



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e aplicação de nanocompósitos magnéticos revestidos por sílica e nanotubos de carbono como adsorventes para pré-concentração de íons de Cd(II) e determinação por TS-FF-AAS

Pâmela Caires de Oliveira

Dourados-MS
2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e aplicação de nanocompósitos magnéticos revestidos por sílica e nanotubos de carbono como adsorventes para pré-concentração de íons de Cd(II) e determinação por TS-FF-AAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Marcela Zanetti Corazza.

Pâmela Caires de Oliveira
Discente

Dourados – MS
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

O48s Oliveira, Pamela Caires De

Síntese e aplicação de nanocompósitos magnéticos revestidos por sílica e nanotubos de carbono como adsorventes para pré-concentração de íons de Cd(II) e determinação por TS-FF-AAS [recurso eletrônico] / Pamela Caires De Oliveira. -- 2021.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Marcela Zanetti Corazza.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. nanotubos de carbono magnéticos. 2. core-shell. 3. 2-aminobenzotiazol. 4. extração em fase sólida magnética (MSPE). 5. TS-FF-AAS. I. Corazza, Marcela Zanetti. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / FACET

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Síntese e aplicação de nanocompósitos magnéticos revestidos por sílica e nanotubos de carbono como adsorventes para pré-concentração de íons de Cd(II) e determinação por TS-FF-AAS”**, de autoria de **Pâmela Caires de Oliveira**, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Marcela Zanetti Corazza

Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Joana Schuelter Boeing

Profa. Dra. Joana Schuelter Boeing
Membro Examinador (UFGD)

Jorge Raposo Jr

Prof. Dr. Jorge Luiz Raposo Júnior
Membro Examinador (UFMS)

Dourados/MS, 29 de julho de 2021

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois até aqui Ele me sustentou. Dedico também à minha família, amigos e namorado, que sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado me incentivando, apoiando e ajudando, eu não teria chegado até aqui sem vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me sustentou em todos os momentos difíceis e me deu forças para seguir em frente, sem Ele eu não teria chegado até aqui.

À minha família, principalmente minha mãe, que foi paciente, amorosa e sempre acreditou em mim.

Ao meu namorado, Celso, pelo amor, suporte, paciência inesgotável, por acreditar em mim, incentivar o meu crescimento e por estar sempre ao meu lado.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Marcela Zanetti Corazza pela orientação, paciência, ensinamentos, por me aceitar em seu grupo de pesquisa e por mesmo diante das dificuldades no desenvolvimento do meu trabalho nunca desistir e sempre procurar soluções para prosseguirmos com a pesquisa.

Agradeço a todos os colegas que o laboratório me trouxe, todos que de alguma forma facilitaram os meus dias, e os tornaram mais prazerosos. Em especial a Paula, Priscilla e Liriana, por todo suporte, dedicação, paciência e companheirismo no desenvolvimento do meu trabalho, à Taís, Eduarda e Lucimara por sempre me ajudarem quando necessário e tornarem nossos dias mais agradáveis.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram o convite para tal e concederam parte do seu tempo para a avaliação desta pesquisa.

Agradeço a Universidade Federal da Grande Dourados, a Universidade Estadual de Londrina e a Universidade de São Paulo e todos seus colaboradores, bem como ao programa de pós-graduação em Química da UFGD por todo suporte necessário na realização deste trabalho.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

Agradeço enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

No presente estudo, nanopartículas de magnetita recobertas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e nanotubos de carbono magnéticos (MWCNT- Fe_3O_4) ambos funcionalizados com 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (3-APTS) e com 2-aminobenzotiazol (2-ABT) foram sintetizados e utilizados como adsorventes promissores para extração e pré-concentração de íons de cádmio por meio do método de extração em fase sólida magnética (MSPE) e detecção por TS-FF-AAS. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada por FT-IR, MEV, MET, DRX, TG/DTG e análise textural empregando o método BET. O mecanismo de adsorção de íons Cd(II) nos nanocompósitos foi regido pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e pelo modelo de adsorção Freundlich-Langmuir para dois sítios ativos, com tempo de equilíbrio de 15 minutos e capacidades máximas adsorptivas de 99,94 e 45,52 $\mu\text{g g}^{-1}$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ABT e MWCNT- Fe_3O_4 -ABT, respectivamente. Os parâmetros que influenciam a MSPE, como massa de adsorvente, tipo de eluente, tempo de pré-concentração e eluição, foram otimizados de forma multivariada por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 , enquanto o parâmetro pH foi otimizado de forma univariada no intervalo de 2,0 a 9,0. Sob condições otimizadas, o método proposto alcançou fatores de pré-concentração de 19,36 e 10,10 vezes, limites de detecção de 0,02 e 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limites de quantificação de 0,064 e 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ABT e MWCNT- Fe_3O_4 -ABT, respectivamente. Além disso, a pré-concentração de íons Cd(II) nos nanocompósitos não foi afetada na presença de íons potencialmente interferentes, estudados em diferentes proporções. Após 10 ciclos de adsorção/dessorção consecutivos os adsorventes demonstraram serem estáveis e com elevado potencial de reuso atestados pelos valores de recuperação entre 93,04% a 103,19%. Os adsorventes em estudo foram utilizados na extração de íons Cd(II) em amostras de água, arroz, chá e tabaco, empregando testes de adição e recuperação para determinação da concentração de íons cádmio, obtendo-se elevadas porcentagens de recuperação (90,74% - 107,20%). Por fim, a exatidão do método foi averiguada empregando GFAAS como técnica de referência, na qual não demonstrou diferença estatística avaliada pelo teste t pareado.

Palavras Chave: nanotubos de carbono magnéticos, core-shell, 2-aminobenzotiazol, extração em fase sólida magnética (MSPE), TS-FF-AAS.

ABSTRACT

In the present study, magnetite nanoparticles coated with silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) and magnetic carbon nanotubes ($\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$) both functionalized with 3-[(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane (3-APTS) and 2-aminobenzothiazole (2-ABT) were synthesized and used as promising adsorbents for extraction and preconcentration of cadmium ions using the magnetic solid phase extraction method (MSPE) and TS-FF-AAS detection. The characterization of the nanocomposites was performed by FT-IR, SEM, TEM, XRD, TG/DTG and textural analysis using the BET method. The mechanism of adsorption of Cd(II) ions in nanocomposites follows the pseudo-second order kinetic model and the Freundlich-Langmuir adsorption model for two active sites, with an equilibrium time of 15 minutes and maximum adsorptive capacities of 99.94 and 45.52 $\mu\text{g g}^{-1}$ for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ and $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{-ABT}$, respectively. The parameters that influenced the MSPE, such as adsorbent mass, eluent type, preconcentration and elution time were multivariately optimized through a full factorial design 2^4 , while the pH parameter was univariately optimized in the range of 2.0 to 9.0. Under optimized conditions, the proposed method achieved preconcentration factors of 19.36 and 10.10 times, detection limits of 0.02 and 0.11 $\mu\text{g L}^{-1}$ and quantification limits of 0.064 and 0.38 $\mu\text{g L}^{-1}$ for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ and $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{-ABT}$ adsorbents, respectively. Furthermore, the preconcentration of Cd(II) ions in the nanocomposites was not affected in the presence of potentially interfering ions, studied in different proportions. After 10 consecutive adsorption/desorption cycles, the adsorbents proved to be stable and with high reuse potential, attested by recovery values between 93.04% and 103.19%. To evaluate the applicability of the proposed method, samples of tap water, mineral water, rice, tea and tobacco were analyzed using addition and recovery tests to determine the cadmium concentration, in which high percentages of recovery were observed (90.74% - 107.20%). The accuracy of the method was verified using GFAAS as a reference technique, which showed no statistical difference evaluated by the paired t test.

Keywords: magnetic carbon nanotubes, core-shell, 2-aminobenzothiazole, magnetic solid phase extraction (MSPE), TS-FF-AAS.

SIGLAS E ACRÔNIMOS

2-ABT - 2-aminobenzotiazol

3-APTS - 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano

BET – Método Brunauer-Emmett-Teller

BI-FF-AAS - Injeção de Amostra em Forno Aquecido por Chama (do inglês, *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

BS - Base Schiff

d-SPE - Extração em Fase Sólida Dispersiva (do inglês, *Dispersive Solid Phase Extraction*)

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX - Difração de Raio-X

EC - Eficiência de Concentração

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

FE - Fator de Enriquecimento

FP - Fator de pré-concentração

FT-IR - Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectrometer*)

GFAAS - Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HG-AAS - Espectrometria de absorção atômica em gerador de hidretos (do inglês, *hydride generation atomic absorption spectrometry*)

IARC - Agência Internacional de pesquisa em câncer (do inglês, *International Agency for Research on Cancer*)

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de quantificação

MCNT – Nanotubos de Carbono Magnético (do inglês, *Magnetic Carbon Nanotubes*)

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MSPE - Extração em Fase Sólida Magnética (do inglês, *Magnetic Solid-Phase Extraction*)

MWCNT - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês, *Multiwalled Carbon Nanotubes*)

MWCNT-o - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Oxidados (do inglês, *Multiwalled Carbon Nanotubes Oxidized*)

NPMs - Nanopartículas Magnéticas

NTCs – Nanotubos de carbono

RSD – Desvio Padrão Relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

SPE – Extração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Extraction*)

SPME - Microextração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Microextraction*)

SWCNT - Nanotubos de Carbono de Parede Simples (do inglês, *Single Walled Carbon Nanotubes*)

TEOS - Tetraetilortossilicato

TG/DTG – Termogravimetria/ Derivada Termogravimetria

TS-FF-AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (do inglês, *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

USEPA - Programa Nacional de Toxicologia dos EUA (do inglês, *Environmental Protection Agency*)

VTES - 3-viniltrietóxisilano

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da SPE para pré-concentração do analito de interesse. Adaptado da ref. [57].	23
Figura 2 - Representação esquemática do procedimento microextração em fase sólida magnética. Adaptado da ref. [58]	27
Figura 3 - Representação das estruturas de a) MWCNT e b) SWCNT [105]	37
Figura 4 - Esquema do arranjo experimental utilizado na TS-FF-AAS. Adaptado da ref. [117]	41
Figura 5 - Espectros de FTIR dos materiais adsorventes recobertos com sílica	59
Figura 6 - Espectros FTIR dos materiais adsorventes suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas	60
Figura 7 - Curvas termogravimétricas TG/DTG para os adsorventes A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -APTS; B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -ABT; C) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@APTS$ e D) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ABT$	62
Figura 8 - Difratoogramas de Raios-X das nanopartículas: (A) Fe_3O_4 , (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -APTS e (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -ABT	65
Figura 9 - Difratoogramas de Raios-X das nanopartículas: (A) MWCNT-o, (B) MWCNT- Fe_3O_4 , (C) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@APTS$ e (D) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ABT$.	66
Figura 10 - Imagens de MEV dos materiais: A) Fe_3O_4 ; B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$; C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -APTS D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -ABT.	67
Figura 11 - Imagens de MEV dos materiais: A) MWCNT-o; B) m-MWCNT; C) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@APTS$ D) MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ABT$	68
Figura 12 - Imagens de MET do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -ABT no tamanho de escala de A) 100 nm, B) 20 nm e C) 10 nm.	69
Figura 13 - Imagens de MET do nanocompósito MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ABT$ no tamanho de escala de A) 100 nm e B) 20 nm.	70
Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) para os adsorventes recobertos com sílica.	71
Figura 15 - Efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) para os adsorventes suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas	71
Figura 16 - Distribuição das espécies de Cd em função do pH (Software Hydra Medusa)	72

Figura 17 - Efeito do tempo na adsorção de íons Cd(II) no adsorvente: A) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT e B) MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT..	73
Figura 18 - Isoterma de adsorção de íons Cd(II) no adsorvente: A) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -APTS-ABT e B) MWCNT-Fe ₃ O ₄ @APTS-ABT	76
Figura 19 - Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações para o adsorvente Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT.	81
Figura 20 - Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações para o adsorvente MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT.	81
Figura 21 - Curva analítica com e sem a etapa de pré-concentração de íons Cd(II) nos nanocompósitos: Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT e MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT	85
Figura 22 - Curvas analíticas com etapa de pré-concentração de íons Cd(II) no adsorvente: A) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -APTS e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT B) MWCNT-Fe ₃ O ₄ @APTS e MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT	87
Figura 23 - Estudo de reuso com dez ciclos de adsorção-dessorção para os adsorventes: A) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT e B) MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT. Condições: 20 mg de adsorvente; 10 mL de solução de Cd(II) 20 µg L ⁻¹ ; Tempo de pré-concentração = 4 minutos; Tempo de eluição = 2 min (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT) ou 8 min (MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT) 250 µL de HNO ₃ 1,5 mol L ⁻¹	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do cádmio [41]	20
Tabela 2 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial completo 2^4	50
Tabela 3 - Parâmetros texturais dos adsorventes: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$	63
Tabela 4 - Parâmetros texturais dos adsorventes: MWCNT-o, MWCNT- Fe_3O_4 , MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	64
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos preditos pelos modelos de adsorção de Cd(II) no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	74
Tabela 6 – Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Cd(II) no nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$. Condições: temperatura ambiente e pH 7,00	77
Tabela 7 – Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Cd(II) no nanocompósito MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$. Condições: temperatura ambiente e pH 6,00	77
Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros dos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cd(II) no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	78
Tabela 9 - Fatores, níveis e respostas analíticas (absorbância) obtidas pelo planejamento fatorial 2^4	80
Tabela 10 - Fatores otimizados para os adsorventes em estudo.	83
Tabela 11 - Influência de possíveis íons interferentes na pré-concentração de Cd(II) no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	84
Tabela 12 - Figuras de mérito para pré-concentração de Cd(II) na superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	86
Tabela 13 – Aplicação do método na pré-concentração de íons Cd(II) utilizando o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ em amostras de água e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.	90
Tabela 14 - Aplicação do método na pré-concentração de íons Cd(II) utilizando o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ em amostras de tabaco, chá mate e arroz e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.	90

Tabela 15 – Determinação de Cd(II) em amostras de água e validação em GFAAS como técnica de referência	91
Tabela 16 - Determinação de Cd(II) em amostras de tabaco, chá mate e arroz e validação em GFAAS como técnica de referência	91
Tabela 17 - Teste t pareado entre as análises realizadas no TSFFAAS e no GFAAS	91

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Cádmio	19
2.2 Extração em fase sólida (SPE).....	21
2.3 Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE).....	26
2.3.1 História e aplicações	26
2.3.2 Nanopartículas Magnéticas	29
2.3.3 Recobrimentos à base de sílica.....	33
2.3.4 Recobrimentos à base de nanotubos de carbono	36
2.3.5 Agentes modificadores	39
2.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS).....	40
3. OBJETIVOS.....	43
3.1 Objetivo Geral	43
3.2 Objetivos Específicos	43
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	44
4.1 Reagentes e soluções	44
4.2 Instrumentação.....	45
4.3 Síntese dos materiais adsorventes.....	46
4.3.1 Síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$	46
4.3.2 Síntese do $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$	47
4.4 Procedimento de extração em fase sólida magnética (MSPE)	48
4.5 Estudo de pH	49

4.6 Procedimento de otimização da pré-concentração de íons Cd(II) empregando análise multivariada.....	49
4.7 Estudo cinético	50
4.7.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	51
4.7.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem	51
4.7.3 Modelo Cinético de Elovich.....	52
4.7.4 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula	52
4.8 Estudo de Isotermas de Adsorção.....	53
4.8.1 Modelo de isoterma de Langmuir.....	53
4.8.2 Modelo de Isoterma de Freundlich	54
4.8.3 Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich	54
4.9 Estudo de Interferentes	55
4.10 Aplicação em amostras reais	56
4.10.1 Preparo das Amostras por Digestão Ácida Assistida por Microondas.....	56
4.10.2 Preparo de amostras de água	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Caracterização dos adsorventes	57
5.1.1 Análise de infravermelho (FT-IR).....	57
5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	60
5.1.3 Parâmetros texturais estimados pelos métodos (BET)	62
5.1.4 Difração de Raio-X (DRX)	64
5.1.5 Morfologia dos adsorventes	66
5.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
5.1.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	68
5.2 Estudo univariado de pH	70

5.3 Estudos de adsorção em batelada	72
5.3.1 Cinética de Adsorção.....	72
5.3.2 Isotermas de Adsorção	76
5.4 Otimização multivariada dos parâmetros da MSPE na pré-concentração de íons Cd(II)	79
5.5 Efeito dos íons potencialmente interferentes.....	83
5.6 Desempenho analítico do método MSPE/TS-FF-AAS	84
5.7 Estudo de Reuso dos Adsorventes.....	88
5.8 Aplicabilidade do método proposto.....	89
6. CONCLUSÃO	92
7. REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

A recorrente utilização de metais pesados em diversas aplicações industriais, agrícolas, tecnológicas e em itens domésticos, acarreta em um aumento da contaminação do ecossistema. Ainda que alguns metais sejam responsáveis por funções biológicas e fisiológicas específicas dos organismos vivos, os malefícios que podem causar na saúde dos animais e seres humanos são incontestavelmente preocupantes devido à elevada toxicidade e potencial carcinogênico dos mesmos [1-7]. O cádmio (Cd^{2+}) é o sétimo metal mais tóxico existente e pode causar diversos problemas de saúde, dos mais leves, como vômitos, náuseas, convulsões, cãibras e dores abdominais, aos mais perigosos como câncer de próstata, rim, fígado, estômago e de pulmão [8-12]. Apesar do cádmio estar presente na crosta terrestre em concentrações que variam de 0,1 a 0,5 ppm, sua maior fonte de exposição advém de atividades antropogênicas derivadas de atividades agrícolas, tais como extensas utilizações de fertilizantes, e de atividades industriais, como o uso da galvanoplastia na fabricação de baterias de níquel-cádmio e de painéis solares de telereto de cádmio [13-16]. Em função disso, a exposição ao cádmio ocorre pela ingestão de alimentos contaminados com fertilizantes, e principalmente, pela contaminação de águas e solos através do descarte de águas residuais industriais [17]. Deste modo, a contaminação por cádmio possui considerável preocupação ambiental, pois mesmo em baixa concentração pode causar muitos danos à saúde humana, uma vez que o mesmo possui alto efeito cumulativo, não sendo degradado pelo metabolismo nem tampouco excretado pelo corpo humano [18]. Assim, seu controle e avaliação em diversas matrizes amostrais, como agrícolas, clínicas e alimentícias, vêm sendo exigido por autoridades ambientais e órgãos reguladores [7].

Diversas técnicas instrumentais são frequentemente utilizadas para determinação de metais pesados, em especial a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), devido a sua simplicidade, robustez, baixo custo e por ser uma técnica bastante seletiva [19]. Entretanto, o FAAS possui baixa sensibilidade para amostras metálicas com concentrações na ordem de ppb [20]. Com o intuito de solucionar essa desvantagem, alguns métodos e procedimentos que aumentam a sensibilidade da técnica FAAS foram desenvolvidos. Dentre eles, estão as técnicas que se baseiam no aperfeiçoamento do processo de nebulização e atomização através da utilização

de tubos (metálicos ou de quartzo) posicionados sobre a chama [21], como por exemplo a espectrometria de absorção atômica com forno tubular e aerossol térmico (TS-FF-AAS) (do inglês, *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*). A eficiência dessas técnicas se deve ao maior tempo e conseqüente disposição dos átomos do elemento de interesse no caminho óptico, aumentando sua atomização. Desenvolvida por Gaspar e Berndt em 2000 [22], a TS-FF-AAS consiste na vaporização de uma amostra líquida formando um termospray na extremidade de um capilar inserido em um tubo aquecido na chama de um espectrômetro de absorção atômica. O aerossol dentro do tubo é composto de uma nuvem atômica de íons metálicos, os quais absorvem a radiação proveniente das lâmpadas de cátodo oco. Esta técnica demonstrou maior sensibilidade para determinação de íons metálicos em comparação à técnica convencional, oferecendo um aumento na detectabilidade de 2 a 5 vezes quando comparado ao FAAS [22,23].

Aliados às técnicas instrumentais, os métodos de pré-concentração também são comumente empregados com sucesso visando o aumento da detectabilidade das técnicas de absorção atômica. Nos últimos anos, a extração em fase sólida magnética (MSPE), técnica desenvolvida por Safarikova e Safaric em 1999 [24], tem se destacado por ser um processo de extração simples, rápido, que exige baixa quantidade de adsorvente, com elevada possibilidade de reuso, além de consumir pequenos volumes de solventes extratores orgânicos e/ou minerais. Na MSPE, inicialmente o adsorvente magnético é adicionado à amostra/solução padrão contendo o analito, o qual é adsorvido na fase extratora magnética, por meio de agitação vigorosa. Posteriormente, o adsorvente é separado da solução, por meio de um campo magnético externo, eliminando a necessidade de centrifugação e/ou filtração da solução, comumente empregada na extração em fase sólida convencional, contribuindo significativamente para a diminuição do tempo de análise. Após etapa de pré-concentração, os íons adsorvidos no material são quantitativamente eluídos por um solvente orgânico e/ou mineral adequado e determinados por uma técnica instrumental [25].

Dentre os adsorventes frequentemente utilizados como fase sólida em MSPE, destacam-se as nanopartículas magnéticas (NPMs), de tamanho na ordem de 10^{-9} m, formadas por um núcleo rígido com propriedades superparamagnéticas [26]. Os materiais de óxidos de ferro como a hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃) são os mais utilizados para este fim, por possuírem alta cinética e capacidade de extração de

analitos devido ao pequeno tamanho de partícula, elevada área superficial e permitir modificação em sua superfície [26-28]. Assim, devido à suas propriedades magnéticas, a magnetita é uma das mais utilizadas em MSPE, entretanto, as nanopartículas de Fe_3O_4 são instáveis e facilmente oxidáveis, com forte tendência a formação de aglomerados, que inviabilizam seu uso como adsorventes [27,28]. Para superar essa desvantagem, recobrimentos orgânicos, inorgânicos e híbridos são comumente empregados, uma vez que funcionam como uma casca protetora ao núcleo magnético composto por nanopartículas de óxidos de ferro. Dentre os revestimentos mais utilizados para este fim, destacam-se os recobrimentos inorgânicos à base de sílica, materiais carbonáceos e óxidos, uma vez que estes materiais permitem a modificação e funcionalização de suas superfícies promovendo extrações mais seletivas [7].

A sílica tem sido um dos materiais de uso extensivo em recobrimento de núcleos magnéticos, uma vez que a mesma apresenta propriedades vantajosas como boa estabilidade térmica, elevada área superficial, uniformidade no tamanho dos poros, inércia química e custo relativamente baixo [29,30]. O revestimento de sílica minimiza a atração magnética dipolar entre as nanopartículas magnéticas, evitando sua agregação e sedimentação e protege-as da lixiviação em meio ácido, aumentando significativamente a estabilidade do material [31]. Apesar das vantagens citadas, os revestimentos à base de sílica apresentam desvantagens significativas com relação à instabilidade em condições extremamente ácidas ou básicas, uma vez que os hidróxidos atacam os grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície da sílica, ocasionando a dissolução e degradação de sua estrutura [32,33]. Essa limitação pode ser solucionada através da funcionalização da superfície de sílica com grupos químicos e agentes modificadores, os quais aumentam a estabilidade das nanopartículas e permitem a inserção de grupos funcionais específicos e/ou seletivos, aumentando significativamente a seletividade do material, tornando-os adsorventes promissores na extração/pré-concentração de íons metálicos [7].

