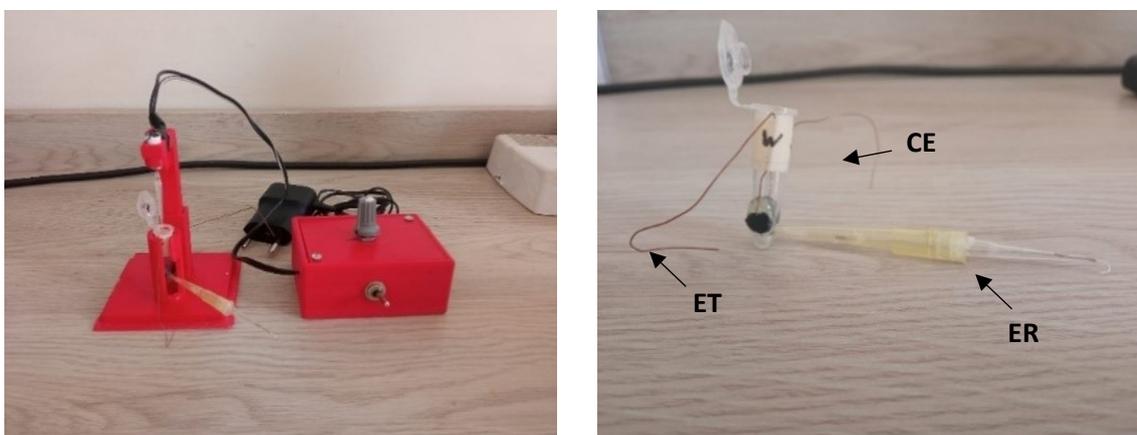
A Figura 28 ilustra as etapas realizadas para a confecção da célula eletroquímica miniaturizada em frasco Eppendorf de 500 μL (Figura 28A). Inicialmente, três orifícios foram perfurados na parede do frasco empregando uma fina broca ($\varnothing \approx 1,5 \text{ mm}$) acoplada a uma microretífica (Figura 28B). Posteriormente, os dois orifícios superiores foram preenchidos com filamento de CB/PLA extrudado por uma caneta 3D, que foi rapidamente solidificado e pressionado para evitar cavidades indesejadas (Figura 28C). Em seguida, fios de cobre finos foram fixados na parte externa da ponteira inicialmente com o filamento condutor e por último com adesivo epóxi (Figura 28D). Por último, um mini eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$) construído em ponteira de micropipeta de 10 a 100 μL (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) foi fixado ao orifício inferior do frasco Eppendorf (Figura 28D). Antes das medidas eletroquímicas, os eletrodos de CB/PLA (trabalho e auxiliar) foram polidos usando uma lixa cônica (gramatura 150) acoplada à microretífica seguida da remoção dos resíduos plásticos com água deionizada. Por fim, o eletrodo de trabalho de CB/PLA foi tratado eletroquimicamente aplicando-se +1,4 V por 160 s e -1,0 V por 160 s em solução de NaOH 0,5 mol L^{-1} (DE OLIVEIRA; DE MELO; DA SILVA, 2020; RICHTER et al., 2019; ROCHA et al., 2020) para a remoção do excesso do polímero isolante PLA e consequente melhora na resposta eletroquímica.

Figura 28 - Representação esquemática das etapas envolvidas na fabricação da célula eletroquímica: (A) Frasco de eppendorf (corpo da célula); (B) Perfuração de moldes dos três eletrodos; (C) Extrusão do filamento condutor pela caneta 3D dentro dos moldes e vedação mecânica; (D) fixação de fios de cobre com filamento condutor fundido e adição de adesivo epóxi sobre a parte externa da ponteira.



Um sistema de agitação mecânica foi acoplado na célula em tubo Eppendorf (Figura 29). Para a construção deste sistema, um motor de aeromodelismo foi acoplado a um potenciômetro (controle da tensão e respectiva rotação) ligado a um carregador de celular de 12V. Todos os componentes do sistema (célula, agitador e potenciômetro) foram fixados em suportes impressos em 3D. Estes suportes foram previamente modelados usando o software Freecad e impressos em Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) com uma impressora 3D Creality Ender 3 (Shenzhen, China).

Figura 29 - Fotos do sistema de agitação



Fonte: Próprio autor

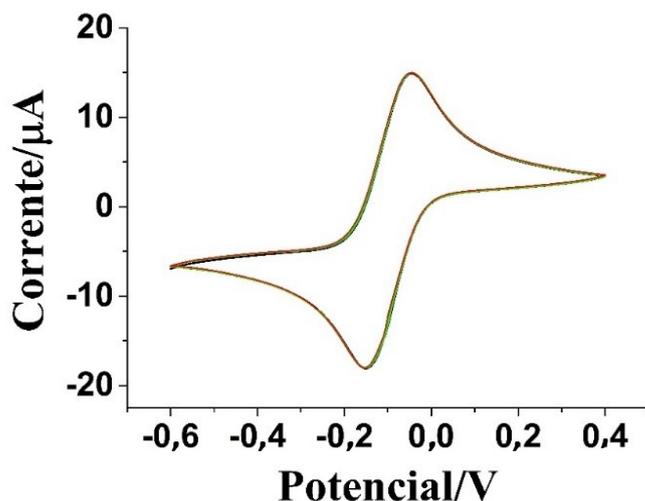
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Voltamograma cíclico do par ferri/ferrocianeto de potássio

Inicialmente foram realizadas medidas por voltametria cíclica na presença de sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e eletrólito $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Conforme apresentado nos voltamogramas cíclicos da Figura 30, foi obtido um ΔE_p de 105 mV e uma razão de $i_{pa}/i_{pc} = 1,01$. Assim, foi obtido o comportamento reversível esperado para o par Ferri/Ferro, o que indica que o eletrodo de CB/PLA apresentou uma cinética de transferência de elétrons satisfatória. Vale ressaltar que este bom desempenho eletroquímico só foi obtido devido ao tratamento químico/eletroquímico em $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol/L}$ (+1,4 V/160 s e -1,0 V/160 s), que remove o excesso do polímero isolante

PLA, além de expor e funcionalizar as partículas condutoras de negro de fumo na superfície do eletrodo (RICHTER et al., 2019; ROCHA et al., 2020).

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos registrados em KCl 1,0 mol L⁻¹ na presença de 1,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]⁴⁻ a 50 mV s⁻¹.



Os estudos posteriores para a detecção de Cd²⁺ foram realizados empregando a voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SW-ASV), devido à melhor detectabilidade.