Além dos recobrimentos de sílica, o uso de nanotubos de carbono (NTCs) como suporte na formação de compósitos contendo núcleo magnético tem mostrado ser uma abordagem promissora em MSPE [34,35]. Os NTCs foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima [36] e apresentam vantagens como simplicidade de síntese, elevada resistência à tração, condutividade térmica, estabilidade, área superficial e natureza hidrofóbica, que os

fazem ser considerados materiais adequados como fases extratoras para métodos de extração/pré-concentração [37]. Cabe ainda ressaltar que, os grupos funcionais na superfície dos MWCNTs permitem o recobrimento do mesmo com agentes modificadores, os quais possuem átomos com par de elétrons livres capazes de se ligar aos íons metálicos, formando complexos [38]. Sendo assim, o recobrimento com um funcionalizador adequado torna o material mais seletivo frente à retenção de diferentes espécies metálicas, permitindo que o mesmo seja utilizado em diversas condições drásticas de pH e temperatura [39].

De acordo com a Teoria de Pearson dos ácidos e bases duros e moles, os ácidos moles, como é o caso do Cd(II), reagem mais rapidamente e formam ligações mais fortes com ligantes intermediários contendo átomos de nitrogênio e ligantes moles, tais como os ligantes que possuem enxofre [40]. Desta maneira, a funcionalização dos recobrimentos de sílica e nanotubos de carbono com os agentes modificadores 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (3-APTS) e 2-aminobenzotiazol (2-ABT) é altamente recomendada devido à presença dos grupos amino (N-H e NH₂) e tiazol (C₃H₃NS), favorecendo significativamente a extração/pré-concentração de íons cádmio.

Mediante o exposto, este trabalho descreve, pela primeira vez, um estudo comparativo entre adsorventes magnéticos cujos núcleos foram com magnetita recoberta com sílica (Fe₃O₄@SiO₂) e nanotubos de carbono magnéticos (MWCNT-Fe₃O₄), ambos funcionalizados com os ligantes 3-APTS e 2-ABT. Assim, as diferenças morfológicas e o desempenho de extração de íons cádmio entre esses materiais foram avaliados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal branco azulado, macio e dúctil, pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, localizado entre o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg). Sua descoberta foi realizada pelo químico alemão Friedrich Stromeyer, em 1817, e seu nome origina-se da palavra latina "Cadmia" ou do grego "Kadmeia" que ambas significam Calamina (Carbonato de Zinco, ZnCO₃) [41]. Assim, pode ser encontrado em minérios de zinco, cobre e chumbo, ocupando a 64ª posição como elemento de maior abundância na crosta terrestre, em uma concentração média entre 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ [13]. Além disso, é um metal

muito utilizado na fabricação de baterias, ligas, estabilizadores e pigmentos [42]. Suas principais propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do cádmio [41].

Número atômico	48
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$
Massa molar (g mol⁻¹)	112,41
Densidade do sólido a 25°C (g mL⁻¹)	8,650
Ponto de fusão (°C)	321
Ponto de ebulição (°C)	765
Eletronegatividade (Pauling)	1,69
Estado de oxidação mais comum	+2
Calor de vaporização (KJ mol⁻¹)	100
Resistividade elétrica (10⁻⁸ W m)	7
Condutividade térmica W/(m °C)	97
Calor específico J/(Kg °C)	231
Módulo de elasticidade (GPa)	50
Estrutura cristalina	Hexagonal

O cádmio é o sétimo metal pesado mais tóxico existente na crosta terrestre e além de possuir tempo de meia-vida longo, entre 10 a 30 anos, é bioacumulativo, causando muitos danos aos seres humanos, ao meio ambiente e à saúde dos animais, mesmo em baixas concentrações [43]. Uma das maiores fontes de contaminação por cádmio advém da ingestão de alimentos e água contendo este elemento [44], isto ocorre devido às emissões significativas de cádmio no meio ambiente por atividades naturais e antropogênicas. As emissões de Cd(II) de forma natural ocorrem por erosão do solo e rochas, partículas carregadas pelo vento, incêndios florestais e erupções vulcânicas [45]. Entretanto, a maior fonte de emissão de cádmio são as antropogênicas, as quais destacam-se: a incineração de resíduos, combustão de carvões e óleos, extração de minérios e através de descarte industriais em águas residuais, liberando de 3 a 10 vezes mais cádmio na natureza [46]. Uma vez ingerido, pode causar vômitos, náuseas, convulsões, câibras e dores abdominais

[47], além de causar câncer de próstata, rim, fígado, estômago e principalmente de pulmão [48,49]. Além dos tipos de contaminações citadas, um dos responsáveis por causar problemas respiratórios e câncer de pulmão devido à intoxicação por cádmio é o tabaco, uma vez que o mesmo contém cádmio acumulado em suas folhas e é absorvido pelo organismo dos fumantes através da fumaça do cigarro [50].

Com base nisso, diferentes órgãos governamentais e reguladores, tem preconizado baixos limites permitidos para o Cd(II) em amostras de água e alimentos. Considerado um carcinogênico pela Agência Internacional de pesquisa em câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) e pelo Programa Nacional de Toxicologia dos EUA, a agência de proteção ambiental dos EUA (USEPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) preconiza como limite máximo permitido para Cd em água doce e potável o valor de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto para a Organização Mundial da Saúde (OMS) esse limite é igual a $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ [51]. No Brasil os limites permitidos de cádmio em água potável são regulamentados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), assim, por meio da resolução nº 357/2005 foi estabelecido que o limite máximo permitido de cádmio em água potável (classe 3) é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto para efluentes industriais o limite máximo estipulado é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ [52]. Em relação ao tabaco e alimentos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução da Direção Colegiada - RDC nº 42/2013, estabeleceu limites máximos de Cd de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ para tabaco e de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ para alimentos como arroz e chá [53].

Assim, devido aos altos níveis de contaminação por cádmio e às baixas concentrações permitidas, é necessário o desenvolvimento de métodos de tratamento e controle do mesmo [54,55]. A complexidade das amostras ambientais em conjunto com os baixos níveis de cádmio dificulta sua determinação direta, fazendo com que seja necessário a utilização de um pré-tratamento de amostra para melhorar a sensibilidade da análise [56]. De modo geral, os métodos de preparo de amostra têm por objetivo a simplificação da matriz amostral através do clean-up e a pré-concentração/separação.

2.2 Extração em fase sólida (SPE)

Os métodos de preparo de amostra consistem na remoção dos interferentes da matriz amostral e na extração e pré-concentração do analito [57]. Desse modo, diversos

métodos de preparo de amostras têm sido desenvolvidos com o objetivo de diminuir o tempo de manipulação e análise da amostra, além de aumentar a pré-concentração do analito de interesse. Um preparo de amostra adequado garante resultados confiáveis e exatos, portanto é indispensável que no procedimento não ocorra perda de amostra ou contaminações [7].

Dentre os métodos de preparo de amostra, a extração em fase sólida é a mais utilizada devido ao seu baixo custo, simplicidade, boa recuperação da fase adsorvente, ausência de emulsões, altas porcentagens de recuperação do analito, e pré-concentração do mesmo, e baixo volume de solventes orgânicos e ácidos concentrados [58].

A SPE é conhecida desde a década de 1970, porém somente em 1978 foi reportada com enfoque analítico, empregando pela primeira vez cartuchos descartáveis recheados com sorvente à base de sílica [59,60]. O desenvolvimento da SPE ocorreu de forma lenta, com modificações realizadas ao longo dos anos no processo de miniaturização e automação do método, podendo ser notado o seu avanço por meio do crescimento de materiais sorventes desenvolvidos. Dessa forma, a primeira abordagem da SPE consistiu do uso de um cartucho na forma de seringa, recheada com sorvente (fase sólida), na qual a matriz amostral (fase líquida) é percolada por meio do cartucho, realizando o procedimento de pré-concentração da amostra em quatro etapas: sendo elas 1) condicionamento do sorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; 2) percolação da amostra pelo cartucho, retendo os analitos na fase sólida; 3) limpeza da coluna, lavagem com solvente ou *clean-up*, realizada para retirar os interferentes e 4) eluição do analito [57]. O procedimento na qual representa as quatro etapas da SPE está representado na Figura 1.

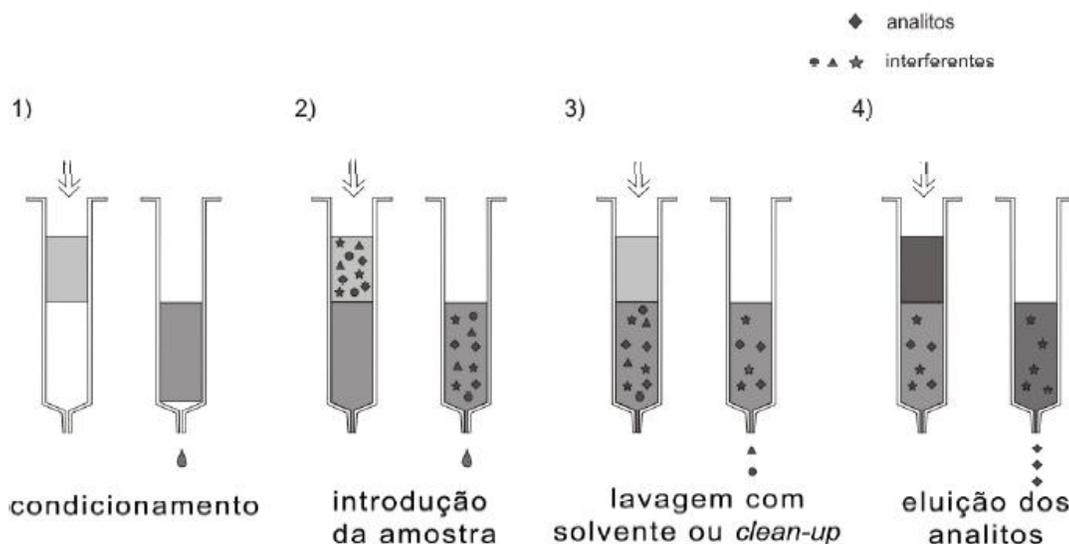


Figura 1 – Etapas da SPE para pré-concentração do analito de interesse. Adaptado da ref. [57].

Para um melhor desempenho da SPE, é importante que a fase sólida apresente rápida transferência de massa entre soluto e sorvente, bem como elevada capacidade adsortiva [57]. Logo, os sorventes mais utilizados na SPE são as sílicas funcionalizadas, materiais a base carbono, polímeros, materiais que se baseiam em métodos de sorção por troca iônica, bioafinidade, reconhecimento molecular e materiais de acesso restrito [59]. Vale ressaltar que os sorventes podem ser empregados em sistemas off-line e em sistemas automatizados com determinação on-line do analito.

Sendo assim, muitos pesquisadores têm aplicado o procedimento de extração em fase sólida em seus estudos. Em 2013, Ghaedi e seus colaboradores [61], reportaram um estudo de adsorção de íons Fe(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II) por complexação com sílica-gel quimicamente funcionalizada com 2-((3-sililpropilimino) metil)-5-bromofenol e sua pré-concentração e determinação online por FAAS, em amostras de tabaco, arroz, espinafre, uva, tomate e materiais certificados de fígado e urina. No presente estudo, o sorvente foi sintetizado a partir da sílica em pó funcionalizada com trimetoxisililpropilamina e posteriormente modificado com 5-bromo-2-hidroxibenzaldeído em meio ácido sob refluxo até a obtenção de um sólido amarelo. Os parâmetros que influenciam na SPE como pH da amostra, taxa de fluxo, tipo e volume de eluente foram

otimizados. Sob condições otimizadas, os resultados obtidos pela determinação por FAAS demonstraram elevada eficiência de sorção do material proposto, mesmo na presença de íons interferentes, com porcentagens de recuperação de 95 – 105%, em todas as amostras estudadas. Além disso, o material apresentou estabilidade de resposta por até cinco ciclos de sorção-dessorção e limites de detecção satisfatórios entre 1,4 e 2,8 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como forma de avaliar o desempenho de nanotubos de carbono funcionalizados como adsorventes de espécies metálicas, Gouda e Ghannam [62], reportaram um método de extração em fase sólida para determinação de íons Cd(II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) empregando uma coluna contendo 200 mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) funcionalizados com 2-(2-benzotiazolilazo)orcinol (BTAO). A escolha dos nanotubos de carbono como adsorvente se deu pela elevada área superficial, natureza hidrofóbica e superfície modificável, enquanto a escolha pelo ligante BTAO ocorreu devido a presença de átomos como S e N os quais possuem forte afinidade pelos íons estudados. A partir de um sistema de pré-concentração on-line acoplado ao FAAS, todos metais em estudo foram retidos no adsorvente em pH 7,0, rendendo fator de pré-concentração de 100 vezes e limites de detecção entre 0,10 e 2,20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Além do baixo limite de detecção, o material demonstrou estabilidade química, uma vez que o mesmo recheio de coluna pode ser reutilizado por 50 vezes, sem qualquer perda de sua capacidade adsortiva. A aplicabilidade do método foi avaliada por meio da determinação de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em amostras de água de rio, água de torneira, água mineral, tomate, arroz e repolho, onde porcentagens de recuperação entre 95 e 102% foram obtidas, enquanto sua validação foi averiguada por meio da análise de material certificado de referência de folhas de espinafre (SRM 1570A), onde as concentrações encontradas foram compatíveis com as concentrações certificadas, atestados pelos satisfatório valores de recuperação entre 97 – 99%.

A extensa variedade de materiais desenvolvidos para retenção de espécies inorgânicas tem prosperado nos últimos anos. Como um exemplo disso, Jia e colaboradores [63] relataram em 2018, a síntese e aplicação de microesferas poliméricas funcionalizadas com 1,3-propanossultona para extração de íons V(V), Cr(III), As(III), Sn(IV), Sb(III) e Hg(II) em amostras ambientais de água por ICP-MS. A síntese dessas microesferas se deu por meio da copolimerização por emulsão de etil metacrilato e 2-dietilaminoetil

metacrilato, utilizando trietilenoglicol dimetacrilato como agente de ligação cruzada, seguido de modificação com o ligante 1,3-propanossulfona. As microesferas foram empacotadas em uma minicoluna e esta foi submetida ao procedimento de pré-concentração online acoplado a um ICP-MS para posterior determinação. Sob condições otimizadas de forma univariada, o sistema FIA proporcionou rapidez na análise, menor gasto de reagentes, bem como fatores de enriquecimento de até 60 para os íons V(V), As(III), Sb(III) e Hg(II), e 55 para Cr(III) e Sn(IV). Além disso, limites de detecção entre 1,0 a 3,7 ng L⁻¹ foram alcançados, permitindo determinar quantidades traços dos presentes íons em amostras de águas de lago, poço e rio, com porcentagens de recuperação entre 92% to 103%. A precisão do método proposto foi avaliada por meio da análise de seis materiais certificados de referência de águas, na qual os resultados não demonstraram diferença estatística entre os valores de concentração obtidos pelo método e os valores certificados.

Apesar das vantagens que a SPE proporciona a uma análise, esta técnica possui algumas limitações, dependendo do tipo de adsorvente, tais como: elevado tempo de extração e pressão durante o empacotamento do adsorvente no interior das mini-colunas e cartuchos [64]. Assim, com o intuito de superar essas desvantagens, diferentes abordagens da SPE vem sendo constantemente propostas nos últimos anos até os dias atuais. Dentre elas, a microextração em fase sólida (SPME, do inglês, Solid Phase Microextraction), introduzida em 1990 por Arthur e Pawlisyn, é considerado um método analítico verde por não utilizar solventes orgânicos e por realizar todo o processo de extração (amostragem, separação e concentração do analito) em uma única etapa [65], uma vez que a técnica se baseia na sorção do analito sobre a superfície de uma fibra de sílica revestida, com posterior dessorção em um instrumento adequado como um cromatógrafo gasoso (GC, do inglês, Gas Chromatography) ou líquido (HPLC, High Resolution Liquid Chromatography) para quantificação do mesmo [66].

Outra abordagem bastante utilizada no desenvolvimento de novas metodologias analíticas é a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE, do inglês, *Dispersive Solid Phase Extraction*), proposta por Anastassiades e colaboradores em 2003 [67]. Esta abordagem possui a vantagem de reduzir o tempo de preparo de amostra através do contato direto da fase extratora com a matriz, não sendo necessário o uso de colunas ou cartuchos, o que elimina a etapa de pré-condicionamento dos cartuchos. Além disso, é um procedimento

menos oneroso que a SPE convencional, pois faz uso de baixo volume de solução [64]. Outra vantagem do método é que ao contrário do formato em coluna, na d-SPE, todo o sorvente interage igualmente com a matriz [68]. Assim, a separação do adsorvente a partir da matriz, pode ser feito por centrifugação, filtração ou separação magnética. Ao utilizar separação magnética essa abordagem passa a ser denominada como extração em fase sólida magnética (MSPE, do inglês, *Magnetic Solid Phase Extraction*) [64], a qual tem sido um dos procedimentos de análise extensamente explorado nos últimos anos em virtude de sua praticidade na metodologia aliado ao elevado potencial de reuso dos adsorventes magnéticos.

2.3 Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE)

2.3.1 História e aplicações

A separação magnética foi relatada pela primeira vez em 1973 por Robinson e colaboradores [69], para fins biotecnológicos. Neste trabalho, dois sorventes magnéticos foram sintetizados a partir da precipitação de óxidos de ferro e funcionalizados com reagente amino silano e brometo de cianogênio, e empregados na recuperação de enzimas [69]. Trabalhos posteriores também foram constatados, Wikstrom e co-autores [70], em 1987, utilizaram óxido de ferro em uma extração líquido-líquido para reduzir o tempo de separação de fases. Ainda, em 1996, Towler e demais autores [71] utilizaram magnetita revestida com dióxido de manganês como material sorvente de espécies metálicas como Ra, Pb e Po em amostras de água do mar. Entretanto, a abordagem de extração em fase sólida magnética, foi introduzida somente em 1999 por Safarikova e Safarik [72], quando reportaram o uso de sorventes magnéticos de carvão ativado e magnetita silanizada com corante reativo de ftalocianina de cobre para pré-concentração e determinação dos corantes orgânicos Safranina O e violeta de Cristal, em amostras de água, obtendo-se através do método um fator de enriquecimento de 460 vezes [73]. Assim, a MSPE tem se destacado nos últimos anos por diminuir o tempo de preparo de amostra através da simplificação do processo de extração, devido a formação de um campo magnético externo, eliminando a necessidade de centrifugação ou filtração da amostra na etapa de separação [64]. A aplicação dessa força magnética também diminui as interferências na etapa de extração, uma vez que a maioria das impurezas presentes nas matrizes analisadas não são magnéticas

e podem ser facilmente separadas do adsorvente, enquanto o analito é adsorvido no material e posteriormente eluído [64]. Ainda, entre as relevantes vantagens da MSPE, tem-se a reutilização do sorvente, utilização de pequena quantidade de fase extratora, baixo consumo de solvente orgânico e a possibilidade de automação do processo utilizando sistema de injeção em fluxo e outras técnicas relacionadas, o que leva ao desenvolvimento de métodos rápidos, seletivos e sensíveis em análises de rotina [64,74]. Um procedimento típico da MSPE é apresentado na Figura 2, onde na primeira etapa ocorre à dispersão dos adsorventes magnéticos na amostra líquida para a extração dos analitos, por meio de agitação vigorosa. Após essa etapa, um ímã é utilizado para separar a matriz da fase extratora. Em seguida, os analitos adsorvidos na fase extratora são eluídos sob agitação utilizando-se um solvente adequado e por fim, a solução contendo o analito eluído é conduzida para análise instrumental.

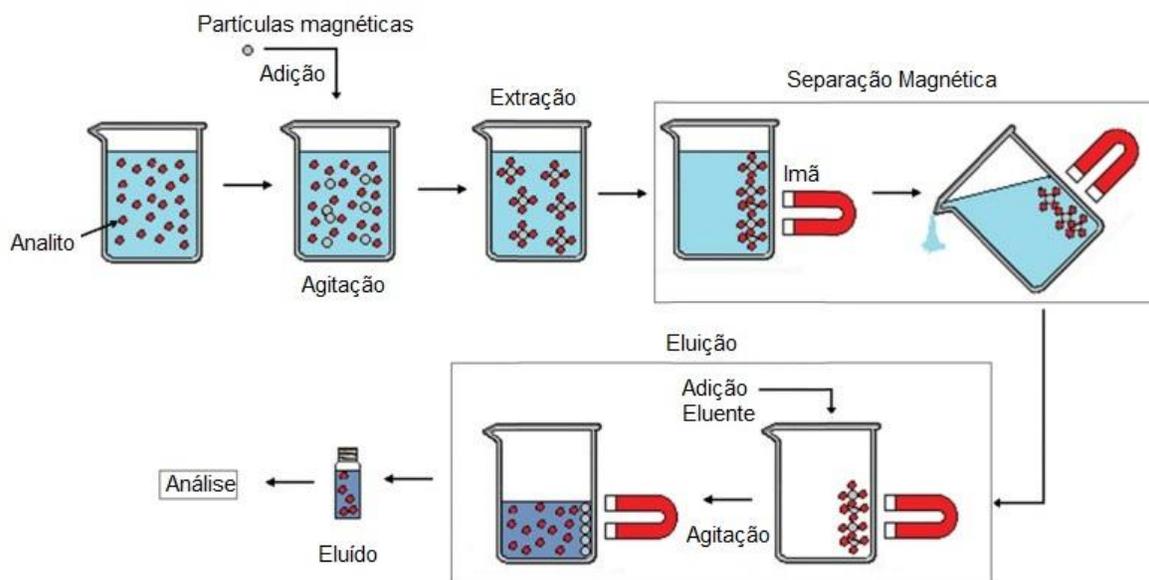


Figura 2 - Representação esquemática do procedimento microextração em fase sólida magnética. Adaptado da ref. [58].

É importante ressaltar que diferentes adsorventes magnéticos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para análises de níveis traços de metais. Em 2016, Iconaru e colaboradores [75] desenvolveram um estudo utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas em laboratório e comparadas às nanopartículas de Fe_3O_4 disponibilizadas

comercialmente, ambas utilizadas na extração de íons As(V) e Cu(II) em amostras ambientais. As nanopartículas de magnetita sintetizadas foram obtidas através da coprecipitação dos íons Fe(II) e Fe(III) na proporção molar 1:2 e foram caracterizadas por um conjunto de técnicas complementares, como: difração de raios-X, transmissão e microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e Raman por transformada de Fourier e método de adsorção BET. As nanopartículas de magnetita sintetizadas exibiram área de superfície específica maior ($100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que as nanopartículas de magnetita comerciais ($6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), porém com menor tamanho de partícula (aproximadamente 10 nm), quando comparado ao tamanho das partículas comerciais (80 nm). A elevada área superficial das partículas sintetizadas favoreceu significativamente a capacidade adsortiva do material frente a retenção das espécies metálicas de As(V) e Cu(II), uma vez que um aumento de 69,5% na quantidade adsorvida foi observado, em relação às nanopartículas de magnetita comerciais, rendendo valores iguais a $66,53 \text{ mg g}^{-1}$ e $10,57 \text{ mg g}^{-1}$, para As(V) e Cu(II), respectivamente, obtidos pelo ajuste ao modelo de Langmuir.

Em 2019, Dias e colaboradores [76] desenvolveram um método de pré-concentração baseado na extração em fase sólida magnética empregando nanopartículas de CoFe_2O_4 para a determinação de cádmio em amostras de ostras e água por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O nanocompósito de CoFe_2O_4 foi sintetizado sem modificação de sua superfície, obtendo-se nanopartículas magnéticas de tamanho de partícula de 5 nm, com elevada dispersabilidade e área superficial. Neste estudo, a adsorção de íons Cd(II) no nanocompósito CoFe_2O_4 é aumentada em valores básicos de pH, pois a superfície do adsorvente torna-se carregada negativamente devido ao excesso de íons hidroxila no meio amostral, favorecendo a extração de íons Cd(II). Outro fator que influenciou positivamente a adsorção de íons cádmio foi a massa de adsorvente utilizada, uma vez que o aumento da massa empregada proporciona um aumento da superfície de adsorção, e conseqüente aumento da extração de íons cádmio. Desta maneira, sob condições otimizadas, o método desenvolvido mostrou-se simples e eficiente, com baixo limite de detecção de $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ e elevado fator de pré-concentração de 31 vezes.

Ainda em 2019, Narimani-Sabegh e Ebrahim Noroozian [77] desenvolveram um método de extração em fase sólida magnética utilizando maghemita como um adsorvente

eficiente para a separação e pré-concentração de antimônio com posterior determinação por GFAAS. Neste estudo, as nanopartículas de maghemita foram escolhidas como fase sólida por apresentarem elevada área superficial com diâmetro médio de partícula de 7,96 nm, baixa toxicidade e elevada capacidade de adsorção de $37,5 \text{ mg g}^{-1}$. Além disso, o método apresentou rápida adsorção/dessorção de antimônio em soluções aquosas (17 min).

Com base nisso, o elevado desempenho analítico dos adsorventes magnéticos, bem como suas vantagens em relação à praticidade metodológica de seu uso, tem impulsionado constantemente o desenvolvimento de novos materiais magnéticos como adsorventes promissores na remoção de poluentes metálicos em diferentes matrizes amostrais.

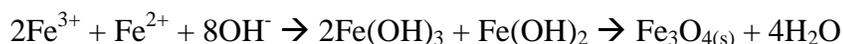
2.3.2 Nanopartículas Magnéticas

As nanopartículas magnéticas (MNPs, do inglês, Magnetic Nanoparticles) são estruturas cristalinas na ordem de 10^{-9} m, formadas por um núcleo rígido com propriedades magnéticas [78]. Suas propriedades físico-químicas favorecem a sua aplicação em estudos de pré-concentração de íons metálicos, pois apresentam alta dispersabilidade, grande área superficial, elevada relação superfície-volume, além de serem reutilizáveis [7]. Dentre as MNPs mais conhecidas, estão as ferritas de Co, Ni e Mg; e FePt, CoPt, FeCo e óxidos de ferro como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [79]. Os materiais de óxidos de ferro são os que mais se destacam por possuírem maior cinética e capacidade de extração devido ao seu pequeno tamanho de partícula, elevada área superficial, inércia química, e permitir modificação em sua superfície, o que possibilita diversas aplicações em análises biológicas, ambientais e alimentícias [80]. Além dessas vantagens, os óxidos de ferro são os únicos permitidos em aplicações industriais, medicinais e ambientais pela *U.S Food and Drug Administration* (F.D.A) por apresentarem biocompatibilidade com materiais orgânicos, possibilitando múltiplas rotas de síntese de funcionalização química [81].

Dentre as três formas de óxido de ferro, a magnetita (Fe_3O_4) é a mais utilizada em extração magnética, pois possui síntese relativamente simples com produtos de tamanho monodispersos, além de elevado momento magnético e propriedades superparamagnéticas. Cabe salientar que as partículas superparamagnéticas são partículas que não apresentam

magnetismo residual após remoção do campo magnético e por isso, demonstram desempenho promissor em estudos de separação/extração de íons metálicos [81].

Em relação à síntese das MNPs de óxido de ferro, diferentes abordagens podem ser utilizadas como, co-precipitação, síntese hidrotérmica e solvotérmica, sol-gel, decomposição térmica, microemulsão, e síntese sonoquímica [64]. Entretanto, o método mais utilizado é a síntese por co-precipitação devido à sua simplicidade e eficiência na obtenção de grande escala de partículas magnéticas [82,83]. Este método foi reportado pela primeira vez, 1852, por Lefort e baseia-se na síntese em fase líquida pelo mecanismo La Mer, onde a quantidade de um componente da mistura reacional é utilizado em uma concentração muito maior do que seu ponto de saturação, assim, ocorre a nucleação e o crescimento das partículas do produto, gerando uma fase monodispersa [84]. Assim, o método consiste na co-precipitação de íons Fe(II) e íons Fe(III) na proporção molar 1:2 em meio alcalino [85], resultando em um precipitado escuro de nanopartículas de Fe₃O₄, como mostra a seguinte reação:



O meio reacional deve ser mantido sob atmosfera inerte, pois as MNPs de Fe₃O₄ podem ser facilmente oxidadas para Fe₂O₃ na presença de oxigênio (O₂). Cabe ainda salientar que fatores como: velocidade de agitação, concentração da base empregada e a temperatura da reação, auxiliam no controle do tamanho e da estrutura das MNPs e devem ser controlados durante a síntese [64]. Uma característica do método da co-precipitação é a obtenção de partículas com baixa cristalinidade e ampla faixa de distribuição de tamanho. Além disso, o uso de elevado valor de pH na mistura reacional pode auxiliar na obtenção de MNPs uniformes e monodispersas [86].

No entanto, as MNPs são partículas instáveis, facilmente oxidáveis e com forte tendência a formação de aglomerados e para evitar que isso ocorra, o uso de recobrimentos torna-se necessário e tem sido expressivo nos últimos anos [7]. Os recobrimentos são como uma casca protetora para as MNPs e podem ser realizados a partir de materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos. Os revestimentos inorgânicos são os mais utilizados, feitos em sua maioria com sílica, materiais a base de carbono e óxidos, enquanto os revestimentos

orgânicos incluem principalmente surfactantes e polímeros [7]. Assim, muitos trabalhos têm sido reportados nos últimos anos utilizando nanopartículas de magnetita revestida com diferentes tipos de recobrimentos. Bagheri e demais autores [87], em 2012, reportaram o uso de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e modificadas com base Schiff 3-(4-metoxibenzilidenoamino)-2-tioxotiazolodina-4-ona (BS) para análises traços de Pb(II) , Cd(II) e Cu(II) em amostras ambientais e biológicas, utilizando espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Neste estudo, a fase sólida magnética preparada apresentou propriedades vantajosas como fácil separação, elevada estabilidade química e seletividade, atribuídas ao núcleo magnético de Fe_3O_4 , ao recobrimento com sílica e à funcionalização com base schiff, respectivamente. Desta forma, as propriedades magnéticas do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{BS}$ permitem que o mesmo seja recuperado de grandes volumes de soluções aquosas através da aplicação de um campo magnético externo, em contrapartida, o recobrimento com sílica impede a oxidação e agregação das nanopartículas magnéticas, por fim, a funcionalização com base schiff insere átomos de N e S na superfície do nanocompósito, melhorando a capacidade de extração dos íons alvos no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{BS}$. Assim, sob condições ideais, o método apresentou baixos limites de detecção de 0,14, 0,19 e 0,12 mg L^{-1} para os íons Pb(II) , Cd(II) e Cu(II) , respectivamente.

Em 2017, Manoochehri e Naghibzadeh [88] desenvolveram um novo sorvente, utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticos funcionalizado com dipiridilamina para determinação de quantidades vestigiais de Cr(III) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) e Cd(II) em amostras de mostras de folhas de chá preto e água potável empregando FAAS como técnica de determinação. No presente estudo, a combinação das propriedades magnéticas da magnetita aliadas as propriedades físico-químicas dos MWCNT com posterior funcionalização com dipiridilamina, resultaram em um adsorvente com elevada capacidade adsorptiva (184 a 215 mg g^{-1}) e de fácil separação magnética. As condições ideais de extração/pré-concentração, como pH da amostra, quantidade de adsorvente, tempo de extração, tipo de eluente, tempo de eluição, concentração e volume de eluente foram otimizados. Sob condições ótimas de análise, o método demonstrou ser altamente satisfatório, apresentando limite de detecção foi de 0,5, 0,08, 0,7, 0,4 e 0,1 ng mL^{-1} para

íons Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. Além disso, o método foi validado utilizando um material de referência certificado de folhas de maçã.

Ainda em 2017, Xu e co-autores [89] desenvolveram polímeros ionicamente impressos magnéticos utilizando nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ recobertas com polímero ionicamente impresso ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$) para remoção de íons Cd(II) a partir de amostras ambientais e determinação por FAAS. Cabe ressaltar que os IIPs imprimem elevada seletividade ao material devido ao efeito de memória polimérica gerada no material entre o monômero funcional e o íon-metal de interesse, decorrente da geometria e do número de coordenação, carga e tamanho do complexo gerado (monômero-template). Sendo assim, a escolha do monômero funcional é primordial no desempenho dos IIPs, uma vez que este estabelece ligações efetivas entre o íon molde e as cavidades seletivas impressas [90]. Nesse trabalho, as nanopartículas de magnetita foram recobertas com sílica utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) para formar $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e o polímero foi sintetizado via impressão de superfície, utilizando ácido metacrílico e acrilamida como monômeros funcionais. Esse trabalho demonstrou uma combinação bem-sucedida de IIP com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com desempenho superior aos polímeros impressos sintetizados na ausência de nanopartículas magnéticas, uma vez que capacidade máxima de adsorção de $46,8 \text{ mg g}^{-1}$ e limite de detecção de $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, foram alcançados. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$ também foi utilizado com sucesso para a extração seletiva de níveis traços de íons Cd(II) em amostras de arroz, rendendo recuperações entre 80 e 103%.

No ano seguinte, Yamini e colaboradores [91] desenvolveram um método simples e rápido utilizando magnetita recoberta com catecol polimerizado em volta da mesma nanopartícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{catecol}$) como sorvente para extração em fase sólida magnética de íons Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Cr(II) e Mn(II) em amostras de água e frutas e determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente e injeção em fluxo (FI-ICP-OES). Neste trabalho, o catecol foi escolhido como recobrimento das nanopartículas magnéticas por apresentar forte capacidade de formar quelatos com íons metálicos, melhorando a seletividade do material. Assim, sob condições otimizadas o método proposto apresentou baixos limites de detecção entre $0,2 - 0,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ com aplicação do método em amostras de água de torneira, água de poço, água mineral, melância, maçã, kiwi e romã com recuperações satisfatórias entre 90 e 101%.

Mais recentemente, em 2019, Filik e colaboradores [92] desenvolveram um método simples e rápido utilizando magnetita funcionalizada com dextran ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SDX}$) como adsorvente para extração em fase sólida magnética de íons cromo e determinação por voltametria de varredura linear utilizando eletrodo impresso de carbono modificado com nanopartículas de ouro. O dextran é um polissacarídeo contendo átomos de oxigênio que realizam ligações com íons metálicos. Dessa maneira, dextran foi utilizado pela primeira vez para modificação da superfície de nanopartículas de magnetita. Assim, o método desenvolvido apresenta como vantagens a facilidade da separação magnética e a análise seletiva de íons cromo, permitindo a especiação das espécies de Cr(III) e Cr(VI). Desta maneira, o método foi aplicado com sucesso para especiação e determinação de Cr(VI) e Cr(III) em amostras de água, chá e café usando o método de adição padrão. A aplicabilidade do método foi confirmada pelos bons valores de recuperação (92% e 102%).

Diante o exposto, pode-se observar uma extensa variedade de materiais magnéticos recentemente desenvolvidos, com bom desempenho analítico frente às figuras de mérito obtidas, à utilização em diferentes abordagens de preparo de amostra e às técnicas de determinação. Entretanto, o tipo de recobrimento a ser utilizado depende da natureza da interação do adsorvente com o analito e da complexidade das amostras analisadas. Sendo assim, um estudo comparativo do tipo de recobrimento a ser utilizado em adsorventes magnéticos para espécies metálicas em matrizes complexas é uma perspectiva futura para o desenvolvimento de estudos nessa área.

2.3.3 Recobrimentos à base de sílica

O dióxido de silício (SiO_2), comumente chamado de sílica é um polímero inorgânico formado por unidades tetraédricas de SiO_4 , ligadas por ligações de Si-O-Si (grupo siloxano) e grupos Si-OH (grupo silanol) em sua superfície, não apresentando cristalinidade em sua estrutura [93]. Este tipo de recobrimento tem sido muito utilizado na formação de uma casca protetora (core-shell) de núcleos magnéticos, uma vez que a sílica apresenta propriedades interessantes como boa estabilidade térmica, elevada área superficial, uniformidade no tamanho dos poros, inércia química e custo relativamente baixo [29,30]. Além disso, os recobrimentos de sílica minimizam a atração magnética

dipolar entre as nanopartículas magnéticas, diminuindo seu potencial de agregação, aumentando significativamente a estabilidade química e mecânica do material [94].

A formação do recobrimento de sílica é comumente realizada pelo método de Stober, desenvolvido por Werner Stober em 1968 [95], a qual ocorre por um processo sol-gel com reações de hidrólise e condensação utilizando-se um reagente com grupo silano, na maioria das vezes o tetraetilortosilicato (TEOS), em meio básico, sob atmosfera inerte. Apesar das vantagens citadas, os revestimentos à base de sílica apresentam desvantagens significativas com relação à instabilidade em condições extremamente ácidas ou básicas ($2,0 < \text{pH} < 8,0$), uma vez que ocorre a hidrólise dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície do material de sílica, ocasionando a dissolução e degradação de sua estrutura [33,96]. Com o intuito de superar essa desvantagem, realiza-se a funcionalização da superfície de sílica com outros grupos químicos, o que amplia as possibilidades de modificação da superfície magnética, promovendo maior estabilidade e seletividade do material adsorvente em relação ao íon-alvo de interesse [7]. Mediante o exposto, muitos trabalhos têm sido reportados utilizando nanopartículas de magnetita recobertas com sílica e funcionalizadas com diferentes agentes modificadores.

Em 2015, Tadjarodi e demais autores [97] reportaram a síntese de nanopartículas com núcleo de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ funcionalizadas com isotiocianato de fenila e sua aplicação como adsorvente para o desenvolvimento de um método para determinação de íons Cd(II) e Pb(II) em amostras de peixes, sedimentos, solo e amostras de água. Neste trabalho o recobrimento das nanopartículas magnéticas com sílica foi realizado com o objetivo de melhorar a estabilidade química da magnetita e também impedir sua agregação, além disso, o revestimento de sílica apresenta grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície, os quais podem se ligar à agentes de acoplamento silano e assim ampliar as possibilidades de funcionalização do material. Outra importante propriedade do recobrimento de sílica para este material foi seu bom comportamento hidrofílico, permitindo satisfatória utilização em matrizes aquosas. Assim, a funcionalização do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ com o ligante isotiocianato de fenila foi escolhida levando-se em consideração a teoria de Pearson para ácido e bases duros e moles, onde ácidos macios, como os metais pesados em estudo, reagem mais rapidamente e formam ligações mais fortes com ligantes contendo átomos de N e S. Sob condições otimizadas, os íons foram quantificados utilizando FAAS e resultados

satisfatórios foram obtidos a partir de limites de detecção iguais a 0,05 e 0,9 ng/mL para os íons Cd(II) e Pb(II), respectivamente e elevada capacidade adsorptiva (179 g g^{-1} para Cd(II) e 156 g g^{-1} para Pb(II)).

Em 2018, Azizi e demais autores [98] reportaram o uso de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 revestidas com sílica e modificadas N, N'-bis(acetil acetona)etilenodiimina ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDN}$) para análises traços de Cu(II) em amostras de água e cereais, utilizando espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Neste estudo, o recobrimento das nanopartículas magnéticas com sílica foi utilizado por apresentar vantagens como estabilidade em meio ácido, baixo custo e fácil modificação de sua superfície com o ligante N, N'-bis(acetil acetona)etilenodiimina por meio dos grupos Si-OH. Além disso, a seletividade do adsorvente para íons Cu(II) foi constatada a partir do estudo de íons interferentes, obtendo-se uma variação menor que 5% na recuperação do analito. Assim, sob condições otimizadas, o método proposto apresentou baixo limite de detecção ($1,5 \text{ ng mL}^{-1}$) e satisfatório fator de pré-concentração (13 vezes).

Em 2018, Zhao e demais autores [99] descreveram a síntese e a aplicação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro recobertas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e funcionalizadas com Base Schiff (BS) para pré-concentração de íons Cd(II) e Pb(II) em amostras de soluções aquosas. A escolha da Base Schiff, sintetizada pelo monômero funcional 3-aminopropiltrióxissilano e o aldeído salicilaldeído, se deu pelo fato que a mesma é um ligante seletivo o qual possui em sua estrutura átomos de N e O, com forte tendência em complexar com íons Pb(II) e Cd(II), aumentando a capacidade adsorptiva do material quando comparado com o adsorvente não modificado ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Além disso, a comparação do desempenho do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{BS}$ em relação a outro adsorvente semelhante relatado na literatura ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BS}$) [100], demonstrou que o adsorvente sem recobrimento com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BS}$) apresentou instabilidade em meio aquoso com quebra da estrutura pelo rompimento da ligação entre a magnetita (Fe_3O_4) e a Base Schiff (BS), comprovando-se que o recobrimento com sílica melhora as propriedades químicas do material, pois aumenta a estabilidade em meio aquoso, além de evitar a ocorrência de oxidação e agregação da magnetita, melhorando a estabilidade do adsorvente.

Em 2019, Huang e demais autores [101] descreveram a síntese e aplicação de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e modificadas com

aliltioureia (AT) copolimerizada com dimetacrilato de etileno (ED) para determinação de íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostras de água e feijão por GFAAS. A aliltioureia foi utilizada como monômero funcional por apresentar abundância em átomos de N e S, os quais possuem afinidade para íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II), melhorando a capacidade de adsorção do material por meio de interação de quelação. Sob condições otimizadas, resultados satisfatórios foram obtidos a partir de limites de detecção entre 3,3–7,2 ng L⁻¹ para amostras de água e de 1,1–1,5 µg kg⁻¹ para as amostras de feijões. Além disso, é importante relatar que o material adsorvente pôde ser reutilizado 30 vezes sem perda de eficiência.

Mediante o exposto, é evidente que as nanopartículas de magnetita recobertas com sílica podem ser facilmente sintetizadas e funcionalizadas, além de serem de fácil regeneração e reutilização. No entanto, a comunidade científica continua em busca de novos adsorventes promissores para extração de poluentes metálicos em diferentes matrizes. Diante disso os nanotubos de carbono magnéticos também apresentam propriedades vantajosas como fase extratora em estudos de pré-concentração de íons metálicos.

2.3.4 Recobrimentos à base de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos em 1985, como consequência da síntese de fulerenos [102]. Os NTCs são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono ligados em um arranjo hexagonal por meio de hibridizações sp², apresentando uma ou mais camadas cilíndricas. A partir do número de camadas cilíndricas, os NTCs podem ser classificados em: nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT, do inglês *single wall carbon nanotubes*) e nanotubos de carbono multicamadas (MWCNT, do inglês *multi wall carbon nanotubes*) (Figura 3), e apresentam diâmetros ente 1 – 10 nm para SWCNT e de 5 – 200 nm para os MWCNT [37]. Os MWCNTs foram sintetizados pela primeira vez em 1991 por Iijima [36], a síntese foi realizada por arco-descarga utilizando eletrodos de grafite até a formação de um depósito negro sobre o eletrodo negativo (cátodo). Posteriormente, em 1993, Iijima e Ichihashi [103] e Bethune [104] descobriram os SWCNTs, os pesquisadores constataram que ambas formas dos NTCs poderiam ser sintetizadas pela técnica de arco-descarga, apenas controlando as condições de síntese.

Desde então, os nanotubos de carbono têm atraído considerável atenção da comunidade científica por apresentarem propriedades químicas e físicas excelentes como elevada área superficial, elevada condutividade térmica, resistência mecânica, além de serem hidrofóbicos, podendo ser utilizado com fase extratora em diversos estudos [37].

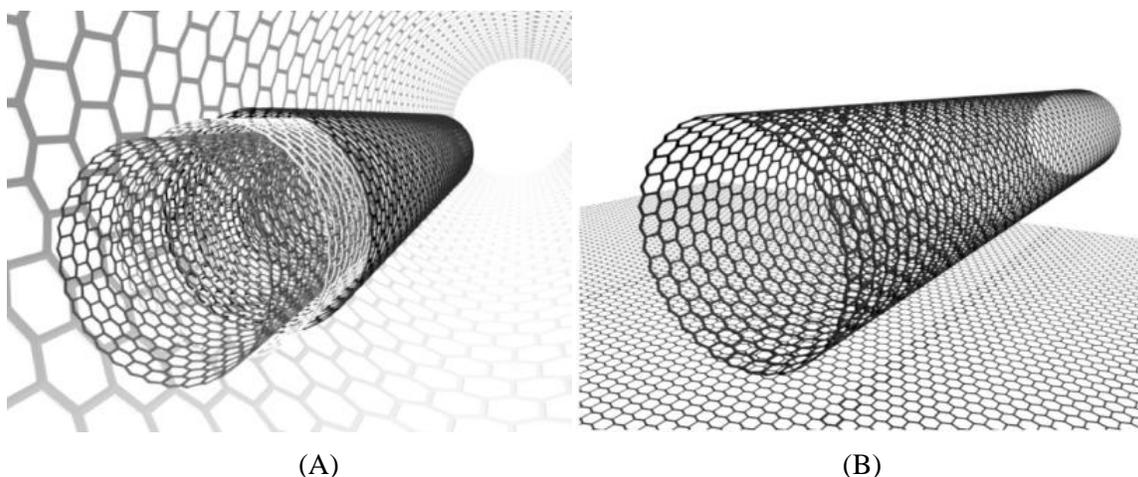


Figura 3 – Representação das estruturas de a) MWCNT e b) SWCNT. Adaptado da ref. [105].