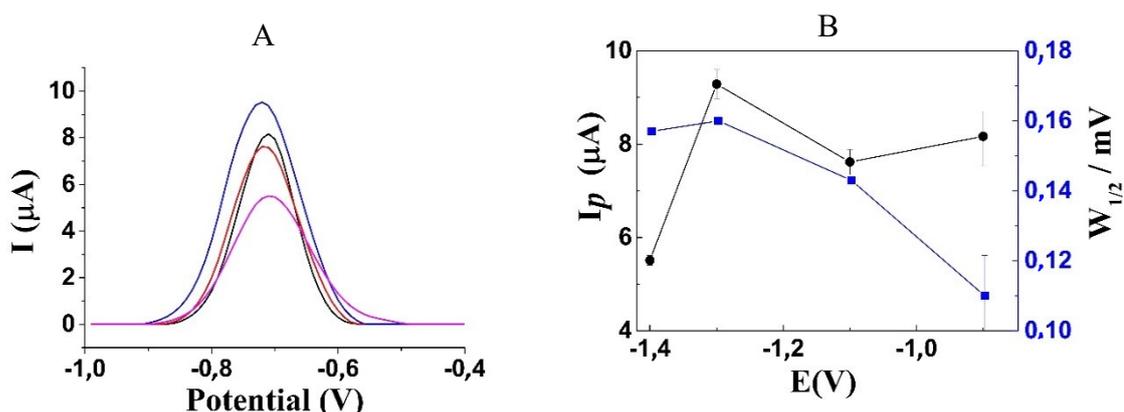
3.3.2 Otimização dos parâmetros da voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SW-ASV).

Com o objetivo de aumentar a resposta analítica (corrente) e conseqüentemente a detectabilidade do método, as variáveis de eletrodeposição (potencial e tempo) e de detecção por SWV (frequência, amplitude e incremento de potencial) foram otimizadas. Vale ressaltar que a etapa de eletrodeposição ocorreu com agitação e a etapa de detecção ocorreu sem agitação.

3.3.3 Otimização do potencial de eletrodeposição

Na otimização do potencial de eletrodeposição, a redissolução anódica do Cd(II) foi avaliada variando o potencial de eletrodeposição de -0,9 a -1,4 V em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5). A Figura 31 apresenta o gráfico obtido da corrente de pico em função do potencial de eletrodeposição. Conforme apresentado, a maior corrente de pico de cádmio (Figura 31A) foi observada aplicando-se o potencial de -1,3 V, sugerindo uma deposição mais efetiva nesse potencial. Em potenciais mais negativos (-1,4 V), a deposição de Cd²⁺ provavelmente está competindo com a evolução de hidrogênio (formando bolhas de gás hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho), o que não é adequado para a análise. Embora a largura de pico de meia altura (Figura 31B) no potencial de -1,3V seja a mais elevada, isso não compromete a resolução do pico pois a variação da largura de pico não foi tão expressiva. Sendo assim, o potencial de eletrodeposição de -1,3 V foi escolhido para estudos posteriores devido à maior corrente obtida.

Figura 31 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 µg L⁻¹ obtidos em diferentes potenciais de eletrodeposição: (—) -1,3 V; (—) -1,4 V; (—) -1,1 V; (—) -0,9 V. Condições: T_{dep}: 180 s; Amplitude: 10 mV; f: 30 Hz; E_{step}: 5,0 mV; Eletrólito: Tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5).

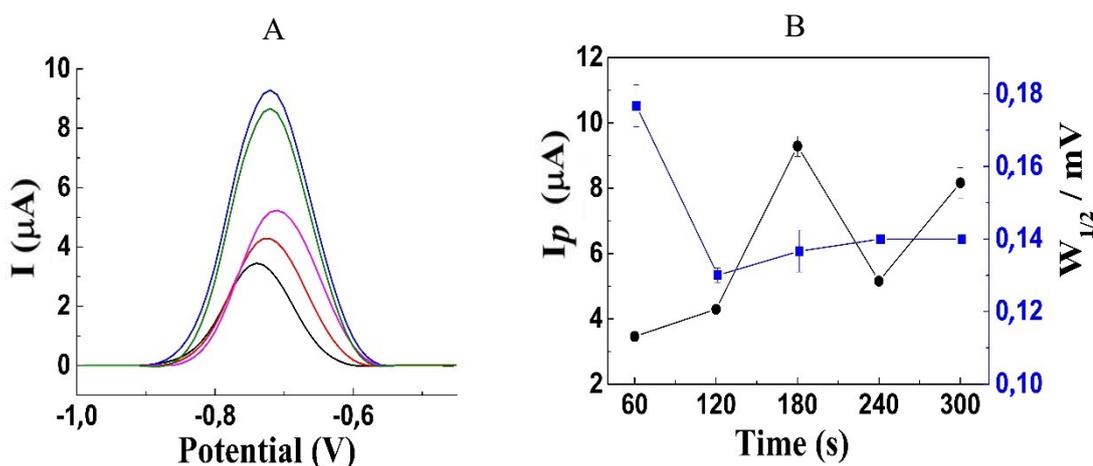


3.3.4 Otimização do tempo de eletrodeposição

Para estudar o efeito do tempo de eletrodeposição, todos os outros parâmetros foram mantidos constantes enquanto variava o tempo de deposição de 60 a 300 segundos, conforme

mostrado na Figura 32. Um aumento no tempo de eletrodeposição inicialmente levou a um aumento da corrente de pico até 180 segundos, indicando melhor sinal analítico. No entanto, aumentos adicionais no tempo de deposição resultaram em uma diminuição na corrente de pico e uma perda de sinal analítico. Notavelmente, a largura do pico de meia altura também diminuiu com o aumento do tempo de eletrodeposição, estabilizando em aproximadamente 0,14 mV. Com base nessas observações, o tempo ideal de eletrodeposição para experimentos subsequentes foi determinado em 180 segundos.