Apesar das excelentes propriedades apresentadas pelas duas formas de nanotubos de carbono, os MWCNTs são preferencialmente utilizados nos estudo de extração em fase sólida, visto que sua síntese exige menor controle das condições experimentais, permitindo a formação de multicamadas, além de apresentar maior condutividade térmica e menor custo [106]. Ainda assim, os nanotubos de carbono apresentam dificuldade de separação em meios dispersos. Uma alternativa para superar essa desvantagem é a inserção de nanopartículas magnéticas aos nanotubos de carbono formando nanotubos de carbono magnéticos (MNTCs), os quais podem ser facilmente separados de grandes volumes de amostra através da aplicação de um campo magnético externo [107]. Além disso, sua limitada capacidade adsortiva por espécies metálicas, decorrente de sua superfície apolar e baixa dispersabilidade na grande maioria dos solventes, também tem sido uma desvantagem marcante dos NTCs [107]. No entanto, os métodos de oxidação dos NTCs empregando ácidos minerais concentrados ou uma mistura deles, tem sido utilizado como forma de superar essa limitação, uma vez que esses métodos inserem grupos funcionais do tipo OH, C=O e COOH em suas superfícies, aumentando significativamente sua dispersabilidade e solubilidade em meio aquoso, bem como sua capacidade adsortiva frente a íons metálicos [37]. Mediante o exposto, os nanotubos de carbono magnéticos tem sido uma proposta

assertiva como um tipo de recobrimento de nanopartículas magnéticas para adsorventes em estudos de pré-concentração por MSPE nos últimos anos.

Em 2019, El-Sheikh e demais autores [108] reportaram o uso de nanocompósitos de óxido de ferro (Fe_3O_4) e de nanotubos de carbono magnéticos (MNTC), ambos modificados com ácido cítrico (cit), ácido aspártico (asp) e ácido ascórbico (asc) para extração de íons Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso e subsequente determinação por FAAS. A comparação do desempenho analítico dos nanocompósitos Fe_3O_4 e MNTC para extração dos íons-alvo, demonstrou que o adsorvente MNTC aumentou em 20 e 55% as taxas de recuperação de Cd(II) e Pb(II) , respectivamente. Além disso, a modificação dos nanocompósitos de MNTC com ácido cítrico e aspártico (MNTC-cit e MNTC-asp) apresentou eficiência no método de determinação simultânea dos íons metálicos de interesse, alcançando recuperações completas ($\approx 100\%$). Por outro lado, os adsorventes de Fe_3O_4 modificados (Fe_3O_4 -cit, Fe_3O_4 -asp e Fe_3O_4 -asc) não puderam ser utilizados para MSPE simultânea dos íons-alvo, pois não apresentaram aumento nas taxas de recuperação de íons Pb(II) . De acordo com o exposto, constatou-se que o suporte de NTCs no adsorvente MNTC contribuiu para um aumento da sensibilidade do método de extração devido à elevada área de superfície, maior quantidade de grupos funcionais e, conseqüentemente, maior modificação dos sítios ativos.

No mesmo ano, Gugushe e colaboradores [109] reportaram a utilização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticos modificados com zeólita (MWCNT- Fe_3O_4 @Zeo) na extração e determinação de íons de chumbo e tálio em amostras de águas utilizando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Neste estudo, os nanotubos de carbono magnéticos foram então modificados com zeólita a fim de melhorar a eficiência de adsorção do material, uma vez que a mesma possui sítios de ligação carregados negativamente capazes de se ligar a cátions metálicos. O adsorvente MWCNT- Fe_3O_4 @Zeo também apresentou elevada área superficial ($286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) atribuída à estrutura dos MWCNTs, além de fácil separação da amostra devido ao núcleo magnético de óxido de ferro. Dessa forma, o método de MSPE apresentou resultados satisfatórios com elevado fator de pré-concentração e baixos limites de detecção e de quantificação para Pb e Tl variando entre 90 a 100, $0,28 - 0,23 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,93 - 0,77 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o adsorvente pode ser reutilizado por até 11 ciclos de adsorção/dessorção sem perda de eficiência adsorviva.

Em 2020, Dehghani e demais autores [110] descreveram a síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticos modificados com politiofeno (MMWCNT@PT) para extração/pré-concentração de íons Pb(II) e Cd(II) em amostras de água e alimentos com determinação por FAAS. A presença de muitos átomos de enxofre provenientes do modificador politiofeno e a elevada área superficial dos nanotubos de carbono magnéticos tornam o adsorvente MMWCNT@PT ideal para uma extração eficiente e seletiva de íons cádmio e chumbo, uma vez que elevado fator de pré-concentração (200 vezes) e elevada capacidade adsortiva, 117,0 e 73,6 mg g⁻¹ para Pb(II) e Cd(II), respectivamente, puderam ser obtidas em curto tempo de extração (7 min).

Em 2021, Alegre e colaboradores [111] utilizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticos (MWNCT-Fe₃O₄) funcionalizados com 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) como um eficiente adsorvente sólido na MSPE para pré-concentração de íons Cr(VI) em amostras de água com determinação por FAAS. No presente estudo, a modificação na superfície de MWNCT-Fe₃O₄ com o APTMS foi realizada com a finalidade de melhorar a seletividade e a sensibilidade da técnica, pois quando não modificados, sua capacidade adsortiva em estudos envolvendo MSPE são limitados. Dessa forma, o APTMS foi escolhido por possuir grupos amino em sua estrutura, o que proporciona um aumento considerável na capacidade adsortiva e seletividade do material. Sendo assim e sob condições ótimas experimentais, o método apresentou capacidade de adsorção de 13,37 mg g⁻¹ e limite de detecção (LD) de 3,18 ug L⁻¹. Os estudos também mostraram que o adsorvente MWNCT-Fe₃O₄@APTMS apresentou estabilidade química e física, uma vez que o mesmo foi reutilizado por cinco ciclos de adsorção/dessorção sem perda acentuada do sinal analítico, com boa seletividade para íons Cr(VI) mesmo na presença de íons interferentes.

2.3.5 Agentes modificadores

Apesar das vantagens que os recobrimentos com sílica (Fe₃O₄@SiO₂) e nanotubos de carbono (MWCNT-Fe₃O₄) de núcleos magnéticos de magnetita imprimem no material, não fazem destes adsorventes materiais seletivos à ions metálicos. Para superar essa limitação, agentes modificadores, capazes de formar ligações covalentes com as superfícies dos nanocompósitos, bem como formar complexos com os íons metálicos, tem sido

extensamente empregados no processo de modificação de superfície de adsorventes, resultando em materiais mais seletivos [37]. A seletividade dos agentes modificadores para com os íons metálicos depende da natureza do grupo funcional presente em sua estrutura. De acordo com a teoria de Pearson, os cátions inorgânicos podem ser divididos em três grupos: cátions "duros", cátions "macios ou moles" e cátions de "fronteira". O grupo dos cátions duros é composto pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos, os quais interagem com os ligantes preferencialmente por ligações eletrostáticas devido ao aumento da entropia, causado pela mudança na orientação das moléculas de água de hidratação. Já os cátions como: Cd(II) e Hg(II) pertencentes ao grupo dos cátions moles ou macios, tendem a realizar ligações covalentes com a maioria dos ligantes, sendo estes ligantes intermediários contendo átomos de nitrogênio e ligantes macios, tais como os ligantes que possuem enxofre. Por fim, os cátions de fronteira, são cátions como: Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Mn(II), que tendem a realizar ligações eletrostáticas e covalentes tanto com ligantes macios quanto com ligantes intermediários [40,112].

Com base nisso, a modificação/funcionalização da superfície de núcleos magnéticos recobertos por sílica e/ou nanotubos de carbono desempenham um papel crucial na eficiência desses materiais em futuras aplicações, uma vez que o processo de funcionalização permite projetar nanocompósitos magnéticos com função específicas e/ou seletividade. Assim, os recobrimentos de sílica e nanotubos de carbono foram funcionalizados com 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (3-APTS) e 2-aminobenzotiazol (2-ABT), devido à presença dos grupos amino (N-H e NH₂) e tiazol (C₃H₃NS), respectivamente, conferindo-lhes estabilidade mecânica, química e seletividade.

2.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS)

Em busca de soluções para aumentar a sensibilidade da técnica de espectrometria de absorção atômica foram desenvolvidos novos métodos de introdução de amostra com o intuito de melhorar o processo de nebulização. Em 1962 Robinson [113] desenvolveu um método de introdução de amostra utilizando um tubo de quartzo aquecido sob a chama de um queimador para atomização em chama. Os átomos provenientes da chama são aprisionados dentro do tubo, sendo este aprisionamento o fator responsável pela melhora na

sensibilidade da técnica. Baseado nesse trabalho outras técnicas foram criadas, entre elas destacam-se o gerador de hidretos (HG-AAS) (do inglês, *hydride generation atomic absorption spectrometry*) [114,115], a injeção de amostra em forno aquecido por chama (BI-FF-AAS) (do inglês, *beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry*) e a espectrometria de absorção atômica com forno tubular e aerossol térmico (TS-FF-AAS) (do inglês, *thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*) [116,117].

A BI-FF-AAS e a TS-FF-AAS foram desenvolvidas por Gaspar e Berndt [116,117], em 2000 e as mesmas possuem arranjos experimentais semelhantes. Ambas são compostas de um tubo na chama do espectrômetro de absorção atômica e utilizam-se de spray térmico gerado por bombas peristálticas. Na BI-FF-AAS a amostra é introduzida por um jato à alta velocidade e a longa distância, enquanto na TS-FF-AAS o spray térmico é injetado diretamente no tubo aquecido através de um capilar de cerâmica. De acordo com os autores, essa diferença faz com que a TS-FF-AAS se torne mais sensível que a BI-FF-AAS, pois o aerossol é formado diretamente no forno tubular, evitando perdas no processo de nebulização. Um esquema do arranjo experimental utilizado na TS-FF-AAS é ilustrado na Figura 4.

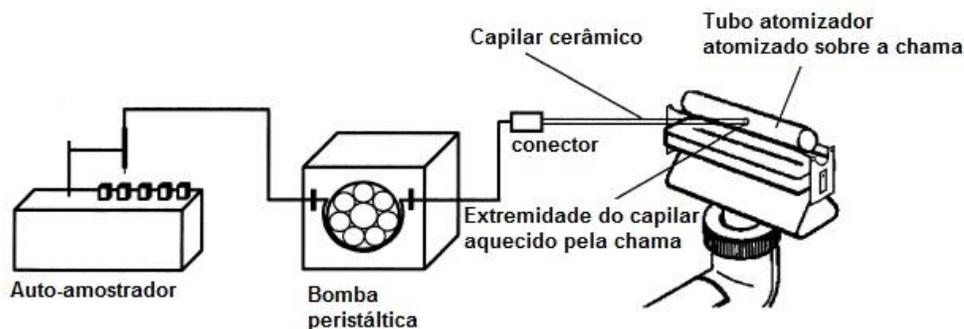


Figura 4 - Esquema do arranjo experimental utilizado na TS-FF-AAS. Adaptado da ref. [117].

Para a técnica de TS-FF-AAS, um tubo metálico é posicionado sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica e a solução contendo o analito é transportada, através de

um capilar cerâmico conectado ao tubo aquecido, até a chama. O capilar é aquecido simultaneamente com o tubo na chama do espectrômetro de absorção atômica. Alcançando a extremidade quente do capilar, o líquido vaporiza-se parcialmente, formando um aerossol. Por fim, este aerossol é vaporizado dentro do tubo, formando uma nuvem atômica em seu interior, a qual posteriormente absorverá radiação [117]. Dessa forma, a TS-FF-AAS possui maior desempenho na quantificação de espécies metálicas com baixa volatilidade, como é o caso do cádmio, devido à menor temperatura no tubo em comparação à chama [118].

Dito isso, a TS-FF-AAS vem sendo muito utilizada na determinação de espécies metálicas com baixa volatilidade em diferentes matrizes amostrais. Em 2008, Lemos e colaboradores [119] propuseram um sistema de pré-concentração on-line para determinação de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) em amostras biológicas usando absorção atômica com forno tubular e aerossol térmico (TS-FF-AAS). O material sorvente utilizado foi Amberlite XAD-4 funcionalizada com ácido 3,4-dihidroxibenzoico (XAD4-DHB), posteriormente inserida em uma mini-coluna para sorção dos íons metálicos em estudo, com eluição diretamente na chama pelo sistema TS-FF-AAS. Diante dos resultados apresentados, o método demonstrou que a utilização de um sistema de pré-concentração on-line utilizando extração em fase com sorvente XAD4-DHB acoplados à um sistema TS-FF-AAS permitiu a obtenção de limites de detecção menores (28, 100 e 77 ng L⁻¹ para íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), respectivamente) do que os obtidos por GFAAS. Já em 2012, Miranda e colaboradores [120] propuseram um estudo para determinar o teor de cádmio em amostras de cigarros brasileiros e paraguaios. Neste estudo, as concentrações de Cd(II) nas amostras de fumaça dos cigarros foram analisadas por TS-FF-AAS, uma vez que a técnica tradicional por FAAS apresenta baixa sensibilidade (na ordem de mg L⁻¹), enquanto a TS-FF-AAS permite a obtenção de limites de detecção na ordem de µg L⁻¹. Sendo assim, os resultados obtidos por TS-FF-AAS foram comparados com os resultados verificados por GFAAS e analisados estatisticamente pelo test-t de Student, onde diferenças significativas não foram constatadas entre as duas técnicas, comprovando a eficácia da técnica de TS-FF-AAS na determinação de quantidades traços de cádmio em matrizes complexas como a do cigarro, 187 a 281 ng de Cd/cigarro brasileiro e de 176 a 271 ng de Cd/cigarro paraguaio, com menor custo de operação e menor tempo de análise.

Mais recentemente, em 2019, Yang e co-autores [121] desenvolveram um novo método utilizando nano-TiO₂ como sorvente para extração de íons cádmio em amostras de água e determinação por TS-FF-AAS combinada com extração em fase sólida dispersiva (d-SPE). Desta maneira, sob condições otimizadas, o método utilizando TS-FF-AAS aumentou em 562 vezes o desempenho analítico do FAAS, obtendo-se um limite de detecção de 0,04 µg L⁻¹, enquanto o limite de detecção obtido por FAAS foi de 22,5 µg L⁻¹. No ano seguinte, Hu e demais autores [122] apresentaram um estudo semelhante ao relatado por Yang e colaboradores [121] utilizando nano-TiO₂ como sorvente e determinação por TS-FF-AAS combinada com extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), porém para determinação de bismuto em amostras de água ambientais. Sob condições otimizadas, o método apresentou elevada sensibilidade, rendendo limite de detecção de 0,34 µg L⁻¹, enquanto o limite de detecção obtido pelo FAAS foi 700 vezes maior (38 µg L⁻¹). Diante do exposto, pode-se constatar que além da eficácia da d-SPE como preparo de amostra aliado ao desempenho adsorptivo da fase sólida proposta (nano-TiO₂), a técnica TS-FF-AAS possibilitou a determinação de níveis traços de bismuto de forma simples, eficiente e de baixo custo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica e nanopartículas de magnetita suportadas em nanotubos de carbono funcionalizadas com 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano e 2-aminobenzotiazol, e posterior aplicação desses adsorventes na extração/pré-concentração de íons de Cd(II) em diferentes matrizes amostrais com determinação por TS-FF-AAS.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais adsorventes por meio de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e análise textural (área

superficial, volume e diâmetro de poros) por meio de isotermas de adsorção-dessorção obtidas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

- Avaliar os fatores que influenciam na extração em fase sólida magnética, empregando análise multivariada, como planejamento fatorial completo 2⁴;
- Determinar os parâmetros analíticos, tais como: fator de pré-concentração, fator de enriquecimento, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão do método proposto para pré-concentração de íons de Cd(II);
- Avaliar o efeito da funcionalização, bem como o tipo de recobrimento e suporte utilizado nas nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄, na extração/pré-concentração de íons Cd(II), empregando a TS-FF-AAS como técnica de determinação;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção dos nanocompósitos frente a íons Cd(II), em modo batelada, por meio de estudos cinéticos e de isotermas de adsorção.
- Avaliar a aplicabilidade do método proposto em amostras de água e de alimentos e validar o método empregando a Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) como técnica de referência.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados em todas as etapas experimentais foram de grau analítico e todas as soluções foram devidamente preparadas com água ultrapura (resistividade ≥ 18 M Ω cm – 25°C) obtida através do sistema de purificação Osmoze Reversa OS10LXE (Gehaka, São Paulo-SP, Brasil). De forma a evitar possíveis contaminações, as vidrarias utilizadas foram mantidas em solução de HNO₃ a 10,0% (v/v) durante 24 horas e posteriormente lavadas com água ultrapura antes do uso. Para a síntese dos adsorventes magnéticos, os seguintes reagentes foram utilizados: Cloreto de Ferro (III) Anidro [97,0% (m/m), Proquimios, Rio de Janeiro, RJ, Brasil], Sulfato de ferro (II) Heptahidratado [99,0% (m/m), Neon, Suzano, SP, Brasil], Hidróxido de Amônio [25,0-32,0% (m/v), Proquimios, Rio de Janeiro, RJ, Brasil], Álcool etílico [99,5% (m/v), Sigma-Aldrich, EUA], Dimetilsulfóxido [99,9% (m/v), Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil], Tolueno [99,7% (m/v), Sigma-Aldrich, França], Nanotubos de carbono de paredes múltiplas [98,0%, Sigma-Aldrich, base de carbono, O.D. \times L 6–13 nm \times 2.5–20 μ m], 3-viniltrietóxisilano [97,0%

(m/v), Sigma-Aldrich, Alemanha], 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano [80,0% (m/v), Sigma-Aldrich, EUA] e 2-aminobenzotiazol [97,0% (m/m), Sigma-Aldrich, EUA]. As soluções de trabalho de Cd(II) foram preparadas, diariamente, a partir de diluições apropriadas da solução estoque de Cd(II) [1000 mg L⁻¹, Specsol, NIST - EUA], tendo seu pH ajustado utilizando soluções de Ácido Nítrico [65,0% (m/v), Synth, Diadema, SP, Brasil] e Hidróxido de Sódio [97,0% (m/m), Neon, Suzano, SP, Brasil] e solução tampão de acetato de sódio anidro [99,0% (m/m), Dinâmica, Indaiatuba, SP, Brasil] e Ácido Acético Glacial [97,0% (m/v), Alphatec, São José dos Pinhais, PR, Brasil]. Soluções de ácido nítrico, utilizadas como eluente, foram preparadas pela diluição de ácido nítrico concentrado [65,0% (m/v), Synth, Diadema, SP, Brasil] com água ultrapura. Para avaliar as interferências catiônicas dos seguintes íons: Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Mg(II) e Ca(II), frente ao método proposto, soluções diluídas a partir de soluções-estoque de 5 mg L⁻¹ preparadas a partir dos seus respectivos sais e de soluções estoque [1000 mg L⁻¹ ± 0,006 mg L⁻¹, Specsol, NIST - EUA] foram utilizadas.

4.2 Instrumentação

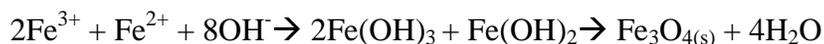
A determinação de Cd(II) foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo AA240FS, Mulgrave-Victoria, Australia) e nebulização térmica em tubo aquecido na chama (TS-FF-AAS), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo e lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação para determinação de cádmio, operando com corrente de 10,0 mA e o comprimento de onda fixo em 228,8 nm. Uma chama composta de acetileno e ar operando em vazões de 2,50 L min⁻¹ e 13,00 L min⁻¹, respectivamente, foi utilizada. No sistema TS-FF-AAS foi utilizado um capilar cerâmico e tubo metálico de super-liga de Ni, posicionado acima do queimador. Para propulsionar todas as amostras e soluções de trabalho, uma bomba peristáltica (Gilson, modelo minipuls 3, Middleton-Wi, USA), equipada com tubos de Tygon (Meinhard, Tube-SOLFSD-40, solvente flex 2-stop pump tubing .0,40" (1,02 mm) i.d. White/White, Golden-CO, USA) foi empregada. O pH das amostras foi medido em um pHmetro digital (Metrohm, modelo 913, Suíça). Um agitador (Biomixer, modelo vórtex QL-901) foi utilizado para auxiliar na pré-concentração de íons Cd(II) a partir das amostras/solução padrão utilizando os adsorventes magnéticos em estudo. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de

TG/DSC (NETZSCH, modelo STA 449F3, Alemanha), operando na faixa de temperatura de 30 – 800 °C e taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte. Um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Jasco, modelo FT-IR-4100 tipo A), operando em modo transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹, foi utilizado para demonstrar os grupos funcionais presentes nos nanocompósitos Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT. As características morfológicas dos nanocompósitos, bem como de seus respectivos precursores, foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (FESEM JEOL JSM-7401F), enquanto as imagens de microscopia de transmissão (MET), foram obtidas em microscópio (JEOL JEM 2100). Espectros de difração de raios-X foram adquiridos por meio de um difratômetro de raios-X (Rigaku, modelo Miniflex®) operando com raios-X incidentes com ângulo 2θ variando entre 5 e 90°, corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. Os parâmetros texturais dos adsorventes, como: área superficial específica (BET), volume total de poros (VTP) e diâmetro médio dos poros (DMP) foram calculados por meio de isotermas de adsorção-dessorção com gás nitrogênio à 77,3 K utilizando um equipamento Quantachrome® Nova version 11.0, acoplado a um analisador automático de gases (Quantachrome).

4.3 Síntese dos materiais adsorventes

4.3.1 Síntese do Fe₃O₄@SiO₂-ABT

As nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) foram sintetizadas com base no procedimento de co-precipitação descrito por Wierucka e Biziuk [123], com pequenas alterações. Inicialmente adicionou-se ao frasco reacional 4,0 g de FeSO₄.7H₂O, 4,9 g de FeCl₃ e 100 mL de água ultrapura. Posteriormente à solubilização dos mesmos, foram adicionados gota a gota na solução, 20 mL de NH₄OH (26–32%, v/v) mantidos em reação inerte por aproximadamente 2 horas a 60°C, sob atmosfera inerte. Percebeu-se a formação de um precipitado negro de Fe₃O₄, de acordo com a seguinte reação:



Em seguida, o material obtido foi lavado inúmeras vezes com água ultrapura e seco em estufa à 50°C por 24 horas.

A magnetita resultante foi submetida ao recobrimento com sílica com intuito de elevar a estabilidade térmica e mecânica do material. Para isso, primeiramente 2,0 g de magnetita foram dispersas em 95,0 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Em seguida, 4,0 mL de 3-viniltrietóxisilano (VTES) foram adicionados a esta mistura e mantidos em reação durante 24 horas, a temperatura ambiente. O material obtido ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) foi lavado diversas vezes com água ultrapura e seco em estufa a 60°C por 24 horas, conforme realizado por Dahaghin e colaboradores [124], com algumas modificações.