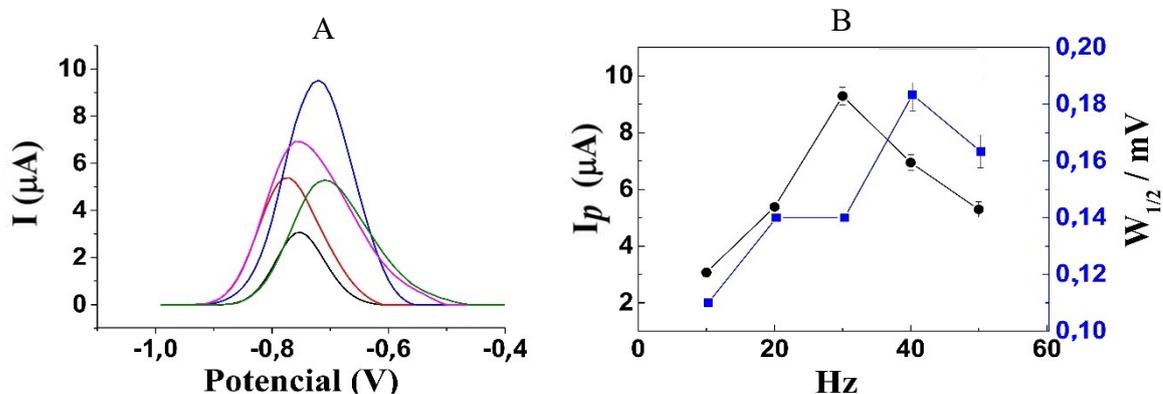
Figura 32 – Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos em diferentes tempos de eletrodeposição: (—) 60 s; (—) 120 s; (—) 180 s; (—) 240 s; (—) 300 s. Condições: E_{dep} : -1,3 V; Amplitude: 10 mV; f : 30 Hz; E_{step} : 5,0 mV;. Eletrólito: Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5).



3.3.5 Otimização da frequência

A Figura 33 apresenta os voltamogramas de onda quadrada (SWV) obtidos na presença de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) em diferentes frequências (10 a 50 Hz). À medida que a frequência aumenta, tanto a corrente de pico quanto a largura do pico a meia altura mostram um aumento inicial, com pico em 30 Hz. No entanto, em frequências mais altas, nem o potencial de pico nem a largura do pico interferem no aumento do sinal analítico. Como a mudança na largura do pico em meia altura não foi significativa, uma frequência de 30 Hz foi escolhida para estudos posteriores.

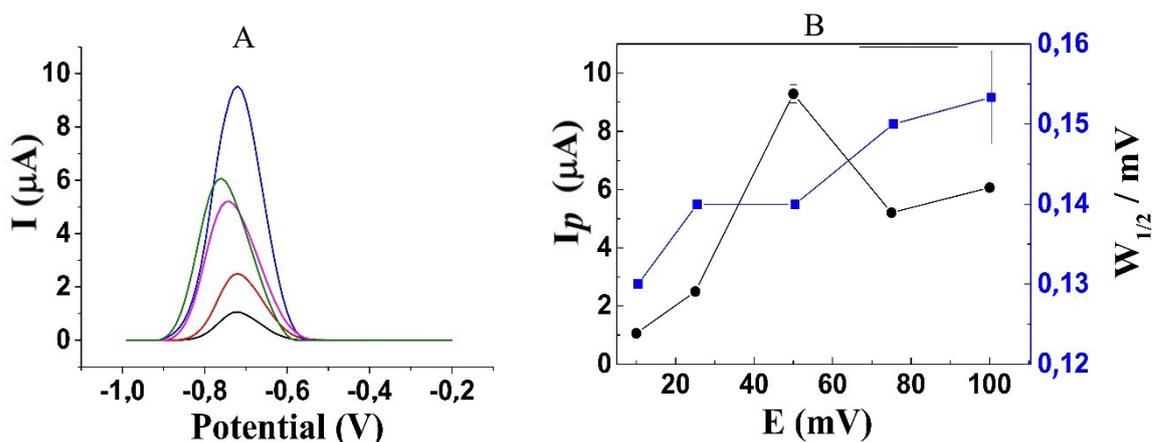
Figura 33 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd^{2+} $300 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos em diferentes frequências. (—) 10; (—) 20; (—) 30; (—) 40; (—) 50 Hz. Condições: E_{dep} : -1,3 V; *Amplitude*: 10 mV; f : 30 Hz; E_{step} : 5,0 mV; *Eletrólito*: Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5).



3.3.6 Otimização da amplitude de pulso

Para o estudo da amplitude de pulso variou-se a amplitude de 10 a 100 mV para determinar o melhor sinal analítico. A Figura 34 demonstra que com o aumento da amplitude de pulso até 50 mV obtém-se o melhor sinal analítico, enquanto em amplitudes superiores a 50 mV o sinal diminui. Em relação à largura do pico de meia onda, a variação foi inexpressiva não comprometendo a resolução dos sinais analíticos. Assim, uma amplitude de pulso selecionada para estudos subsequentes foi de 50 mV.

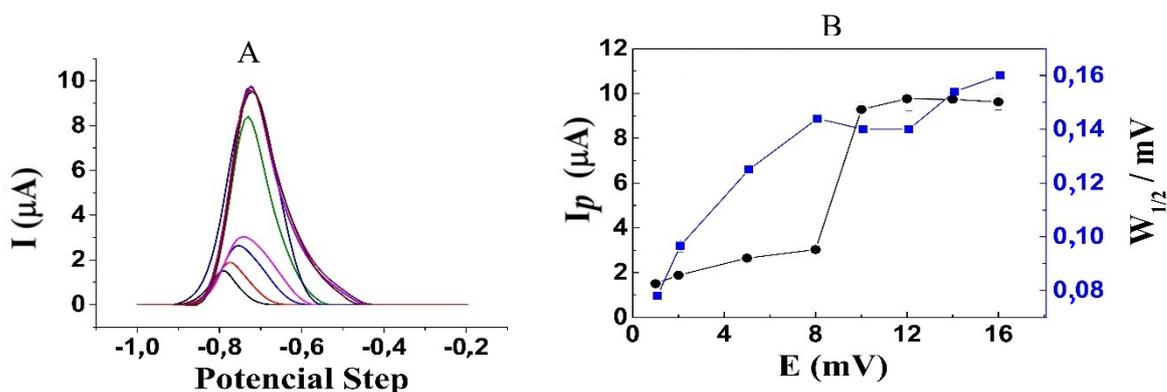
Figura 34 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos em diferentes amplitudes. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100mV. Condições: T_{dep} : 180s; E_{dp} : -1,3 V; f : 30 Hz; E_{step} : 5,0 mV. Tampão acetato (pH = 4,5)



3.3.7 Otimização do incremento de potencial

Para o estudo do incremento de potencial variou-se de 1 a 16 mV, conforme mostrado na Figura 35. À medida que o incremento de potencial aumenta, a corrente de pico aumenta até atingir certa estabilidade em torno de 10 mV. Da mesma forma, houve um aumento na largura do pico a meia altura, estabilizando em um incremento de potencial próximo de 10 mV e não compromete a resolução do sinal analítico, de forma que 10 mV foi selecionado para estudos posteriores.

Figura 35 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de Cd(II) 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos em diferentes incrementos de potencial. (—) 1; (—) 2; (—) 5; (—) 8; (—) 9; (—) 10; (—) 12; (—) 14; (—) 16mV. Condições: T_{dep} : 180s; E_{dp} : -1,3 V; Amplitude: 50 mV; f : 30 Hz. Tampão acetato (pH = 4,5) 0,1 mol L⁻¹.



A Tabela 11 apresenta de forma resumida os parâmetros instrumentais, intervalos, bem como as condições selecionadas após o estudo de otimização.

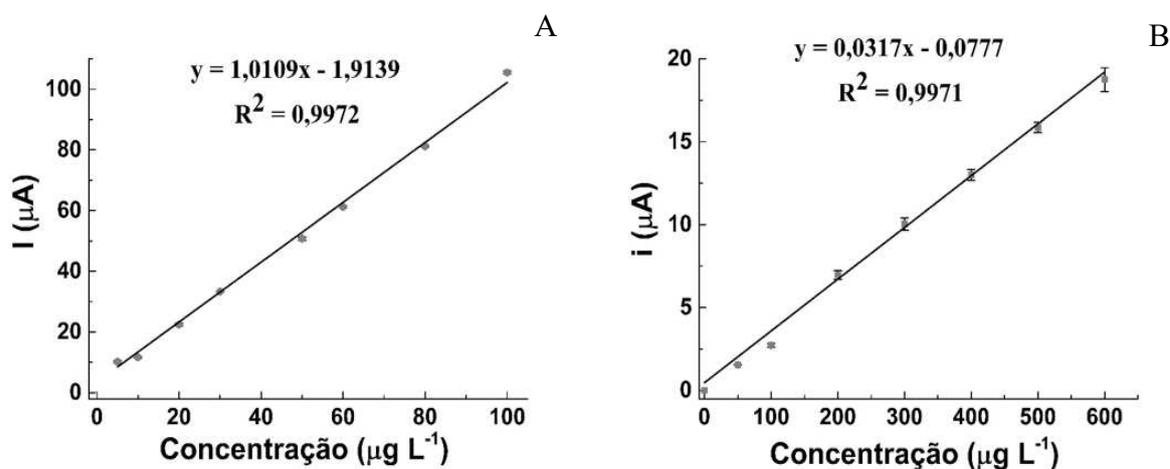
Tabela 11 - Parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada avaliados.

Parâmetro instrumental	Intervalo avaliado	Condição selecionada
Potencial de deposição (V)	(-0,9) – (-1,4)	-1,3
Tempo de deposição (s)	60 – 300	180
Frequência (Hz)	10 – 50	30
Amplitude (mV)	10 – 100	50
Potencial de Step (mV)	5 – 16	10

3.3.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO SWV

Dentre os principais parâmetros relacionados a performance do método eletroquímico foram estudados a faixa linear de resposta, o limite de detecção, o limite de quantificação e o fator de pré-concentração, uma vez que estes parâmetros estão diretamente relacionados com a aplicação do método proposto nessa tese. Para avaliar a eficiência e desempenho do método analítico procedeu-se a construção de curvas de calibração com e sem pré concentração, como mostra a Figura 36. A curva de calibração sem pré-concentração foi obtida com padrões de íons Cd(II) e a curva com pré-concentração foi obtida após a extração das soluções de Cd(II) por DPX com posterior análise pelo o método de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada nas condições otimizadas.

Figura 36 – Curvas de calibração com (A) e sem (B) pré-concentração de soluções de cádmio pelo método de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada.



A curva de calibração com pré-concentração (curva 37A) mostra uma relação linear entre a resposta do método SWV e as concentrações de íons Cd(II) na faixa de trabalho estudada. O coeficiente angular positivo indica que a resposta aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de Cd(II). O coeficiente linear negativo indica um desvio da origem, possivelmente devido a fatores experimentais, como o ruído de fundo ou perdas durante o processo de pré-concentração. A detectabilidade do método, ao utilizar o sistema DPX para pré-concentração, demonstrou uma melhoria significativa em comparação aos dados obtidos sem pré-concentração (curva 37B). Essa melhoria é evidenciada pela relação entre os

coeficientes angulares das curvas de calibração (1,0109/0,0317), que resulta em um aumento de sensibilidade de aproximadamente 32 vezes.

A Tabela 12 apresenta as figuras de mérito de desempenho obtidas para a determinação de cádmio utilizando o método SWV com e sem a etapa de extração por DPX. Os limites de detecção ($LD = 0,038 \mu\text{g L}^{-1}$) e de quantificação ($LQ = 0,126 \mu\text{g L}^{-1}$), calculados para a pré-concentração de cádmio e determinados pelo método eletroquímico, ficaram significativamente abaixo do limite tolerável de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pelo CONAMA. (BRASIL, 2005). O fator de pré-concentração foi de 40 vezes, resultado bastante significativo, melhorando a capacidade de se quantificar cádmio em solução aquosa. Analisando o resultado do teste F, aplicado para avaliar a variância entre os dados obtidos pelas duas curvas de calibração, pode-se concluir que não houve diferenças estatisticamente significativas visto que $F_{\text{crítico}}$ é menor que o $F_{\text{calculado}}$, conforme Tabela 12.

Tabela 12 – Figuras de mérito do procedimento eletroquímico otimizado para íons Cd em meio aquoso.

	Curva com DPX	Curva sem DPX
Sensibilidade	1,0109	0,0317
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,038	7,42
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,126	24,7
Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,126 - 100	24,7 – 600
Teste F ($F_{\text{crítico}} = 6,51$)	$F_{\text{calculado}} = 1617,51$	$F_{\text{calculado}} = 16,62$
Fator de pré-concentração	40	

Fator de pré-concentração = $4,0 \text{ ml amostra} / 0,5 \text{ ml eluente} = 8 * 5 \text{ ciclos de eluição} = 40$

Posteriormente, a exatidão do método eletroquímico com DPX foi avaliada mediante ensaios de adição e recuperação em três diferentes níveis de concentração (10, 50 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$). Como mostrado na Tabela 13, os valores de recuperação ficaram no intervalo de 90,46% a 107,64%, o que indica a boa exatidão do método. Os valores de desvio padrão (RSD), de 7,30%; 1,65% e 0,74% respectivamente, para três amostras enriquecidas (10,0; 50,0 e $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$; n = 3) confirmam que a precisão do método também foi satisfatória. Ainda com base nesses resultados podemos afirmar que não houve interferência da matriz da amostra.