O procedimento de funcionalização das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com o ligante 2-ABT foi realizado a partir do método proposto por Tadjarodi e demais autores [97]. A síntese ocorreu em duas etapas, da seguinte forma: Primeiramente, em um balão de fundo redondo foram dispersos 1,0 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ em 50,0 mL de tolueno e adicionados à essa mistura 6,0 mL de 3-APTS, desta forma, a formação do produto de MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ ocorreu sob refluxo a 110°C , em atmosfera inerte e durante 12 horas. Na segunda etapa, em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,0 g de 2-ABT e 1,0 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ dissolvidos em 50 mL de etanol, a mistura reacional foi mantida por 24 horas, em refluxo a 70°C e sob atmosfera inerte. O produto resultante ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$) foi separado e lavado com etanol várias vezes e seco em estufa a 50°C durante 12 horas.

4.3.2 Síntese do MWCNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$

Inicialmente, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram oxidados de acordo com Li e co-autores [125]. Esse procedimento foi realizado para remover impurezas presentes e inserir grupos funcionais do tipo carbonila e hidroxila na superfície dos nanotubos de carbono. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,0 g de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e 140,0 mL de HNO_3 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação durante 2 horas a 60°C . Após o término da reação, o material foi lavado com água ultrapura diversas vezes até alcançar pH próximo a neutralidade e seco em estufa a 80°C durante 12 horas.

A magnetização dos MWCNTs oxidados (MWCNT- Fe_3O_4) foi realizada de acordo com o procedimento relatado por Hekmatara e colaboradores [126]. Inicialmente, em um

béquer contendo 75,0 mL de água ultrapura foram adicionados 1,0 g de MWCNT-o, os quais foram dispersos durante 30 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, a suspensão de MWCNT-o dispersa em água ultrapura foi transferida para um balão de fundo redondo e adicionados 2,98 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,53 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvidos em 75 mL de água ultrapura. Posteriormente, 20,0 mL de uma solução de NH_4OH 8,0 mol L^{-1} foram gotejados lentamente sob agitação à essa solução e mantidos em reação sob atmosfera inerte de N_2 durante 4 horas e a 70 °C. O material resultante foi separado da solução utilizando um campo magnético externo e lavado diversas vezes com água ultrapura e por último com etanol e seco em estufa a 50°C por 24 horas.

O procedimento de funcionalização das nanopartículas de $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$ foi realizado seguindo o mesmo procedimento do item 4.3.1. Inicialmente, em um balão de fundo redondo foram suspensos 1,0 g de $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$ em 50,0 mL de tolueno e, em seguida, 6,0 mL de 3-APTS foram adicionados à mistura, a formação do produto de $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@APTS}$ ocorreu sob refluxo a 110°C, em atmosfera inerte e durante 12 horas. Em seguida, em um balão de fundo redondo foram adicionados 1,0 g do ligante 2-ABT e 1,0 g de $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@APTS}$ dissolvidos em 50,0 mL de etanol, a mistura foi mantida em reação por 24 horas, sob refluxo, a 70°C, em atmosfera inerte. O produto resultante ($\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@ABT}$) foi separado e lavado com etanol diversas vezes e seco em estufa a 50°C durante 12 horas.

4.3 Procedimento de extração em fase sólida magnética (MSPE)

Para pré-concentração de íons cádmio utilizando a MSPE como preparo de amostra, 10 mL de solução padrão contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons de Cd(II) em tampão acetato 0,01 mol L^{-1} pH 7,0, foram adicionados em um frasco de polietileno de 50 mL com tampa, contendo 20 mg de adsorvente magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-ABT}$ e submetidos a agitação em vórtex por 4 minutos. Após essa etapa, as nanopartículas foram separadas da solução mediante a utilização de um ímã externo e posteriormente eluídas com 250 μL de solução de HNO_3 1,5 mol L^{-1} , sob agitação em vórtex por 2 min. Em seguida, as nanopartículas foram novamente separadas da solução mediante presença de um campo magnético e o eluído foi subsequentemente analisado em TS-FF-AAS. O procedimento foi realizado de maneira semelhante para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@ABT}$, diferenciando-se apenas pela

utilização de solução com pH ajustado para 6,0, utilizando soluções de HNO_3 e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para o preparo da solução de trabalho de íons Cd(II) e pela utilização de um maior tempo de eluição (8 min). Com o intuito de se obter as melhores condições experimentais para a pré-concentração de íons de Cd(II) nos nanocompósitos magnéticos, os parâmetros como pH, massa de adsorvente, tipo de eluente, tempo de pré-concentração e de eluição foram otimizados.

4.4 Estudo de pH

O estudo de pH foi realizado de forma univariada, para valores de pH na faixa de 2,0 – 9,0. Para isso, 10 mL de solução padrão contendo $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Cd(II) , foram adicionados em frascos de polietileno de 50 mL contendo 20 mg do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ ou $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e submetidos a agitação em vórtex durante 4 min. Com auxílio de um ímã, as nanopartículas magnéticas dos nanocompósitos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ ou $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$) foram separadas da solução e posteriormente eluídas com 250 μL de solução de HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação em vórtex por 2 min e 8 min, respectivamente. Em seguida e após a separação magnética das nanopartículas da solução, a solução eluída foi analisada por TS-FF-AAS.

4.5 Otimização da pré-concentração de íons Cd(II) empregando análise multivariada

Para otimização dos fatores que desempenham um importante papel na extração em fase sólida magnética, um planejamento fatorial completo 2^4 , compreendendo 16 experimentos, foi realizado em duplicata e de forma aleatória, como forma de eliminar os possíveis erros sistemáticos. Os fatores estudados, bem como os níveis para cada fator podem ser vistos na Tabela 2. Os dados experimentais foram analisados no software STATISTICA e o valor de absorvância foi usado como resposta analítica. A avaliação da significância dos efeitos principais, bem como de suas interações, foi realizada por meio do diagrama de Pareto, em um intervalo de confiança de 95% [127-129].

Tabela 2 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial completo 2⁴.

Fatores	(-)	(+)
Massa (mg)	20	40
Tipo de eluente (1,5 mol L ⁻¹)	HNO₃	HCl
Tempo de pré-concentração (min)	4	10
Tempo de eluição (min)	2	8

4.6 Estudo cinético

Os estudos cinéticos de adsorção expressam a taxa de transferência do adsorvato para as partículas do adsorvente em relação ao tempo. A partir desse estudo é possível avaliar o desempenho de um adsorvente e obter informações sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, tais como fenômenos de transportes de massa e reações químicas [130, 131]. Dito isso, um estudo cinético foi realizado a fim de se obter uma descrição da taxa de adsorção de íons Cd(II) nos adsorventes Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT, e assim, determinar a etapa limitante da velocidade nos mecanismos de transporte de íons Cd(II) até os sítios ativos das nanopartículas. Sob condições otimizadas de pH, o estudo cinético foi realizado em batelada, utilizando 20 mg de adsorvente e 10 mL de solução de íons Cd(II), de concentração igual a 100 µg L⁻¹. Esta solução foi agitada em diferentes intervalos de tempo (0,5 – 35 minutos) em uma mesa agitadora à 130 rpm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e à temperatura ambiente. A quantidade de íons Cd(II) adsorvido nos materiais adsorventes foi determinada no TS-FF-AAS e calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V(L)}{m (g)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde C₀ é a concentração inicial (µg L⁻¹) de Cd(II), C_e é a concentração (µg L⁻¹) dos íons no equilíbrio, V é o volume (L) de solução utilizado e m a massa de adsorvente em gramas (g). Os dados cinéticos obtidos foram aplicados nos seguintes modelos: Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.

4.7.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem assume que não ocorre compartilhamento ou troca de elétrons entre o íon metálico e o adsorvente, descrevendo assim um processo de fisissorção. Dessa forma, o adsorvato liga-se a um único sítio ativo na superfície do adsorvente, com uma velocidade de adsorção proporcional ao número de sítios ativos livres. [132]. O modelo é descrito pela seguinte equação:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo primeira ordem ($\mu\text{g min}^{-1}$), Q_e a quantidade de íons Cd(II) adsorvido no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$) e Q_t a quantidade adsorvida em cada tempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$). Esses parâmetros podem ser determinados diretamente através do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t , onde o valor da constante da taxa de adsorção k_1 é obtido através da inclinação da reta e o valor de Q_e através do intercepto do gráfico.

4.7.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem admite que ocorre interações físico-químicas no processo de adsorção do íon metálico na superfície do material adsorvente, caracterizando-se um processo de quimissorção. Assim, o adsorvato liga-se a dois sítios ativos na superfície do adsorvente, com uma velocidade de ocupação proporcional ao número de sítios ativos livres elevado ao quadrado [133]. Na equação abaixo está representada a equação cinética de velocidade para este modelo:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. 3})$$

Na qual os parâmetros k_2 , Q_e e Q_t são a constante de velocidade ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) de adsorção da reação de pseudo-segunda ordem, a quantidade de íons de cádmio adsorvidos no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$) e a quantidade de íons cádmio adsorvidos em cada tempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados a partir da inclinação e do intercepto da relação linear entre t/Q_t versus t .

4.7.3 Modelo Cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich descreve os processos de quimissorção que ocorrem em superfícies sólidas com sítios ativos energeticamente heterogêneos [134]. Assim, a equação abaixo assume uma distribuição heterogênea na qual varia continuamente com a espessura da camada limite.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde, Q_t é a quantidade adsorvida de íons Cd(II) ($\mu\text{g g}^{-1}$) no tempo t (min), β está relacionado à espessura da camada limite e à energia de quimissorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) e α é a velocidade de adsorção inicial ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Esses parâmetros podem ser obtidos a partir do gráfico (Q_t) versus $\ln(t)$, o qual gera uma reta com coeficiente linear ($1/\beta \times \ln(\alpha\beta)$) e angular ($1/\beta$) contendo os parâmetros α e β , respectivamente.

4.7.4 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

No modelo cinético de difusão intrapartícula avalia-se a difusão do íon metálico no interior das partículas do adsorvente [135]. Assim, o processo é complexo envolvendo duas ou mais etapas de adsorção. A primeira etapa ocorre pela adsorção rápida dos íons metálicos na superfície externa do adsorvente, seguida de uma adsorção gradativa dos íons nos poros mais internos do material (difusão intrapartícula) e por fim alcança-se a condição de equilíbrio em consequência da atenuação da difusão intrapartícula com a diminuição da concentração de soluto presente em solução e da menor quantidade de sítios ativos disponíveis [130]. A relação entre Q_t e $t^{1/2}$ é dada pela seguinte equação:

$$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde, K_{id} refere-se à constante de velocidade da difusão intrapartícula ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{1/2}$), t ao tempo, enquanto C refere-se à constante relacionada à espessura da camada limite e resistência a difusão ($\mu\text{g g}^{-1}$). Esses parâmetros podem ser determinados diretamente da inclinação e do intercepto da relação linear entre Q_t versus $t^{1/2}$.

4.8 Estudo de Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem estudar as interações que ocorrem entre a fase sólida e a fase líquida no equilíbrio do processo de adsorção, obtendo-se informações quanto à capacidade máxima adsortiva do material extrator em relação ao íon metálico de interesse [133]. Dessa forma, modelos matemáticos lineares e não-lineares como os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente e os modelos duplos de Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de adsorção, possibilitam obter essas informações com exatidão [133].

De maneira semelhante ao estudo cinético, a capacidade máxima adsortiva dos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ foi estudada por meio das isotermas de adsorção agitando-se durante 15 minutos (tempo de equilíbrio de acordo com o estudo cinético), 20 mg de adsorvente e 10 mL de solução de íons Cd(II) nas seguintes concentrações: 1; 30; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 450 e $550 \mu\text{g L}^{-1}$ para o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e de 1; 30; 100; 200; 300; 350; 400 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$. A quantidade máxima de íons adsorvidos no material Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) foi determinada pela equação 1 (Eq. 1). Os dados obtidos foram aplicados aos modelos não-lineares e lineares de Langmuir e Freundlich, bem como nos modelos duplos não-lineares de Langmuir-Freundlich para um sítio e dois sítios de adsorção.

4.8.1 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é muito utilizado na representação de processos de adsorção e pressupõe que a adsorção é realizada em monocamada, com um número definido de sítios energeticamente equivalentes, onde cada sítio consegue suportar apenas uma molécula adsorvida, sem que haja interação das moléculas adsorvidas entre si [133].

O modelo de Langmuir não-linear é descrito pela equação abaixo:

$$Q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 6})$$

E sua forma linearizada pela equação abaixo:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Eq. 7})$$

Na qual a variável q_{\max} é a constante relacionada à capacidade de adsorção na monocamada ($\mu\text{g g}^{-1}$), Q_e e C_e representam a quantidade de soluto no adsorvente e no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente, enquanto a variável b é a constante relacionada à energia livre de adsorção.

4.8.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich descreve empiricamente a relação entre a quantidade de analito adsorvido e a concentração do mesmo em solução, além de poder ser aplicado para adsorventes com superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. Desta forma, o modelo considera que a fase sólida possui sítios de adsorção e energias adsorptivas diferentes. Assim, uma função exponencial é utilizada para descrever a relação existente entre a energia de ligação e a cobertura da superfície do adsorvente, além de considerar que a entalpia de adsorção diminui de forma logarítmica com o aumento dos sítios de ligação ocupados [136,137].

A equação não-linear é representada por:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 8})$$

Enquanto a forma linear é dada por:

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$), K é a constante de Freundlich ($\mu\text{g g}^{-1} \text{L } \mu\text{g}^{-1}$) relacionada à afinidade dos íons com os sítios de ligação do adsorvente. C_e é a concentração no tempo de equilíbrio, dada em $\mu\text{g L}^{-1}$ e n é o parâmetro empírico relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

4.8.3 Modelo híbrido de Langmuir-Freundlich

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich propõe que a superfície do material adsorvente pode apresentar diferentes sítios de ligação. De acordo com o modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio adsorptivo (Eq. 10), considera-se que os sítios de ligação sejam energeticamente homogêneos, enquanto que no modelo híbrido para dois sítios (Eq. 11) adsorptivos, os sítios de ligação são considerados energeticamente heterogêneos

[138,139]. Ainda, o modelo híbrido de Langmuir-Freundlich pressupõe que a adsorção em multicamadas ocorrerá em baixas concentrações do analito, respeitando o modelo de Freundlich. Em contrapartida, em maiores concentrações do analito, a adsorção ocorre em monocamadas com saturação dos sítios de ligação, seguindo o modelo de Langmuir [40].

A equação não-linear para o modelo de Langmuir-Freundlich para um sítio de ligação é representada pela seguinte equação:

$$Q_e = \frac{b_1 (K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Enquanto a equação não-linear para o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de ligação é representada pela equação 11:

$$Q_e = \frac{b_1 (K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 C_e)^{n_2}}{1 + (K_2 C_e)^{n_2}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$), b representa a capacidade máxima de adsorção em $\mu\text{g g}^{-1}$, C_e indica a concentração de adsorvato na fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$), $K_{1,2}$ é a constante do modelo para um ou dois sítios de ligação e n representa o grau de afinidade do adsorvato ao adsorvente (L g^{-1}).

4.9 Estudo de Interferentes

Para avaliar a seletividade dos adsorventes propostos na pré-concentração de íons Cd(II), alguns cátions, tais como: Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Mg(II) e Ca(II), foram selecionados e avaliados como interferentes por possuírem propriedades como carga e raio atômico semelhantes ao cádmio e serem comumente encontrados em amostras de água. Soluções binárias contendo Cd(II):íon interferente, nas proporções de concentração de 1:1, 1:5 e 1:10, foram submetidas ao procedimento de MSPE, sob condições otimizadas. A concentração de 10 mL de solução de Cd(II) foi fixada em $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ quando utilizado o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e em $10 \mu\text{g L}^{-1}$ quando utilizado o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$. A influência de íons concomitantes na pré-concentração de Cd(II) foi avaliada após comparação do sinal analítico das soluções contendo apenas o Cd(II) com soluções contendo os possíveis interferentes, considerando o limite tolerável de

recuperação do sinal analítico para Cd(II) igual a 10% em relação a resposta analítica obtida.

4.10 Aplicação em amostras reais

A aplicabilidade do método proposto foi verificada pela análise de diferentes amostras: água mineral de diferentes marcas, água de torneira, tabaco, chá mate e arroz. As amostras de água de torneira foram coletadas no campus da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), enquanto que as demais amostras foram adquiridas em um supermercado localizado na cidade de Dourados/MS. Todas as amostras tiveram o pH ajustado para 7,0 e 6,0 para os absorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, respectivamente. A exatidão do método proposto foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação com concentrações de íons Cd(II) pertencentes à faixa linear estudada. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Para validar a exatidão do método, as concentrações de Cd(II) obtidas nas amostras de água, tabaco, chá e arroz foram comparadas com as concentrações de Cd(II) encontradas por digestão ácida assistida por micro-ondas com determinação pela técnica de referência GFAAS. Para isto, um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer*) (Varian, AA220) foi operado nas seguintes condições: lâmpada de cátodo oco de cádmio com corrente de 10,0 mA e comprimento de onda de 217,0 nm; largura de banda espectral de 0,7 nm; vazão de gás de purga (Argônio com pureza de 99,9%, White Martins, São Paulo, SP, Brasil): 250 mL min^{-1} ; volume de injeção: 10 μL ; na ausência de modificador químico. As análises foram feitas em tubos de grafite pirolíticos sem plataforma de L'vov. Os parâmetros do programa de temperatura foram: secagem (85 a 120°C , 45 s), pirólise (250°C , 8 s), atomização (1800°C , 2,8 s) e limpeza (2100°C , 2 s).

4.10.1 Preparo das Amostras por Digestão Ácida Assistida por Microondas

Primeiramente, para o procedimento de digestão, 250 mg das seguintes amostras: tabaco, chá mate e arroz foram transferidos para um tubo de Teflon e misturadas com 6,0 mL de HNO_3 (65%, v/v) e 2,0 mL de H_2O_2 (30%, v/v) e mantidos previamente em repouso por 16 horas (overnight) para a pré-digestão da amostra. Após este período, as amostras

foram submetidas ao procedimento de digestão utilizando o micro-ondas (MARSTM6/CEM corporation). Em seguida, as amostras foram transferidas para um béquer e aquecidas em uma chapa de aquecimento até próximo à secura. Após serem resfriadas a temperatura ambiente, o pH das amostras foram então ajustados para os valores de pH otimizados para os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ (pH 7,0) e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ (pH 6,0) utilizando-se soluções de HNO_3 e NaOH , ambas as soluções em uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, foram realizados os testes de adição e recuperação com concentrações de íons Cd(II) pertencentes à faixa linear estudada, a fim de averiguar a exatidão do método proposto. Os brancos das amostras foram preparados sob os mesmos procedimentos e todas as amostras foram digeridas em triplicata.

4.10.2 Preparo das amostras de água

Inicialmente, 50 mL de água mineral e/ou de torneira foram transferidas para um béquer. Em seguida, utilizando soluções de HNO_3 e NaOH , ambas numa concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, o pH das amostras foram ajustados para pH 6,0 para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, enquanto que para o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ o pH foi ajustado para 7,0 com tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, as amostras foram submetidas a testes de adição e recuperação com concentrações de íons de Cd(II) de acordo com a faixa linear estudada com a finalidade de averiguar a exatidão do método proposto. Todos os testes foram realizados em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 Análise de infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR para cada etapa da síntese dos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, estão apresentados na Figura 5 e 6, respectivamente. Na Figura 5, a presença de uma banda próxima a 3400 cm^{-1} , observada em todos os materiais, pode ser atribuída à vibração do grupo OH provenientes de moléculas de água adsorvidas no material, enquanto a formação da magnetita foi confirmada pela presença de uma banda próxima a 580 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Fe-O [124]. No espectro A, a presença de uma banda em 1624 cm^{-1} foi observada e atribuída à deformação da ligação

OH de moléculas de água adsorvida no material [140]. O espectro B mostrou-se similar ao espectro A, exceto pela presença de uma banda larga em 1030 cm^{-1} a qual pode ser atribuída às vibrações das ligações dos grupos Si-O-Si, comprovando o recobrimento de sílica, proveniente do viniltrióxido (VTES), na superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) [124]. A amina funcionalização do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com o ligante 3-APTS para formação do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ (Espectro C) pode ser confirmada pelo aumento da intensidade da banda em 1030 cm^{-1} , decorrente às vibrações da ligação Si-O-Si, e pela presença de uma banda em 1643 cm^{-1} e em 1575 cm^{-1} , decorrente da deformação angular simétrica e assimétrica da ligação N-H do grupo NH_2 do organosilano APTS, respectivamente [140,141]. Além disso, as bandas em 2979 e 2888 cm^{-1} , neste mesmo material, podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de CH_2 presentes molécula do APTS [141,142], enquanto as bandas em 1472 e 1325 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento das ligações C-C/C-N também provenientes do APTS [139,142]. No espectro D, dois novos picos amplos que emergiram na faixa de $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$ representam as vibrações de alongamento dos grupos $-\text{NH}$ (3140 cm^{-1}) sobrepostos aos grupos $-\text{OH}$ (3411 cm^{-1}). Esses grupos foram sobrepostos devido a reação entre os grupos $-\text{NH}$ provenientes do ligante 2-ABT e dos grupos $-\text{OH}$ provenientes de moléculas de água adsorvidas no material, comprovando a incorporação do ligante na nova estrutura do adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS-ABT}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$) [144,145].

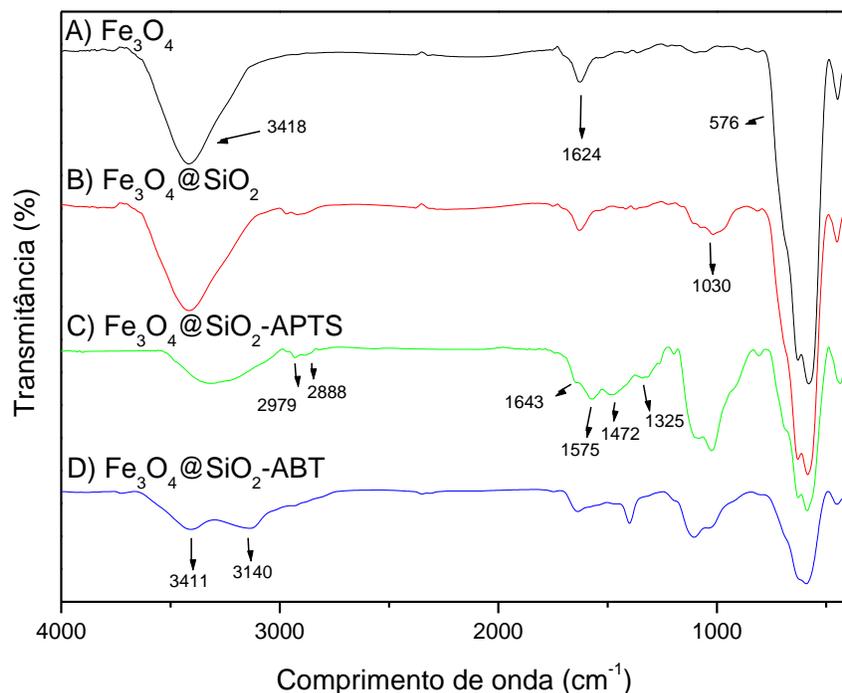


Figura 5 – Espectros de FTIR dos materiais adsorventes recobertos com sílica.

Como pode ser visto na Figura 6, espectro A, bandas largas próximas à região de 3400 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento de grupos O-H provenientes de moléculas de água adsorvidas no material, enquanto os estiramentos simétricos e assimétricos de CH_2 , provenientes dos MWCNTs, podem ser observados em 2907 cm^{-1} e 2842 cm^{-1} , respectivamente [146-149]. As bandas em 1702 e 1630 cm^{-1} correspondem às vibrações da ligação C=O, atribuídas aos grupos de ácido carboxílico na superfície dos MWCNTs, enquanto as bandas em 1518 , 1335 e 1119 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C=C presente nos nanotubos de carbono, e ao alongamento das ligações C-O e C-OH dos grupos funcionais inseridos na superfície dos nanotubos de carbono pelo processo de oxidação, respectivamente [146-149]. No espectro B, a formação da magnetita foi confirmada pela presença de uma banda próxima a 576 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Fe-O [124]. A amino funcionalização do MWCNT- Fe_3O_4 para formação do adsorvente MWCNT- Fe_3O_4 @APTS (Espectro C) pode ser confirmada pelo aparecimento

de uma banda intensa em 1047 cm^{-1} , a qual é atribuída às vibrações da ligação dos grupos Si-O-Si [124] e pelo aumento da intensidade das bandas na faixa de $1650 - 1380\text{ cm}^{-1}$ às quais se devem as deformações simétrica e assimétrica da ligação N-H no NH_2 e pelo ao alongamento das ligações C-C/C-N provenientes do modificador organossilano APTS, já discutidos na Figura 5 [140,143]. No espectro D, dois novos picos amplos que emergiram na faixa de $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$ representam as vibrações de alongamento dos grupos -NH (3143 cm^{-1}) sobrepostos aos grupos -OH (3425 cm^{-1}). Esses grupos foram sobrepostos devido a reação entre os grupos -NH provenientes do ligante 2-ABT e dos grupos -OH provenientes de moléculas de água adsorvidas no material, comprovando a incorporação do ligante na nova estrutura do adsorvente MWCNT- Fe_3O_4 @APTS-ABT (MWCNT- Fe_3O_4 @ABT) [144,145].

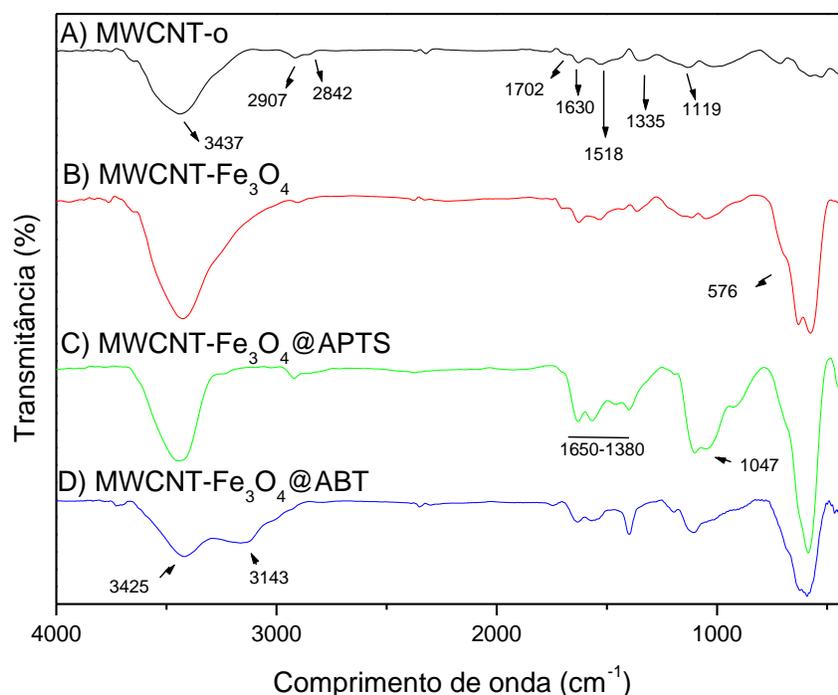


Figura 6 – Espectros FTIR dos materiais adsorventes suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para verificar a estabilidade térmica dos nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e dos seus respectivos precursores ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$), análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas em uma faixa de temperatura entre 30°C e 800°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio. A análise das curvas TG/DTG dos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ (Figura 7A e 7B) em comparação com os adsorventes $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ (Figura 7C e 7D) revelou diferente perfil térmico entre os nanocompósitos. O primeiro evento de decomposição foi observado no intervalo de temperatura entre 45 e 260°C e pode ser atribuído à dessorção das moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais, com perdas de massa de $3,89\%$, $1,54\%$, $3,02\%$ e $1,86\%$, para os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, respectivamente [150]. O segundo evento de perda de massa, observado entre 200 e 650°C , pode ser atribuído à decomposição do revestimento com APTS e ABT com perdas de massa de $19,45\%$, $13,93\%$, $8,16\%$ e $6,89\%$, para os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, respectivamente [150,151]. A maior estabilidade térmica demonstrada pelos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ em comparação aos seus precursores, pode ser explicada pela camada de revestimento com o ligante 2-aminobenzotiazol, o qual além de proporcionar um aumento da superfície ativa do adsorvente com ligações de hidrogênio, interações do tipo $\pi\text{-}\pi$ e interações hidrofóbicas com o analito, também atua como uma casca protetora das NPMs [131]. Além disso, a maior perda de massa apresentada pelos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ em comparação com os adsorventes $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ revela que o suporte de nanotubos de carbono aumenta a estabilidade térmica dos nanomateriais, uma vez que, os MWCNTs são materiais que possuem elevada temperatura de condutividade ($3000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$) e de decomposição, isto é de $600\text{-}800^\circ\text{C}$, essas propriedades conferem aos mesmos uma grande resistência a altas temperaturas e consequentemente maior estabilidade térmica [152]. Sendo assim, para os adsorventes $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{APTS}$ (Figura 7C e 7D), um terceiro evento de perda de massa progressiva pode ser observada entre 500 e 800°C , a qual pode ser atribuída à degradação dos nanotubos de carbono [153].

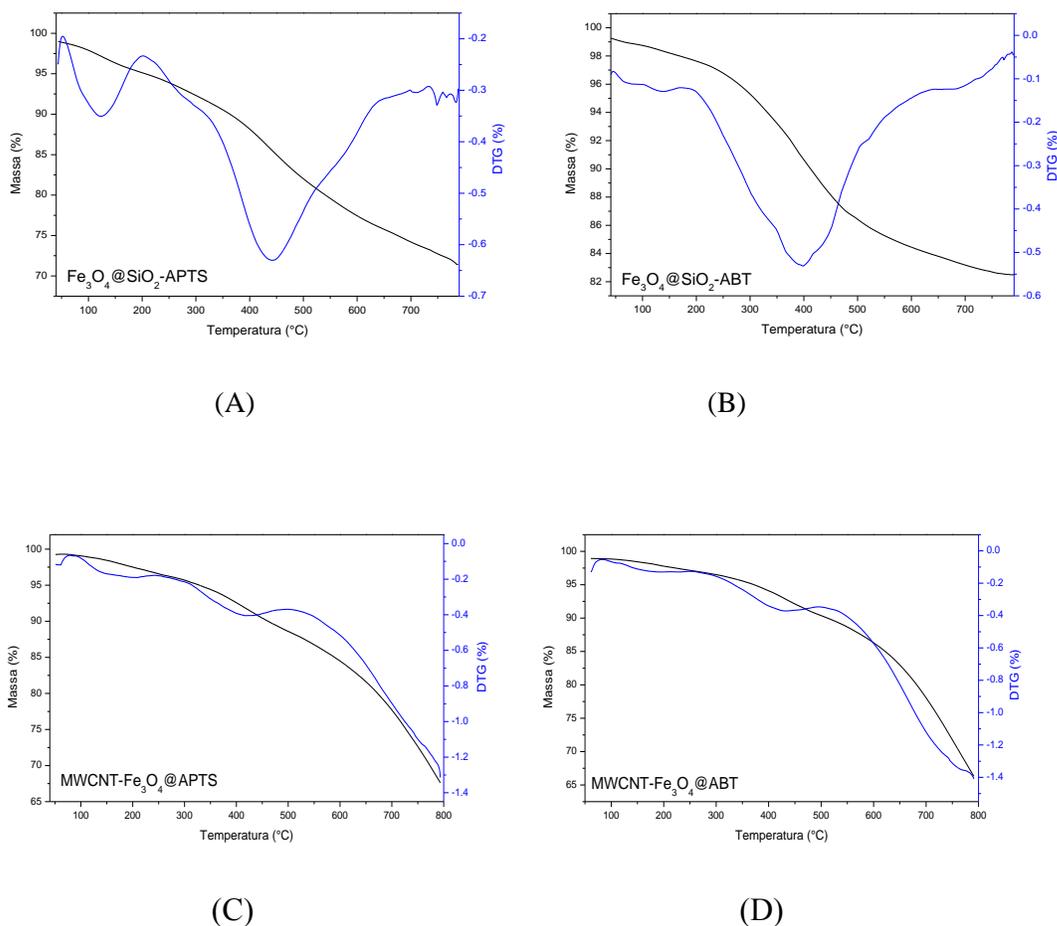


Figura 7 - Curvas termogravimétricas TG/DTG para os adsorventes A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-APTS}$; B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$; C) $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@APTS$ e D) $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$.

5.1.3 Parâmetros texturais estimado pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Os parâmetros texturais dos nanocompósitos, tal como área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros, foram calculados por meio de isotermas de adsorção-desorção com gás nitrogênio que permite uma avaliação da porosidade dos materiais adsorventes sintetizados. Como pode ser visto na Tabela 3, para o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$, os recobrimentos da magnetita com sílica e agentes modificadores resultaram em uma diminuição significativa da área superficial e volume total de poro, em relação as nanopartículas puras de magnetita, devido a inserção de grupos funcionais (Si-OH), provenientes do precursor de sílica, e das moléculas de APTS e de ABT na superfície e nos poros do adsorvente [154,155]. Vale ressaltar que embora o material final ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-}$

ABT) tenha apresentado a menor área superficial ($16,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), apresentou maior capacidade adsorptiva para Cd(II) quando comparado ao seu precursor $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$. Esses resultados permitem inferir que o desempenho do adsorvente depende principalmente dos polos de adsorção gerados durante a síntese do material, devido à presença de ABT, do que da porosidade do mesmo [156].

Através das análises de BET para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ e seus precursores (Tabela 4) foi possível observar que a inserção de Fe_3O_4 aos nanotubos de carbono ($\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$) causou um bloqueio parcial das entradas dos poros dos MWCNTs, diminuindo assim a área de superfície, o volume total de poros e o diâmetro médio dos poros do nanocompósito $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$ em comparação ao MWCNT-o [157]. No entanto, após a funcionalização com o organossilano 3-[2-aminoetilaminopropil] trimetoxissilano e com o ligante 2-aminobenzotiazol houve um aumento na área superficial, volume total de poro e diâmetro médio dos poros. Isto porque o processo de funcionalização abriu os nanotubos, expondo assim o tubo interno, levando a um aumento da área específica do material. Além disso, a formação de grupos funcionais na superfície dos nanotubos gera força de repulsão que leva à desagregação dos nanotubos e, portanto, causa aumento de superfície [158]. Apesar de o produto final possuir área superficial inferior ao nanocompósito MWCNT-o , os vários grupos funcionais criados na superfície do adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ fornecem vários polos de adsorção, aumentando assim a capacidade de adsorção do material.

Tabela 3 – Parâmetros texturais dos adsorventes: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$.

Material	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume total de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Fe_3O_4	77,90	0,352	18,07
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	38,99	0,195	20,40
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$	18,19	0,074	16,29
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$	16,86	0,076	18,05

Tabela 4 – Parâmetros texturais dos adsorventes: MWCNT-o, MWCNT-Fe₃O₄, MWCNT-Fe₃O₄@APTS e MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume total de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
MWCNT-o	275,80	2,380	34,52
MWCNT-Fe ₃ O ₄	98,00	0,552	22,56
MWCNT-Fe ₃ O ₄ @APTS	106,50	0,750	28,18
MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT	181,80	1,187	26,12

5.1.4 Difração de Raio-X (DRX)

Como pode ser visto, a Figura 8 e 9 apresentam os difratogramas de raios-X (DRX) dos materiais adsorventes Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT e seus respectivos precursores. Conforme mostrado na Figura 8A, todos os picos de difração relacionados às reflexões de Fe₃O₄ foram observados [159,160]. De acordo com o arquivo JCPDS nº 19-0629, os ângulos de difração característicos da magnetita e apresentados no difratograma obtido são: $2\theta = 30,42^\circ$, $35,76^\circ$, $43,50^\circ$, $54,03^\circ$, $57,39^\circ$, $63,03^\circ$ e $74,56^\circ$ com seus respectivo índices de difração de: d(220), d(311), d(400), d(422), d(511), d(440) e d(622) [159,160]. A similaridade dos difratogramas de Fe₃O₄@SiO₂ (Figura 8B), Fe₃O₄@SiO₂-APTS (Figura 8C) e Fe₃O₄@SiO₂-ABT (Figura 8D) com o difratograma de Fe₃O₄ (Figura 8A) indica que as esferas núcleo-casca foram sintetizadas sem danificar a estrutura cristalina do núcleo de Fe₃O₄ após o recobrimento com sílica e funcionalização de superfície com os ligantes 3-[2-aminoetilaminopropil]trietóxisilano e 2-aminobenzotiazol [161,162].

No espectro 9A, foi possível observar um pico em $25,65^\circ$, com índice de difração 002, característico da fase cristalina gráfica presente na estrutura dos nanotubos de carbono (MWCNT-o), o qual manteve-se sem qualquer alteração nos espectros seguintes, confirmando a decoração dos nanotubos de carbono pela magnetita [159]. Na figura 9B, seis picos característicos da estrutura cúbica do óxido de ferro (Fe₃O₄) com os respectivos ângulos de difração ($2\theta = 30,25^\circ$, $35,67^\circ$, $43,34^\circ$, $53,83^\circ$, $57,26^\circ$, $62,94^\circ$ e $74,42^\circ$ e índices de difração: d(220), d(311), d(400), d(422), d(511), d(440) e d(622)), foram observados e confirmados pela posição dos picos padrão de Raio-X da magnetita no arquivo JCPDS

(Internacional Centre for Diffraction Data) n° 19-0629 [159]. Além disso, um padrão de DRX muito semelhante para os nanocompósitos MWCNT-Fe₃O₄@APTS (Figura 9C) e MWCNT-Fe₃O₄@ABT (Figura 9D) com MWCNT-Fe₃O₄ (Figura 9B) foram observados, o que confirma a fase magnética e cristalina do Fe₃O₄ nos materiais modificados [162].

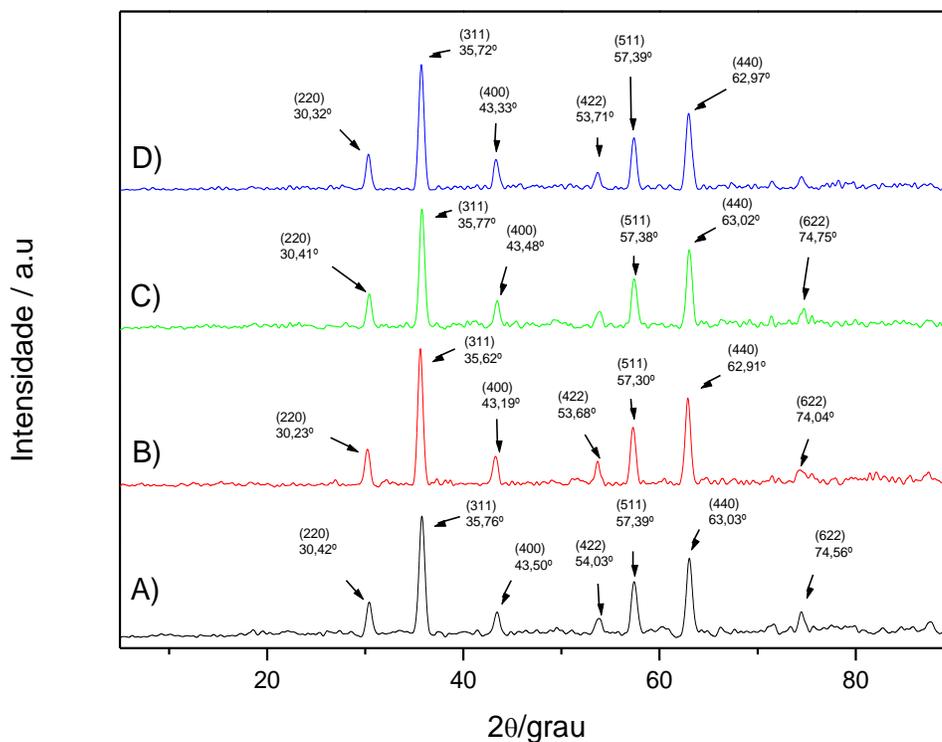


Figura 8 - Difratoogramas de Raios-X das nanopartículas: (A) Fe₃O₄, (B) Fe₃O₄@SiO₂, (C) Fe₃O₄@SiO₂-APTS e (D) Fe₃O₄@SiO₂-ABT.

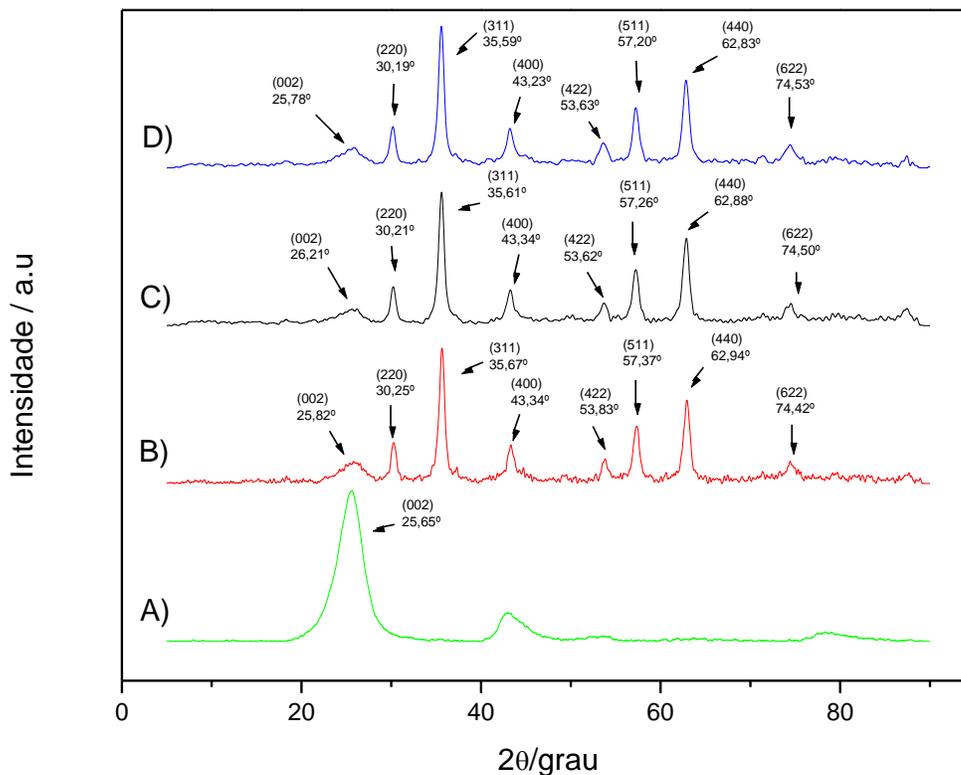


Figura 9 - Difratogramas de Raios-X das nanopartículas: (A) MWCNT-o, (B) MWCNT-Fe₃O₄, (C) MWCNT-Fe₃O₄@APTS e (D) MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

5.1.5 Morfologia dos adsorventes

5.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais adsorventes e de seus precursores pode ser obtida por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dessa forma, estruturas esféricas e altamente aglomeradas típicas de magnetita podem ser observadas na Figura 10A. A etapa seguinte, com recobrimento das partículas de Fe₃O₄ com uma casca protetora de sílica, podem ser observadas e representadas pela imagem da Figura 10B. Ainda, é possível observar um maior grau de agregação no nanocompósito Fe₃O₄@SiO₂-ABT atribuído à funcionalização deste com grupos amino e tiazol, mediante a inserção dos ligantes 3-APTS (Figura 10C) e 2-ABT (Figura 10D) ao redor da matriz adsorvente, aumentando consideravelmente sua rugosidade [160].

Em comparação, na Figura 11A observa-se a presença de filamentos característicos das estruturas tubulares dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, enquanto na Figura 11B essas mesmas estruturas podem ser vistas apenas com maior grau de agregação, provenientes da decoração dos nanotubos de carbono com nanopartículas esféricas de magnetita [163]. Além disso, de maneira semelhante ao adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, a formação de aglomerados no $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ também pode ser atribuída à inserção dos grupos amino (Figura 11C) e tiazol (Figura 11D) na superfície dos nanotubos magnetizados [160].

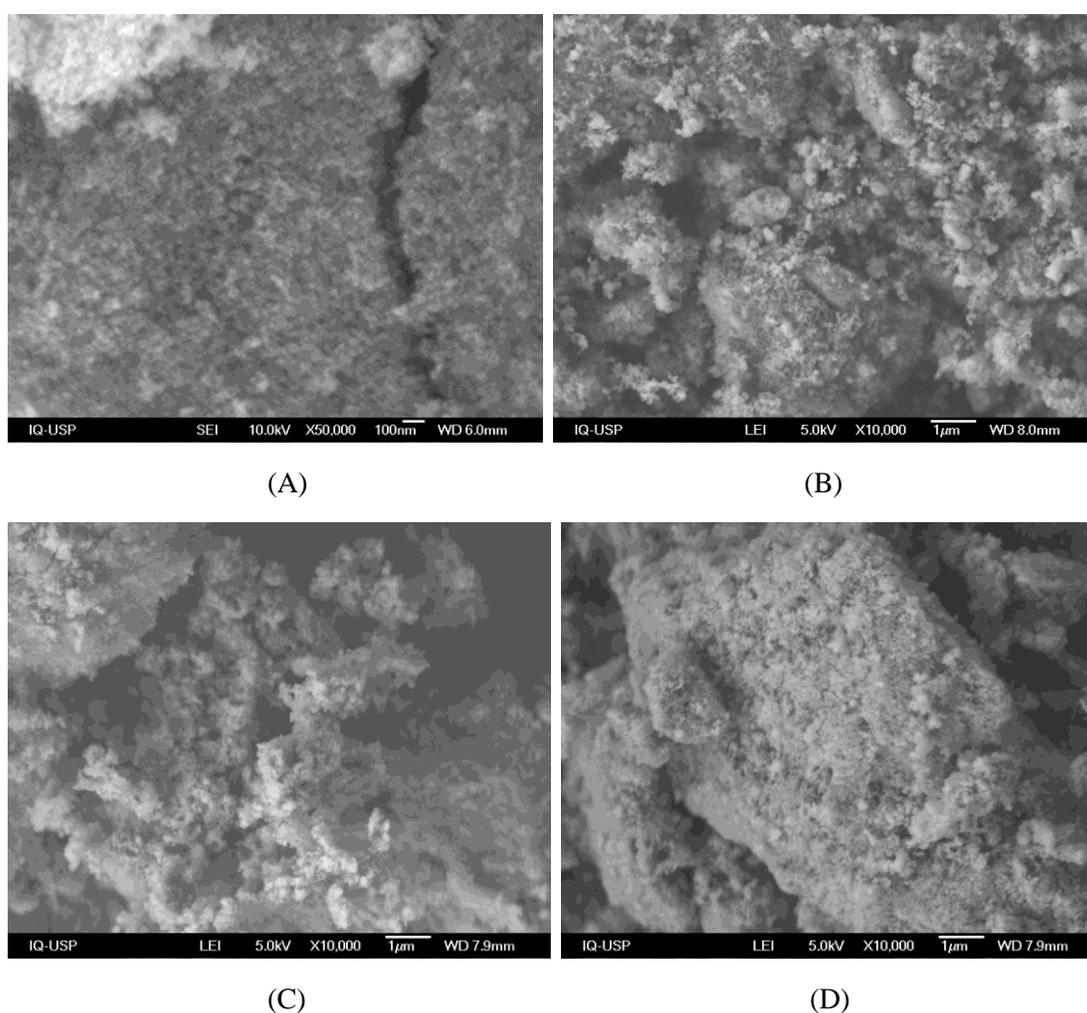


Figura 10 - Imagens de MEV dos materiais: A) Fe_3O_4 ; B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTS}$ D) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$.