A amostra de água de abastecimento analisada apresentou $1,19 \mu\text{gL}^{-1}$ de cádmio, quantidade muito inferior ao valor estabelecido para o consumo. Assim, pode-se afirmar que o consumo dessa água não apresenta risco de contaminação de cádmio para a população.

Tabela 13 – Adição e recuperação do analito na amostra de água de rio enriquecida pelo procedimento eletroquímico com DPX.

Concentração Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração obtida (μgL^{-1})	Recuperação (%)	RSD (%)
Amostra	$1,19 \pm 0,839$	-	
10	$11,95 \pm 0,871$	107,64	7,3
50	$46,38 \pm 1,764$	90,38	1,65
80	$73,58 \pm 0,543$	90,46	0,74

Ainda nesse estudo de validação foi feito um teste de precisão em termos de repetibilidade utilizando 10 amostras diferentes, em mesma concentração, e quantificando o cádmio no mesmo dia. Os resultados obtidos para recuperação e RSD de 95,98% e 1,37% respectivamente, portanto dentro dos valores aceitáveis de recuperação em torno de 100% e RSD menor que 15% (INMETRO, 2020).

A Tabela 15 compara os parâmetros de validação utilizando as duas técnicas de detecção para o método de extração e pré-concentração DPX por FAAS e extração e pré-concentração DPX utilizando o método SWV.

Os resultados indicam que, embora ambas as técnicas analíticas tenham apresentado um desempenho satisfatório, a técnica SWV obteve um ganho significativo de detectabilidade em relação ao FAAS. O método eletroquímico apresentou limites de detecção e quantificação 4,88 vezes menores do que o FAAS, indicando sua maior capacidade de detectar concentrações menores. A sensibilidade do método SWV foi 155,5 vezes melhor que a do FAAS, o que é favorável para a detecção de Cd(II) em níveis de traço. Além disso, o teste de comparação de variância mostrou uma maior eficiência do método SWV em relação ao FAAS. Quanto aos ensaios de recuperação, ambos os métodos apresentaram resultados satisfatórios, com valores

próximos a 100% e desvios padrões abaixo de 5%. Em vista desses resultados, é possível inferir que o método SWV é uma escolha mais adequada para a detecção precisa e confiável de Cd(II) levando em consideração os parâmetros analíticos.

Tabela 14 – Comparação entre os parâmetros obtidos pelos dois métodos de quantificação do cádmio em amostras de água de rio.

	SWV - DPX	FAAS – DPX
LD	0,038	0,185
LQ	0,126	0,615
Faixa Linear	0,126 - 100	0,615-100
R ²	0,9972	0,9965
Equação	$y = 1,0109x + 1,9139$	$y = 0,0065x - 0,0005$
Teste F (F _{crítico} = 5,59)	F _{calculado} = 1617,51	F _{calculado} = 688,67
Recuperação (n = 10)	95,98	112,45
RSD (n = 10)	1,37	4,3
Fator de pré-concentração	31,85 ou 40	32,5 ou 40

^a Fator de pré-concentração = $0,0065/0,00002 = 32,5$

^b Fator de pré-concentração = $4,0 \text{ ml amostra}/0,5 \text{ ml eluente} = 8*5 \text{ ciclos de eluição} = 40$

A combinação do procedimento de extração por DPX com a técnica SWV apresenta diversas vantagens significativas, tornando-a uma abordagem analítica promissora. Tanto o procedimento DPX quanto a SWV são métodos portáteis e de baixo custo, o que os torna acessíveis e convenientes para uso em campo ou em laboratórios com recursos limitados. Essa portabilidade permite a análise de amostras no local de coleta, evitando a necessidade de transporte e armazenamento complicados e reduzindo o tempo de análise. A combinação dessas duas técnicas permite a pré-concentração eficiente e seletiva dos analitos de interesse por meio do DPX, seguida de uma determinação precisa e sensível utilizando a SWV. A pré-concentração aumenta a sensibilidade e a seletividade da análise, permitindo a detecção de analitos em níveis traços. A SWV, por sua vez, oferece vantagens como alta sensibilidade, ampla faixa linear de resposta e tempos de análise curtos.

Dessa forma, a combinação do DPX com a SWV proporciona uma abordagem analítica mais viável em relação ao FAAS, com características portáteis, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis. Essa estratégia analítica apresenta grande potencial para aplicações em monitoramento ambiental, análise de amostras no local e outras áreas em que a detecção sensível e rápida de cádmio seja necessária.

4 CONCLUSÕES

A metodologia proposta neste estudo para determinar cádmio em amostras ambientais, água de rio, foi otimizada com sucesso e apresentou um desempenho analítico bastante satisfatório em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ e detecção por FAAS.

A pré-concentração como etapa de preparo da amostra permitiu aumentar a sensibilidade e melhorar a detectabilidade da ordem de partes por milhão a partes por bilhão, sendo capaz de determinar o analito em traços. A detectabilidade foi satisfatória e permitiu a determinação de baixas concentrações na amostra, visto que o LOQ foi inferior ao limite máximo de cádmio permitido em água de rios ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$), segundo a legislação. O limite de detecção e quantificação foram respectivamente de $0,18$ e $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$, com faixa linear de $5,0$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Em termos de precisão e exatidão, o procedimento desenvolvido também apresentou valores adequados com recuperação próximos de 100% e RSD de menores que $3,4\%$, em três níveis de concentração. Apresentou uma boa robustez, não sendo necessário nenhum cuidado específico durante o procedimento.

O método eletroquímico por SWV desenvolvido neste estudo demonstrou notável eficácia na determinação precisa e exata de cádmio em amostras de água. Os parâmetros de validação para a análise SWV apresentaram resultados altamente comparáveis aos obtidos pelo método FAAS, de acordo com os critérios estabelecidos na literatura especializada em química analítica. O procedimento proposto nesta tese para extração, pré-concentração e determinação por FAAS e SWV é caracterizado por sua simplicidade e baixo custo, tornando-o acessível à maioria dos laboratórios de análises químicas. Além disso, esse método analítico está de acordo com os princípios da Química Analítica Verde, por utilizar pequenas quantidades de solução diluída de ácido nítrico e fase sólida, resultando em um descarte fácil e adequado.