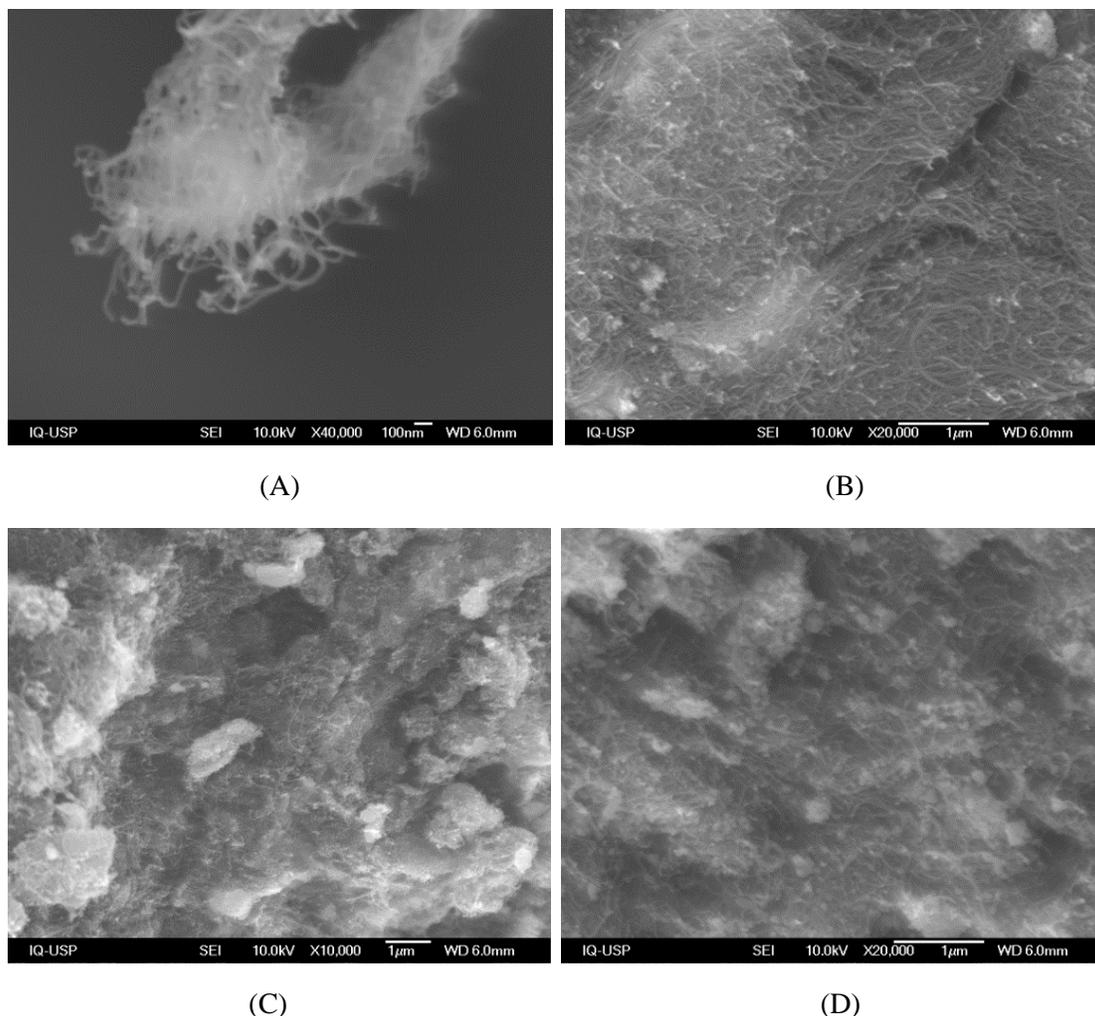


Figura 11 - Imagens de MEV dos materiais: A) MWCNT-o; B) MWCNT-Fe₃O₄; C) MWCNT-Fe₃O₄@APTS D) MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

5.1.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Como forma de avaliar e comprovar a formação dos adsorventes Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT, bem como obter informações sobre a morfologia e tamanho de partícula destes, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada (Figuras 12 e 13). A partir das imagens obtidas foi possível constatar que o adsorvente Fe₃O₄@SiO₂-ABT apresentou uma estrutura esférica com elevado grau de agregação, devido às interações dipolares magnéticas entre as nanopartículas contendo a magnetita (Figura 12A) [100]. A partir desta figura, também foi possível constatar que as nanopartículas de Fe₃O₄ foram revestidas por uma fina camada de sílica e agentes modificadores, pois apresentou duas regiões com diferentes densidades de elétrons: uma região escura, densa de elétrons que

corresponde aos núcleos de Fe_3O_4 com um tamanho de cerca de 20 nm (Figura 12B), e uma região menos densa e mais translúcida em torno desses núcleos que é a casca de revestimento de sílica e agentes modificadores com uma espessura de 2,67 nm (Figura 12C), indicando que o revestimento de Fe_3O_4 com sílica e agentes modificadores foi bem sucedido [100]. Já para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@ABT}$ (Figura 13), foi possível observar que após a etapa de magnetização e funcionalização com os modificadores 3-APTS e 2-ABT, o material resultante exibiu estruturas tubulares dos nanotubos de carbono com pontos de magnetita distribuídos de forma heterogênea ao redor e dentro dos filamentos de MWCNT-o e com uma fina camada translúcida de revestimento em volta dos núcleos de magnetita e dos filamentos tubulares, proveniente dos agentes modificadores, confirmando assim o processo de funcionalização e magnetização dos nanotubos de carbono. Ainda, foi possível obter informações sobre o tamanho de partícula do $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4\text{@ABT}$, o qual possui distribuição de tamanho não uniforme com variação de 100 a 20 nm [163].

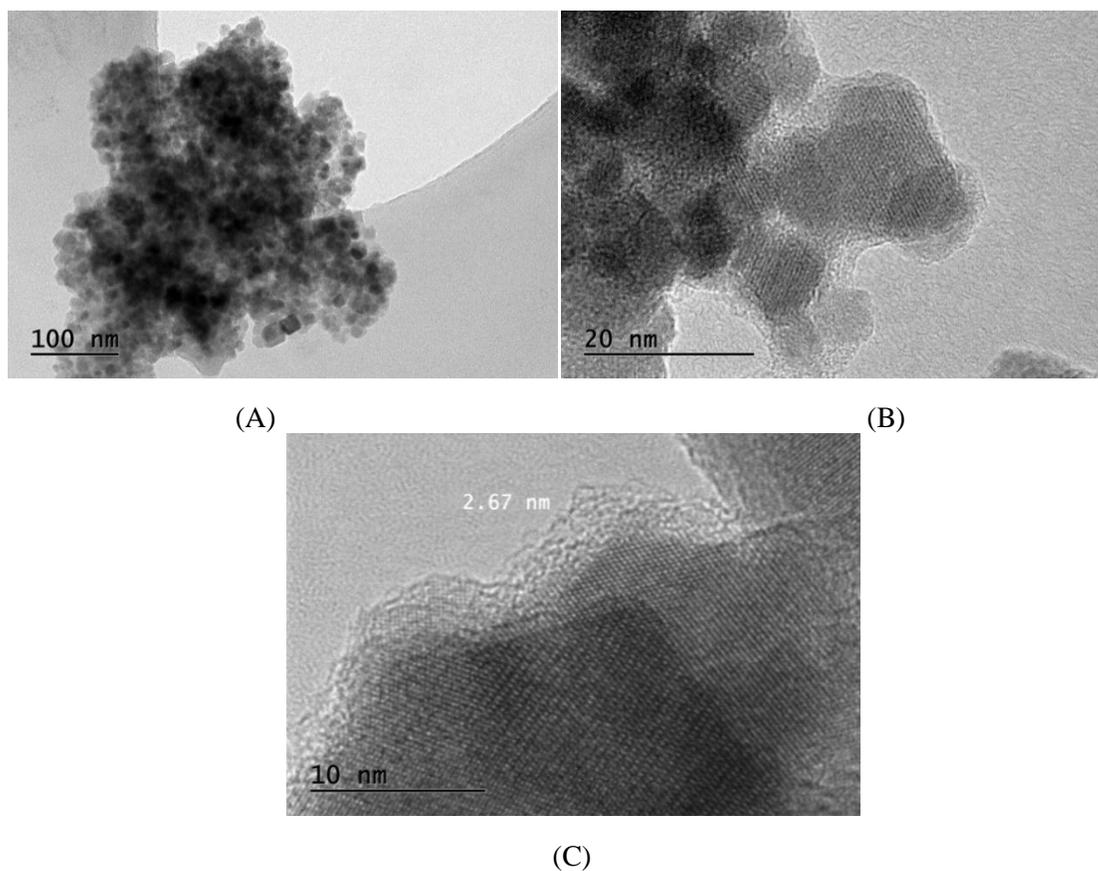


Figura 12 - Imagens de MET do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-ABT}$ no tamanho de escala de A) 100 nm, B) 20 nm e C) 10 nm.

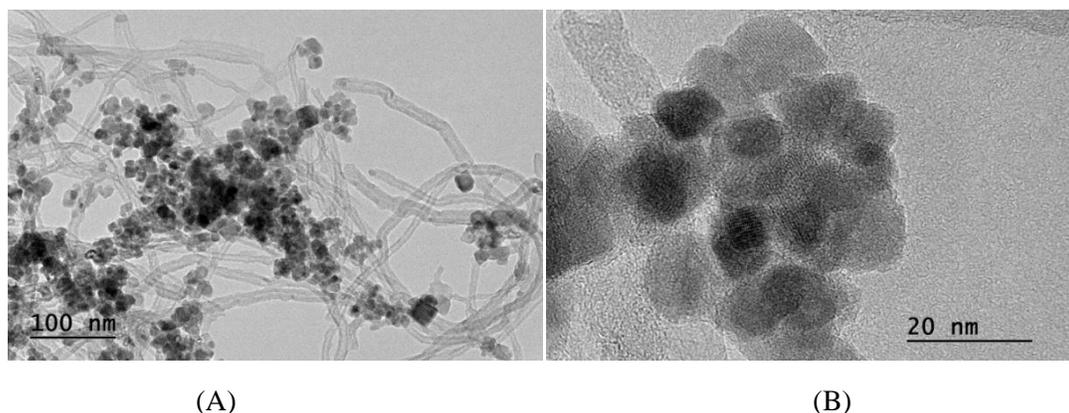


Figura 13 - Imagens de MET do nanocompósito MWCNT-Fe₃O₄@ ABT no tamanho de escala de A) 100 nm e B) 20 nm.

5.2 Estudo univariado de pH

O pH é um dos fatores mais importante nos estudos de adsorção para determinação de íons metálicos. Assim, os mecanismos de adsorção de íons cádmio na superfície dos adsorventes estão diretamente relacionados aos valores de pH da solução e valores de pK_a dos agentes modificadores 3-[(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (pK_a 10,11) e 2-aminobenzotiazol (pK_a 3,94) [164]. Com base nas Figuras 14 e 15, observa-se que a adsorção de íons cádmio é baixa em valores de pH extremamente ácidos, a qual pode ser atribuída à competição entre os íons H^+ da solução e os cátions metálicos pelos sítios de ligação na superfície dos sorventes. Além disso, em valores de pH menor que o valor de pK_a dos agentes modificadores, como em pH 2, ocorre a repulsão eletrostática entre a superfície dos nanocompósitos carregada positivamente e as espécies catiônicas de cádmio. Em contrapartida, com o aumento dos valores de pH ocorre a desprotonação dos átomos de N e S na superfície dos adsorventes, contribuindo assim, para uma maior atração eletrostática de íons Cd(II) nos sítios de ligação desprotonados de Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@-ABT. Dessa forma, a adsorção de íons cádmio foi aumentada até pH 7,0 e 6,0 para os adsorventes Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT, respectivamente. Ademais, como pode ser observado na Figura 16, após pH 8 ocorre a precipitação de íons cádmio na forma de hidróxidos, o que leva à diminuição da concentração de íons Cd(II) livres na amostra e como consequência baixa adsorção dos mesmos [165-167]. Logo, os valores de

pH 7,0 e 6,0 foram os que apresentaram melhor resposta analítica para adsorção de íons Cd(II) e os escolhidos como pH ótimo para estudos posteriores utilizando os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, respectivamente.

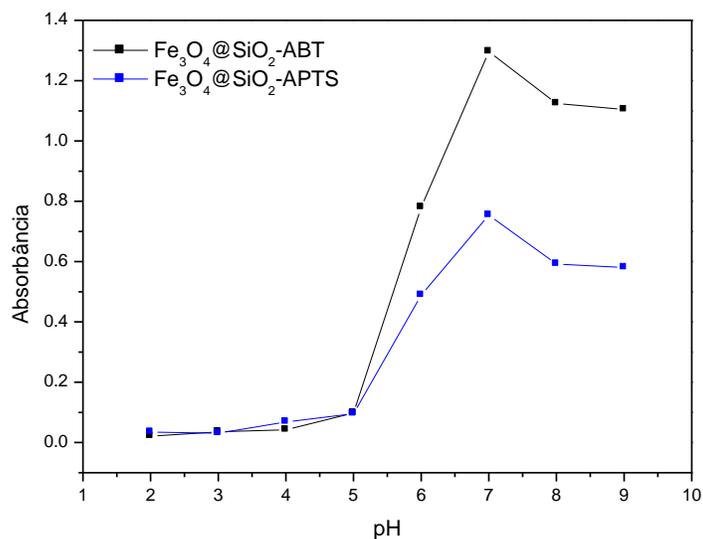


Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) para os adsorventes recobertos com sílica.

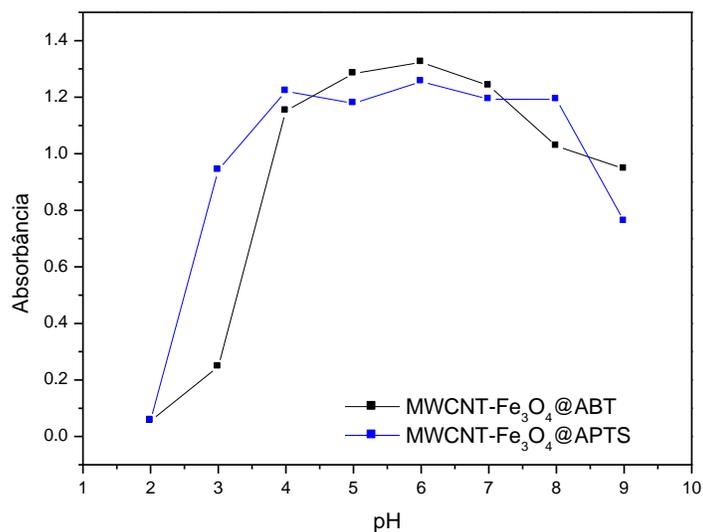


Figura 15 - Efeito do pH na adsorção de íons Cd(II) para os adsorventes suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

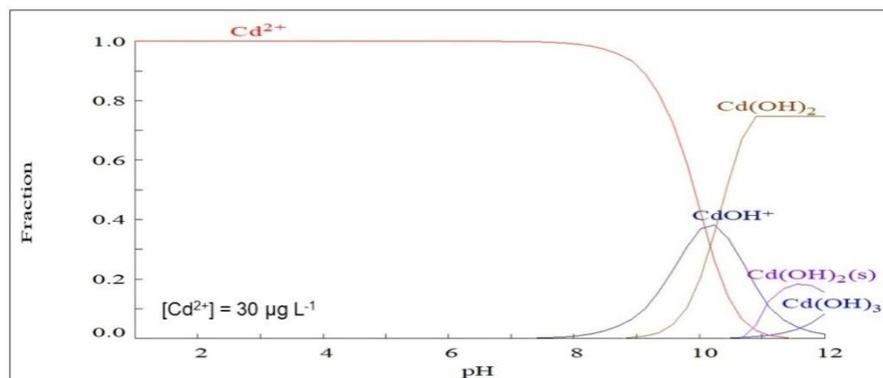
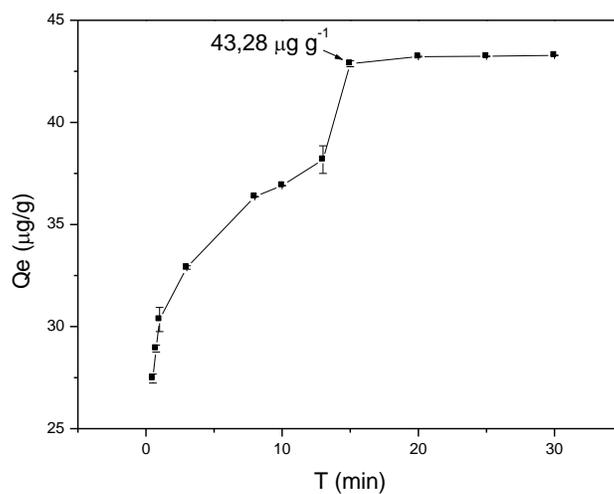


Figura 16 - Distribuição das espécies de Cd em função do pH (Software Hydra Medusa).

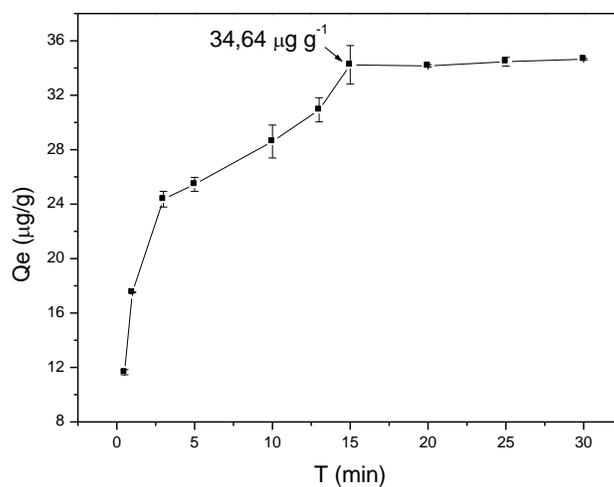
5.3 Estudos de adsorção em batelada

5.3.1 Cinética de Adsorção

O estudo cinético de adsorção foi realizado com o propósito de se obter a taxa de adsorção de íons cádmio nos materiais adsorventes e determinar a etapa limitante da velocidade de adsorção. Assim, o perfil de adsorção de íons Cd(II) nos materiais adsorventes foi avaliado em função do tempo no intervalo de 0,5 a 30 minutos para uma concentração de Cd(II) de 100 µg L⁻¹. De acordo com a Figura 17, a adsorção mostrou-se rápida e um tempo de equilíbrio de 15 minutos foi alcançado com capacidade máxima de adsorção de 43,28 e de 34,64 µg g⁻¹ para Fe₃O₄@SiO₂-ABT (Figura 17A) e MWCNT-Fe₃O₄@-ABT (Figura 17B), respectivamente.



(A)



(B)

Figura 17 - Efeito do tempo na adsorção de íons Cd(II) no adsorvente: A) Fe₃O₄@SiO₂-ABT e B) MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

Para melhor compreender o mecanismo de adsorção de Cd(II) na superfície do adsorvente Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT, os dados cinéticos foram interpretados pelos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, elovich e difusão intrapartícula e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos preditos pelos modelos de adsorção de Cd(II) no Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

Adsorvente	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem		
	$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t$			$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
	K ₁	Q _e	R ²	K ₂	Q _e	R ²
Fe₃O₄@SiO₂-ABT	0,321	42,06	0,907	0,024	44,25	0,992
MWCNT-Fe₃O₄@ABT	0,332	60,63	0,741	0,017	36,49	0,996
	Elovich			Difusão Intrapartícula		
	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C$		
	β	A	R ²	K _{id}	C	R ²
Fe₃O₄@SiO₂-ABT	0,242	6,26 x 10 ³	0,984	9,845	20,46	0,997
	0,284	9,58	0,994	2,816	28,11	0,989
	1,79	9,02 x 10 ³¹	0,703	0,236	42,04	0,645
MWCNT-Fe₃O₄@ABT	0,180	112,16	0,974	5,91	10,82	0,871
	1,5608	5,84 x 10 ²¹	0,596	0,285	33,03	0,654

K₁—Constante de velocidade de pseudo primeira ordem (min⁻¹); K₂— constante de velocidade de pseudo segunda ordem (min⁻¹); β - parâmetro relacionado a extensão da camada de cobertura e energia de ativação para quimiossorção (g μg⁻¹); α - constante de velocidade de adsorção inicial (min⁻¹ μg g⁻¹); K_{id} – coeficiente de difusão interno (μg g⁻¹ min^{-1/2}); C – constante relacionada à espessura da camada limite.