Esses avanços representam uma significativa melhoria no preparo de amostras, oferecendo uma abordagem mais eficiente, sustentável e economicamente viável para a análise de cádmio em amostras de água, destacando-se como uma valiosa contribuição para o campo da química analítica.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. F.; MOKHTAR, M. BIN. Assessing Cadmium and Chromium Concentrations in Drinking Water to Predict Health Risk in Malaysia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 8, p. 2966, 24 abr. 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17082966>
- AL-ABDAN, M. A.; BIN-JUMAH, M. N.; ALARIFI, S. Exploration of Cadmium Dioxide Nanoparticles on Bioaccumulation, Oxidative Stress, and Carcinogenic Potential in *Oreochromis mossambicus* L. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2020, p. 1–11, 26 jul. 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/5407159>
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>
- ALVES, V. N. et al. Determination of cadmium in alcohol fuel using Moringa oleifera seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1133–1138, jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.040>
- ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. Selective extraction and preconcentration of chromium using Moringa oleifera husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 16–22, jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.030>
- ANTUNES, E. C. E. DA S. et al. Remoção de corante textil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, v. 3, p. 81–97, 23 set. 2018. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>
- AUGUSTO, F. et al. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 14–23, fev. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.012>
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BANI, A.; OSMANI, M.; HOXHA, B. Heavy Metals and Ni Phytoextraction in the Metallurgical Area Soils in Elbasan. **Albanian j. agric. sci**, v. 14, n. 4, p. 414–419, 2015.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ª ed. Wiley, 2000.
- BATISTA, T. S. **Estudo de remoção de óleo emulsionado em efluentes sintéticos utilizando a argila**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2016.
- BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 1 ago. 2005. <https://doi.org/10.1021/es0481169>
- BORDIN, D. C. M. et al. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 6, p. 1168–1172, mar. 2016. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500932>

- BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. **The Analyst**, v. 144, n. 23, p. 6834–6849, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9AN01437C>
- BORDIN, D. C.M et al. A Rapid Assay for the Simultaneous Determination of Nicotine, Cocaine and Metabolites in Meconium Using Disposable Pipette Extraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS). **Journal of Analytical Toxicology**, v. 38, n. 1, p. 31–38, 1 jan. 2014. <https://doi.org/10.1093/jat/bkt092>
- BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, v. 53, 2005.
- BRETT, A.M.O; BRETT.C.M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. 1ª ed. Oxford: Almedina, 2002.
- CADORE, S.; MATOSO, É.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533–1542, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600044>
- CADORIM, H. R. et al. Effective and High-Throughput Analytical Methodology for the Determination of Lead and Cadmium in Water Samples by Disposable Pipette Extraction Coupled with High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GF AAS). **Analytical Letters**, v. 52, n. 13, p. 2133–2149, 2 set. 2019. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1596117>
- CÂMARA, J. G. et al. Adsorção de orgânicos e íons da indústria de petróleo em argila esmectítica sódica. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza/CE. Anais de congresso, Fortaleza/CE: 2016.
- CARASEK E, MORÉS L, HUELSMANN RD. Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions. **Anal Chim Acta**. v. 1192, Fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339383>
- CÉSAR, I. DA C.; PIANETTI, G. A. Robustness evaluation of the chromatographic method for the quantitation of lumefantrine using Youden’s test. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 2, p. 235–240, jun. 2009. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502009000200007>
- CHAVES, A. R. et al. The development of a new disposable pipette extraction phase based on polyaniline composites for the determination of levels of antidepressants in plasma samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1399, p. 1–7, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.04.027>
- CHENG, G. et al. Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES. **Talanta**, v. 88, p. 507–515, jan. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.025>
- CLARES, M. E.; GUERRERO, M. G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. Cadmium removal by *Anabaena* sp. ATCC 33047 immobilized in polyurethane foam. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1793–1798, 27 maio 2015. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0743-4>

COELHO, T. L. **Estudo de adsorção do cobre em microesferas de quitosana reticulada com epiclorigidrina e impregnada com heparina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.050>

COLOMBO, A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.

CORAZZA, G. et al. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1513, p. 42–50, 1 set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.050>

CORAZZA, G. et al. Assessment of a Fully Optimized DPX-Based Procedure for the Multiclass Determination of Pesticides in Drinking Water Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190016>

CURTIO, B. M.; ELISABETE, S.; SARON, S. **Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema mev-edx**, v. 22, n. 1 p. 2–4, Jun. 2010.

DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>

DE MATOS PAZ, J. E.; CURBELO GARNICA, A. I.; CURBELO, F. D. DA S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana de açúcar ativado. **HOLOS**, v. 8, p. 3–18, 31 dez. 2018. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.7544>

DE OLIVEIRA, F. M.; DE MELO, E. I.; DA SILVA, R. A. B. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 321, p. 128528, out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128528>

DE SOUSA, J. M.; COUTO, M. T.; CASSELLA, R. J. Polyurethane foam functionalized with phenylfluorone for online preconcentration and determination of copper and cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 138, p. 92–97, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.006>

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, Abr. 2020.

ELVIRA, G.-B. et al. MgO-based adsorbents for CO₂ adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO₂ adsorption performance. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 418–428, jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.016>

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, dez. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.089>

FERNANDES, L.; MAINIER, F. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194–199, 2014. <https://doi.org/10.7177/sg.2014.V9.N2.A3>

FERNANDES, V. C. et al. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **Journal**

of **Separation Science**, v. 36, n. 2, p. 376–382, jan. 2013.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201200673>

FERREIRA, P. P. L. et al. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **Cerâmica**, v. 61, n. 360, p. 435–441, dez. 2015.

<https://doi.org/10.1590/0366-69132015613601945>

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **REVISTA EIXO**, v. 2, n. 1, p. 39, 30 jun. 2013.

<https://doi.org/10.19123/eixo.v2i1.105>

FOLZKE, C. T. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.

Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

FOWLER, B. A.; NORDBERG, G. F.; FRIBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3ª ed. Academic Press ed., 2011.

GHAHREMANI, A.; MANTEGHIAN, M.; KAZEMZADEH, H. Removing lead from aqueous solution by activated carbon nanoparticle impregnated on lightweight expanded clay aggregate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104478, fev. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104478>

GIRGIN, A. et al. Determination of Cadmium in Mineral Water Samples by Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrometry After Peristaltic Pump Assisted Silica Nanoparticle Based Pipette Tip Solid Phase Extraction. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, n. 10, p. 422, 7 out. 2021.

<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05386-8>

GRANICA, M. et al. Flow injection analysis in lab-on-paper format. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 16–22, mar. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.088>

GUAN, H. et al. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 12, p. 1867–1874, mar. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.047>

GUIDA, I. I. S.; FALCÃO, S. S. Remoção do Corante Têxtil Violeta Cristal Utilizando Argila Maranhense de Montes Altos Como Adsorvente. **Revista Virtual de Química**, v. 10, p. 1087–1099, 2018.

HAQUE, N. et al. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic(V) from groundwater. **Microchemical Journal**, v. 88, n. 1, p. 7–13, fev. 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.08.004>

HARPER, C. A.; PETRIE, E. M. **Plastics Materials and Processes**.

HASEGAWA, C. et al. Pipette tip solid-phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry for the determination of methamphetamine and amphetamine in human whole blood. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 2, p. 563–570, 23 ago. 2007.

<https://doi.org/10.1007/s00216-007-1460-3>

- HASHEMI, B.; ZOHRABI, P.; SHAMSIPUR, M. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. **Talanta**, v. 187, p. 337–347, set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.053>
- HAAS S.; BOSCHI V.; GRANNAS A. Metal sorption studies biased by filtration of insoluble metal oxides and hydroxides. **Science of The Total Environment**, V. 646, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.419>
- HE, M. et al. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 973, p. 1–24, jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.047>
- ILHARCO, L. M. et al. Infrared Approach to the Study of Adsorption on Cellulose: Influence of Cellulose Crystallinity on the Adsorption of Benzophenone. **Langmuir**, v. 13, n. 15, p. 4126–4132, 1 jul. 1997. <https://doi.org/10.1021/la962138u>
- JAISON, P. G. et al. Electrospray ionisation mass spectrometric studies for the determination of palladium after pre-concentration by disposable pipette extraction. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 17, p. 1971–1979, 15 set. 2012. <https://doi.org/10.1002/rcm.6304>
- JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v.2, n. 1, p. 13-25, 2010.
- JERONIMO, G. J. et al. Remoção de cromo por biossólido: tratamento de efluente de curtume. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 730, 4 abr. 2019. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v8e12019730-752>
- KHALID, N. et al. Sorption profile of cadmium ions onto styrene-divinylbenzene copolymer beads. **Radiochimica Acta**, v. 97, n. 1, jan. 2009. <https://doi.org/10.1524/ract.2009.1568>
- KITAGAWA, F.; OTSUKA, K. Recent applications of on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1335, p. 43–60, mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.066>
- KOLE, P. L. et al. Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods. **Biomedical Chromatography**, v. 25, n. 1–2, p. 199–217, jan. 2011. <https://doi.org/10.1002/bmc.1560>
- KUMPIENE, J. et al. Assessment of Methods for Determining Bioavailability of Trace Elements in Soils: A Review. **Pedosphere**, v. 27, n. 3, p. 389–406, jun. 2017. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60337-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60337-0)
- LEYVA-RAMOS, R. et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 7, p. 205–211, 1 abr. 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0278>
- LI, J. et al. Highly efficient enrichment of intact phosphoproteins by a cadmium ion-based co-precipitation strategy. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 7, p. 1336–1344, 16 abr. 2022. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100892>
- LI, Z. et al. Multiresidue Analysis of 58 Pesticides in Bean Products by Disposable Pipet Extraction (DPX) Cleanup and Gas Chromatography–Mass Spectrometry Determination.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 60, n. 19, p. 4788–4798, 16 maio 2012. <https://doi.org/10.1021/jf300234d>

SANTIAGO, M. et al. Application of Cloud Point Extraction for Determination of Cadmium and Nickel in Water through Ditiocarbamate Complexes. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 73–85, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180008>

MA, L. et al. The structural change of vermiculite during dehydration processes: A real-time in-situ XRD method. **Applied Clay Science**, v. 183, p. 105332, dez. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105332>

LIMA, T.M. **Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação simultânea de cádmio e chumbo utilizando eletrodos de grafite modificados com o ácido p-cumárico**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2021.

MARCOS, C.; ARANGO, Y.; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 368–378, jan. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.004>

MARTINELLI, A. C. et al. Evaluation of the leached cadmium and nickel from the degradation of nickel-cadmium batteries in a column of soil. **Química Nova**, v. 37, n. 3, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140073>

MASTRIANNI, K. R. et al. Analysis of 10 β -agonists in pork meat using automated dispersive pipette extraction and LC-MS/MS. **Journal of Chromatography B**, v. 1084, p. 64–68, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.03.026>

MELLO, I. S. et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais (Impresso)**, p. 141–152, 2011.

MUNIZ, J. DOS S. **Desenvolvimento de um método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ar e ultrassom para adsorção de íons Cd^{2+} utilizando pó de café magnetizado como adsorvente**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Catalão. Catalão, 2021.

NASRABADI, M. et al. Cadmium adsorption by natural zeolite in a circular flume. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 21, n. 3/4, p. 174, 2018. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2018.097917>

NDLOVU, B., BECKER, M., FORBES, E., et al., “**The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries**”, *Minerals Engineering*, v. 24, n. 12, pp. 1314–1322, Out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.008>

NEVES, H. S. DE C. et al. Ion exchange and adsorption of cadmium from aqueous media in sodium-modified expanded vermiculite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79903–79919, 16 nov. 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16841-8>

NORDBERG GF et al. **Handbook on the toxicology of metals**. 3^a ed. Academic Press ed., 2007.

NUNES, V. A. **Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2013.

OBAID FAROON et al. Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US); 2012 Sep. PMID: 24049863.

OLIVEIRA, D. G. M. **Adsorção de fenol em meio aquoso utilizando carvões ativados obtido a partir da casca e do bagaço da cana-de-açúcar.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande. Santo Antônio da Patrulha, 2018.

OLIVEIRA, J. DE A. N. et al. Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using Moringa oleifera husks as a biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 327–332, jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.001>

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>

PAIS, A. et al. Determinação de cádmio em bijuterias oriundas da china. **Química Nova**, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170276>

PANDEY, P. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Removal of lead(II) from waste water on zeolite-NaX. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2604–2610, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.008>

PENA-ABAURREA, M.; GARCÍA DE LA TORRE, V. S.; RAMOS, L. Ultrasound-assisted extraction followed by disposable pipette purification for the determination of polychlorinated biphenyls in small-size biological tissue samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1317, p. 223–229, nov. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.030>

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera).** Dissertação de Mestrado, Universidade Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M. E. C. Extração em ponteiras descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 2, p. 101–108, 2015. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2015.019>

QUINA, M. J. et al. Compatibility analysis of municipal solid waste incineration residues and clay for producing lightweight aggregates. **Applied Clay Science**, v. 102, p. 71–80, dez. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.016>

CAMARGO, Ricardo dos Santos. **Aplicação do Analytical Quality Assurance Cycle no desenvolvimento de método para análise de compostos voláteis e semivoláteis pelo acoplamento das técnicas Refrigerated Sorptive Extraction e Gas Chromatography (RSE/GC).** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

RICHTER, E. M. et al. Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 20, p. 12844–12851, 15 out. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>

RIHANA-ABDALLAH, A.; LI, Z.; LANIGAN, K. C. Using Cloud Point Extraction for Preconcentration and Determination of Iron, Lead, and Cadmium in Drinking Water by Flame

Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 55, n. 8, p. 1296–1305, 24 maio 2022. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.2002349>

ROCHA, D. P. et al. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, v. 335, p. 135688, mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>

ROMAN, T. R. N. et al. Toxicidade do cádmio no homem. **HB cient** ; v. 9, n. 1, p. 43–48, mar. 2022.

SALIM, C. S. **Otimização do branqueamento de bagaço de cana para obtenção de metelulose**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. Lorena, 2016.

SÁNCHEZ TRUJILLO, I. et al. Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 87–94, mar. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.11.003>

SANDRA S, H.; MUNDIM, L. **Sorção de metais potencialmente tóxicos por materiais cerâmicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2019.

SHARIFNIA, S. et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S342–S351, set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.12.003>

SHINZATO, M. C. et al. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800002>

SILVA, D. M. DA. **Deteção eletroquímica de captopril utilizando eletrodo de pasta de carbono com rutina em solução**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2017.

SILVA, J. P. R. DA et al. Development of a system for cd pre concentration on xad-4 resin modified with fenilfluorona and determination by atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160075>

SILVA, L. A. DA et al. Metal speciation in surface sediments of the Uberabinha river in Uberlândia, MG State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p. 2094–2100, nov. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001100011>

SILVA, R. A. B. DA. **Construção e caracterização de micro-células voltamétricas para análises em volumes reduzidos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.

SILVA, F. C. M. **Avaliação da capacidade reativa de solos residuais destinados à infiltração de águas residuais tratadas**. Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior, Portugal. Covilhã, 2015.

SILVA, W. et al. Development of a Disposable Pipette Extraction Method Using Coffee Silverskin as an Adsorbent for Chromium Determination in Wastewater Samples by Solid

Phase Extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2022.

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210171>

SILVA, W. R. **Desenvolvimento de procedimento analítico de pré –concentração de Cr^{3+} em fase sólida empregando ponteiros descartáveis em matrizes aquosas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2019.

SILVA-SILVA, M., SANTANA, G.P., “**Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção**”, *Scientia Amazonia*, v. 2, n. 3, pp. 54-70, Jan. 2013.

SILVEIRA, L. C. DA. **Voltametria de redissolução anódica com onda quadrada na determinação de cádmio, chumbo e cobre em arroz**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

SIMÕES S., M. et al. Análise da concentração e distribuição de metais pesados na água do rio das velhas entre a cidade de várzea da palma e o distrito de barra do guaicuí—mg. **Revista Cerrados**, v. 16, n. 01, p. 130–158, 13 mar. 2018.

<https://doi.org/10.22238/rc2448269220171601130158>

SIBEL B., RÜSTEM K., CHAUDHERY M. H. Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Volume 127, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115893>

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

SONG, S. et al. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides and insect growth regulators residues in honey using LC–MS/MS with anion exchanger-disposable pipette extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1557, p. 51–61, jul. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.003>

SOROURADDIN, S. M. et al. Development of a reversed-phase dispersive liquid–liquid microextraction method for the extraction and preconcentration of lead and cadmium ions in some cosmetic products. **Chemical Papers**, v. 76, n. 4, p. 2085–2092, 28 abr. 2022.

<https://doi.org/10.1007/s11696-021-01954-8>

SORRIBES-SORIANO, A. et al. Trace analysis by ion mobility spectrometry: From conventional to smart sample preconcentration methods. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 37–50, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.059>

SOUZA, N. S. L. DE et al. Desenvolvimento de agregados leves a partir de resíduo de corte de pedras ornamentais (granitos e mármore) e argila. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0884>

SOUZA, J. V. T. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 3–16, 26 abr. 2012. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>

STOFELA, S. K. F. **Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

SZULTKA, M. et al. Microextraction sample preparation techniques in biomedical analysis. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 21, p. 3094–3105, nov. 2014.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201400621>

TAVAKKOLI, N.; HABIBOLLAHI, S.; AMINI TEHRANI, S. Separation and preconcentration of Arsenic(III) ions from aqueous media by adsorption on MWCNTs.

Arabian Journal of Chemistry, v. 10, p. S3682–S3686, maio 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.007>

TEODORO, L.; PARABOCZ, C. R. B.; ROCHA, R. D. C. DA. Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1151>

The Clay Minerals Society. **Clays Clay Miner.** 17, 373–410 (1969).

<https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0170606>

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 1 jan. 2002. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>

TOMASIN, G. S. et al. Highly sensitive determination of Cu(II) ions in hemodialysis water by F AAS after disposable pipette extraction (DPX) using Moringa oleifera as solid phase.

Microchemical Journal, v. 161, p. 105749, fev. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105749>

TÜMAY, S. O. et al. Fluorescence determination of trace level of cadmium with pyrene modified nanocrystalline cellulose in food and soil samples. **Food and Chemical Toxicology**,

v. 146, p. 111847, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111847>

ULIBARRI, M. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 1–2, p. 17–27, jan. 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00026-0)

MORAVIA, W. G. et al. Caracterização microestrutural da argila expandida. **Cerâmica**, p. 193–199, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000200012>

ASTUTI W. et al. The adsorption of lead from aqueous solutions using coal fly ash: effect of crystallinity. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 78, p. 805–810, 2011.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. 1ª ed. Artliber Editora, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION 2011. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Switzerland: WHO Press.

XIE, X. et al. Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103183, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103183>

ZHANG, K. et al. minerals Human Health Risk Distribution and Safety Threshold of Cadmium in Soil of Coal Chemical Industry Area. **Minerals**, v. 11, p. 678, 2021.

<https://doi.org/10.3390/min11070678>