A aplicabilidade dos modelos estudados foi avaliada por meio do ajuste dos dados experimentais, com base nos coeficientes de regressão, bem como pela similaridade dos valores preditos pelos modelos (Q_e) com os valores de coeficiente de adsorção obtidos experimentalmente (Q_e, exp).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção de íons Cd(II) no Fe₃O₄@SiO₂-ABT e no MWCNT-Fe₃O₄@ABT foi o modelo de pseudo-segunda ordem, devido aos elevados coeficiente de regressão (R²= 0,992 para Fe₃O₄@SiO₂-ABT e 0,996 para MWCNT-Fe₃O₄@ABT), com capacidade de adsorção calculada pelo modelo (Q_e = 44,25 μg g⁻¹ para Fe₃O₄@SiO₂-ABT e 36,49 μg g⁻¹ MWCNT-Fe₃O₄@ABT) similar ao valor experimental (Q_e = 43,28 μg g⁻¹ para Fe₃O₄@SiO₂-ABT e de 34,64 μg g⁻¹ para MWCNT-Fe₃O₄@ABT). Além disso, o

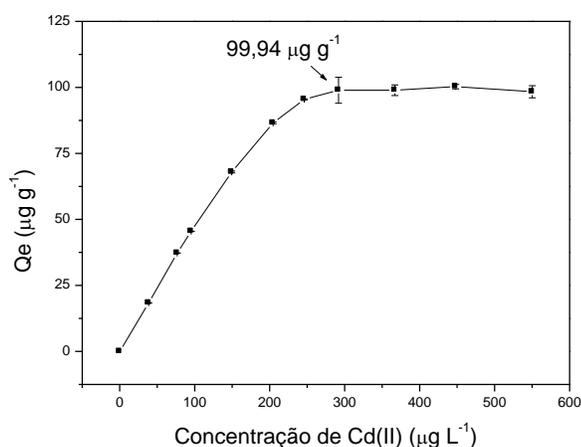
modelo admite a existência de sítios de ligação com energias diferentes pressupondo que a adsorção dos íons cádmio nos materiais adsorventes é controlada por um processo de quimissorção, portanto, compartilhamento ou troca de elétrons entre os íons Cd(II) e os adsorventes. Dito isso, os sítios de ligação podem ser atribuídos aos grupos tiazol e amino provenientes da funcionalização dos materiais adsorventes com os ligantes 3-APTS e 2-ABT, ambos com maior disposição na superfície do Fe₃O₄@SiO₂-ABT e do MWCNT-Fe₃O₄@ABT, justificando a afinidade entre os adsorventes e o adsorvato.

De forma a complementar o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o modelo cinético de Elovich também descreve um processo de quimissorção, na qual considera-se que o adsorvente possui superfície com diferentes sítios de ligação. Logo, o modelo de Elovich apresentou bom ajuste ($R^2 = 0,984$, $R^2 = 0,994$ para Fe₃O₄@SiO₂-ABT e $R^2 = 0,974$ para MWCNT-Fe₃O₄@ABT) para os primeiros seguimentos de reta. No entanto, observa-se um menor ajuste para o último seguimento de reta ($R^2 = 0,703$ para Fe₃O₄@SiO₂-ABT e $R^2 = 0,596$ para MWCNT-Fe₃O₄@ABT), o que indica que a etapa limitante da velocidade é a etapa inicial de transporte do adsorvato para sítios de ligação energeticamente diferentes disponíveis na superfície do adsorvente. Logo, esses dados corroboram com a descrição do modelo de pseudo-segunda ordem.

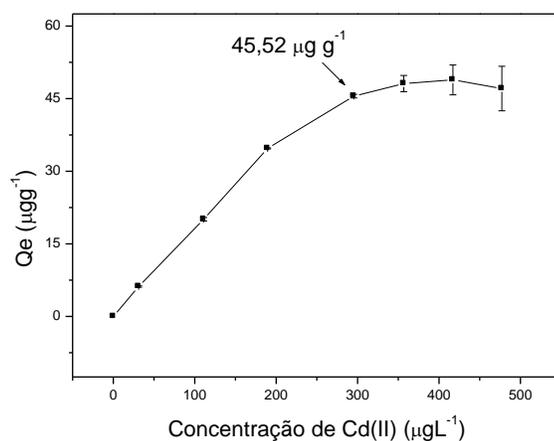
Ainda, quando o processo de adsorção também é influenciado pelo fenômeno de difusão, a dependência da taxa de adsorção pode ser matematicamente descrita pelo modelo de difusão intrapartícula, onde os valores de C (mg g⁻¹) indicam a espessura da camada limite, sendo que quanto maior este valor, maior a resistência a difusão. Assim, como pode ser observado na Tabela 5, somente o adsorvente Fe₃O₄@SiO₂-ABT apresentou bons ajustes ao modelo de difusão intrapartícula, entretanto, apenas para os primeiros seguimentos de reta ($R^2 = 0,997$ e $R^2 = 0,989$), os quais são referentes à adsorção rápida de íons Cd(II) na superfície externa do adsorvente Fe₃O₄@SiO₂-ABT pelos sítios de ligação provenientes do grupo amino e tiazol [168] e não pela difusão do adsorvato nos poros internos do material. Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem também é ajustável e aplicável ao processo de adsorção de íons Cd(II) no Fe₃O₄@SiO₂-ABT, por apresentar ajuste satisfatório ($R^2 = 0,907$), o que pressupõe que a adsorção de íons cádmio no nanocompósito Fe₃O₄@SiO₂-ABT também é controlada por processos de fisissorção.

5.3.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem determinar a capacidade máxima de adsorção de um material adsorvente em relação ao íon alvo. Assim, a capacidade máxima de adsorção depende de fatores como quantidade de adsorvente em solução, pH da solução, tempo de contato e temperatura [169]. Dessa forma, as capacidades máximas de adsorção de íons Cd(II) nos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ foram de 99,94 e 45,52 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, e estão representadas pelas isotermas de adsorção apresentadas nas Figura 18A e 18B.



(A)



(B)

Figura 18 - Isoterma de adsorção de íons Cd(II) no adsorvente: A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e B) $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$.

A partir das isotermas de adsorção construídas para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, os dados experimentais foram aplicados nos modelos lineares e não lineares de Langmuir e Freundlich e para os modelos duplos de Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção e Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção. Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos não lineares nos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, estão apresentados na Tabela 6 e 7, respectivamente, enquanto os parâmetros obtidos para os modelos lineares estão representados na Tabela 8.

Tabela 6 – Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Cd(II) no nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$. Condições: temperatura ambiente e pH 7,00.

Modelo	Equação	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_2	SSE	R^2
Langmuir	$Q_e = \frac{KbC_{eq}}{1 + (KC_{eq})}$	4,984	-	6,483	-	-	-	1493	0,8612
Freundlich	$Q_e = KC_{eq}^{1/n}$	37,3	-	-	-	0,1894	-	1493	0,8773
Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção	$Q_e = \frac{b(KC_{eq})n}{1 + (KC_{eq})n}$	0,1747	-	102,9	-	0,9756	-	149,1	0,9862
Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção	$Q_e = \frac{b_1 (K_1 Ce)^{n_1}}{1 + (K_1 Ce)^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 Ce)^{n_2}}{1 + (K_2 Ce)^{n_2}}$	0,0688	0,5314	60,89	39,11	1,769	12,45	5,698	0,9992

$K_{1,2}$ (Langmuir) (L g^{-1}), $K_{1,2}$ (Freundlich) ($\mu\text{g L}^{-1})(\text{L g}^{-1})$ – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente, $b_{1,2}$ – constante relacionada à capacidade máxima de sorção ($\mu\text{g g}^{-1}$); $n_{1,2}$ – constante relacionada a intensidade de sorção ou grau de heterogeneidade.

Tabela 7 – Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Cd(II) no nanocompósito $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$. Condições: temperatura ambiente e pH 6,00.

Modelo	Equação	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_2	SSE	R^2
Langmuir	$Q_e = \frac{KbC_{eq}}{1 + (KC_{eq})}$	1,591	-	0,8007	-	-	-	160,7	0,9194
Freundlich	$Q_e = KC_{eq}^{1/n}$	2,907	-	-	-	0,4905	-	160,7	0,9328
Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção	$Q_e = \frac{b(KC_{eq})n}{1 + (KC_{eq})n}$	0,0118	-	52,57	-	1,865	-	24,19	0,9879
Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção	$Q_e = \frac{b_1 (K_1 Ce)^{n_1}}{1 + (K_1 Ce)^{n_1}} + \frac{b_2 (K_2 Ce)^{n_2}}{1 + (K_2 Ce)^{n_2}}$	0,3565	0,0108	5,884	43,41	1,629	2,876	4,346	0,9945

$K_{1,2}$ (Langmuir) ($L g^{-1}$), $K_{1,2}$ (Freundlich) ($\mu g L^{-1})(L g^{-1})$ – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente, $b_{1,2}$ – constante relacionada à capacidade máxima de adsorção ($\mu g g^{-1}$); $n_{1,2}$ – constante relacionada a intensidade de adsorção ou grau de heterogeneidade.

Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros dos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cd(II) no $Fe_3O_4@SiO_2$ -ABT e MWCNT- $Fe_3O_4@ABT$.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$			$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$		
	K_L	Q_e	R^2	$1/N$	K_F	R^2
$Fe_3O_4@SiO_2$ -ABT	0,2115	101,01	0,998	0,2654	17,06	0,896
MWCNT- $Fe_3O_4@$ ABT	0,006	74,07	0,964	0,7015	0,9367	0,972

Como pode ser visto na Tabela 6 e 7, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção apresentou maior ajuste aos dados experimentais de adsorção de íons Cd(II) nos adsorventes $Fe_3O_4@SiO_2$ -ABT e MWCNT- $Fe_3O_4@ABT$, confirmado pelos elevados coeficientes de regressão ($R^2 = 0,999$ e $0,994$, respectivamente). Este modelo é regido pela combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e pressupõe diferentes sítios de ligação ativos na superfície do adsorvente, com energias de ligações diferentes em relação à afinidade dos íons de Cd(II) com os materiais adsorventes. Dessa forma, o modelo preconiza que em baixas concentrações a adsorção dos íons Cd(II) ocorre nos sítios de ligação de baixa afinidade do material, seguindo o modelo de Freundlich. Logo, pressupõe-se que os sítios de baixa afinidade são provenientes dos grupos carboxílicos e hidroxilas presentes nos nanotubos de carbono, bem como dos grupos Si-OH presentes nos núcleos magnéticos recobertos com sílica. Entretanto, em altas concentrações, o processo de adsorção é controlado pelo modelo de Langmuir e assume que a adsorção ocorre em monocamadas e em sítios de ligação com elevada afinidade, provavelmente devido aos grupos amino e tiazol dos ligantes 3-APTS e 2-ABT, respectivamente [112]. Assim, a capacidade máxima de adsorção estimada por este modelo se dá pela somatória dos parâmetros b_1 e b_2 , o que corrobora com os valores obtidos experimentalmente para ambos adsorventes, tais como 99,94 e 45,52 $\mu g g^{-1}$ para $Fe_3O_4@SiO_2$ -ABT e MWCNT- $Fe_3O_4@ABT$, respectivamente.

Os dados de adsorção de Cd(II) nos materiais adsorventes apresentaram coeficiente de regressão consideráveis ($R^2 = 0,986$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $0,988$ para $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$) ao modelo duplo de Langmuir-Freundlich para um sítio de ligação (Tabelas 6 e 7). Este modelo apresenta interpretação similar ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de ligação, porém considera-se que os sítios de ligação sejam energeticamente homogêneos. Dessa forma, presume-se que o processo adsorptivo na monocamada da superfície do material ocorre nos sítios de maior afinidade. Assim, com base na capacidade máxima de adsorção obtida pelo valor de b_1 , o modelo descreve os processos de adsorção de Cd(II) onde a capacidade máxima de adsorção aplicada ao modelo ($102,9 \mu\text{g g}^{-1}$ para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $52,57 \mu\text{g g}^{-1}$ para $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$) é próxima ao valor da capacidade máxima experimental, citada anteriormente.

Como pode ser visto na Tabela 8, o modelo linear de Langmuir apresentou bom ajuste aos dados de adsorção de íons Cd(II) no adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, atribuído ao elevado coeficiente de regressão ($R^2 = 0,998$) e capacidade máxima adsorptiva experimental ($99,24 \mu\text{g g}^{-1}$) próxima ao valor descrito pelo modelo ($101,01 \mu\text{g g}^{-1}$), corroborando com a premissa que a adsorção ocorre em uma monocamada sobre a superfície do adsorvente nos sítios de maior afinidade oriundos do grupo tiazol e amino resultantes da modificação com 3-APTS e 2-ABT.

5.4 Otimização multivariada dos parâmetros da MSPE na pré-concentração de íons Cd(II)

Após obtenção do valor de pH ótimo para pré-concentração de íons Cd(II) nos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, os demais parâmetros pertinentes ao sistema de MSPE como: massa de adsorvente, tipo de eluente (utilizando $250 \mu\text{L}$ na concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$), tempo de pré-concentração e tempo de eluição, foram investigados por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 . O estudo foi realizado utilizando-se 10 mL de uma solução de Cd(II) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 7,0 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$) e 6,0 ($\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$). As variáveis e os níveis estudados, bem como a resposta analítica obtida estão apresentadas na Tabela 9. Os resultados (altura de pico) foram interpretados por meio do diagrama de Pareto (Figura 19 e 20) e processados pelo software STATISTICA 10.0 (StatSoft, Tulsa, EUA). A significância dos efeitos principais, bem

como de suas interações, foi avaliada em um nível de 95% de confiança, na qual a linha vertical vermelha define os efeitos que são estatisticamente significativos no sistema estudado.

Tabela 9 - Fatores, níveis e respostas analíticas (absorbância) obtidas pelo planejamento fatorial 2^4 .

Fatores					Níveis	
					(-)	(+)
Massa (mg)					20	40
Tipo de eluente (1,5 mol L ⁻¹)					HNO ₃	HCl
Tempo de pré-concentração (TPC) (min)					4	10
Tempo de eluição (TE) (min)					2	8
Ensaio	Massa	Tipo	TPC	TE	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT	MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT
eluyente					Absorbância	Absorbância
1	-	-	-	-	1,1868	1,0360
2	+	-	-	-	1,1876	1,1323
3	-	+	-	-	1,1867	0,2913
4	+	+	-	-	1,1138	0,2567
5	-	-	+	-	1,2076	1,1926
6	+	-	+	-	1,2010	1,1169
7	-	+	+	-	1,0177	0,3455
8	+	+	+	-	0,9034	0,3180
9	-	-	-	+	1,1848	1,2158
10	+	-	-	+	1,1804	1,1617
11	-	+	-	+	1,1170	0,4606
12	+	+	-	+	1,1652	0,3848
13	-	-	+	+	1,1158	1,1899
14	+	-	+	+	1,1229	1,1216
15	-	+	+	+	1,1452	0,5044
16	+	+	+	+	1,1456	0,3451

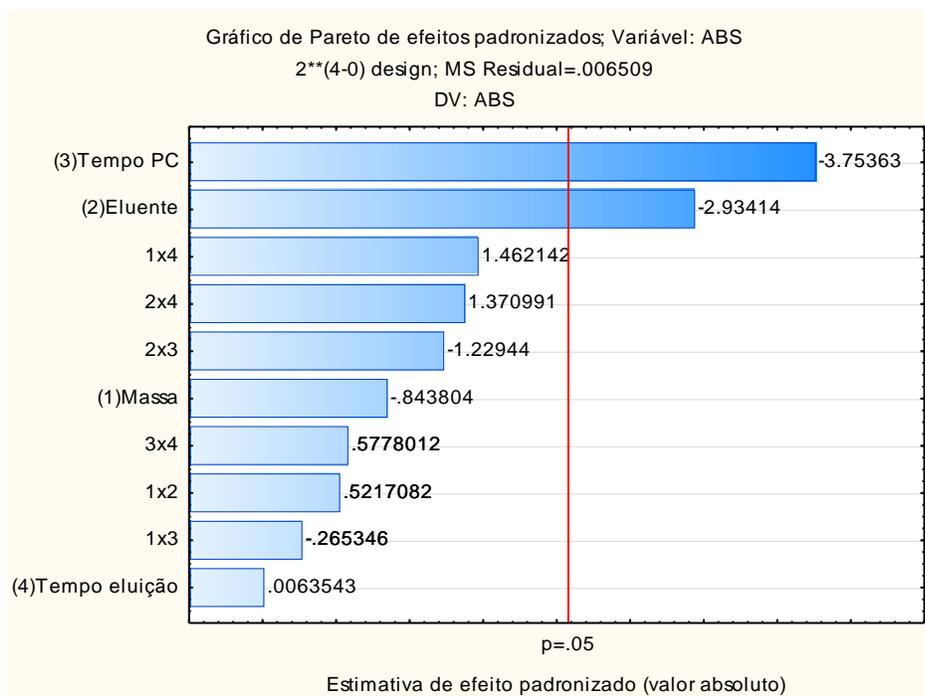


Figura 19 - Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações para o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$.

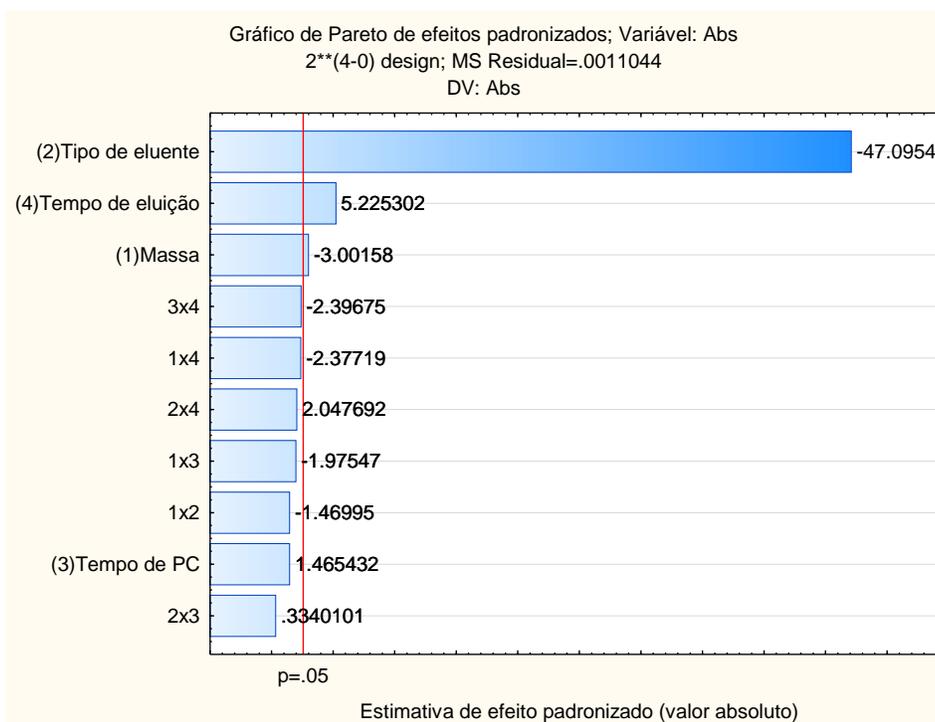


Figura 20 - Diagrama de Pareto dos efeitos principais e suas interações para o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$.

Com base no diagrama de Pareto para o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ representado na Figura 19, o tempo de pré-concentração foi o fator mais significativo, demonstrando que um menor tempo de pré-concentração favorece a adsorção de íons Cd(II) empregando MSPE como preparo de amostra. Esse resultado pode ser atribuído à elevada área superficial dos adsorventes, bem como à exposição dos grupos funcionais do ligante modificador na superfície dos mesmos. Além disso, com menor tempo de procedimento, maior frequência analítica é alcançada para o método proposto. Assim, o tempo de pré-concentração de 4 min foi o escolhido para os próximos experimentos. O outro fator significativo, segundo o diagrama de Pareto, foi o tipo de eluente, na qual o ácido nítrico mostrou ser mais eficiente na etapa de dessorção dos íons Cd(II) adsorvidos no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, pois além de ser considerado um dos ácidos de elevada pureza, evita possíveis formação de precipitados com os íons Cd(II) , como pode ocorrer nas eluições com HCl . Os demais fatores, tais como massa e tempo de eluição, por não apresentarem significância para o método proposto, em seus níveis estudados, foram escolhidos em seus menores níveis. Assim, a massa de adsorvente de 20 mg e tempo de eluição de 2 min empregados foram escolhidos para os próximos experimentos. Entretanto, com base no diagrama de Pareto referente ao adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ (Figura 20), pode-se observar que o tipo de eluente foi o fator mais significativo no planejamento proposto. De forma similar ao adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$, o ácido nítrico foi mais eficiente na etapa de dessorção de íons Cd(II) , uma vez que representa um dos ácidos mais fortes e de elevada pureza, sendo capaz de eluir quantitativamente os íons Cd(II) da superfície do $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ com uma concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. Aliado ao tipo e à força do eluente, o tempo de eluição foi o segundo fator de maior relevância, com efeito positivo (5,2253), demonstrando que maior sinal analítico é alcançado quando há maior tempo de contato entre as nanopartículas e o eluente. Sendo assim, um tempo de 8 minutos foi escolhido para os experimentos futuros. O terceiro e último fator significativo foi a massa de adsorvente, em seu menor nível (20 mg), indicando que mesmo em pequenas quantidades o adsorvente é eficiente para pré-concentração/extração de íons Cd(II) . O tempo de pré-concentração não foi um fator significativo, portanto o tempo de 4 minutos foi escolhido para os próximos experimentos como forma de aumentar a frequência analítica do método proposto. Na Tabela 10, estão apresentados os fatores otimizados no método em estudo.

Tabela 10 – Fatores otimizados para os adsorventes em estudo.

Fatores	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -ABT	MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT
pH	7,0	6,0
Massa (mg)	20	20
Tipo de eluente (1,5 mol L ⁻¹)	HNO ₃	HNO ₃
Tempo de pré-concentração (min)	4	4
Tempo de eluição (min)	2	8

5.5 Efeito dos íons potencialmente interferentes

A presença de íons metálicos potencialmente interferentes na pré-concentração de íons Cd(II) nos sítios ativos dos nanocompósitos Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT foi investigada empregando a MSPE, sob condições otimizadas, a fim de avaliar a seletividade dos adsorventes. O desempenho seletivo dos nanocompósitos frente aos íons Cd(II) foi avaliado na presença dos seguintes íons concomitantes: Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Mg(II) e Ca(II), em diferentes proporções e o limite de tolerância, definido como a concentração máxima de íons interferentes na qual afetam a recuperação do sinal analítico do Cd(II), foi de 90,01 a 110,01%. Assim, a influência de cada concomitante na pré-concentração de cádmio foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas cádmio com àquelas contendo o concomitante. Para isto, 10 mL de solução de Cd(II) na concentração de 5 µg L⁻¹ quando utilizado o adsorvente Fe₃O₄@SiO₂-ABT e em 10 µg L⁻¹ quando utilizado o adsorvente MWCNT-Fe₃O₄@ABT foram pré-concentrados nas proporções de concentração do analito:interferente de 1:1, 1:5 e 1:10. Na Tabela 11, estão reunidos os percentuais de recuperação do sinal analítico de cádmio na presença de cada concomitante.

Tabela 11 - Influência de possíveis íons interferentes na pré-concentração de Cd(II) no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$.

Íons metálicos	Proporção de concentração analito:interferente	Recuperação para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ (%)	Recuperação para $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ (%)
Pb(II)	1:1	107,20±2,44	97,80±1,97
	1:5	96,14±4,27	94,59±0,01
	1:10	102,35±0,17	103,25±
Ni(II)	1:1	101,85±1,35	108,50±2,31
	1:5	101,45±0,67	107,20±10,12
	1:10	108,00±1,41	104,79±8,89
Mn(II)	1:1	97,26±11,03	90,24±2,64
	1:5	100,44±4,32	110,01±4,29
	1:10	90,79±3,28	101,14±2,18
Cu(II)	1:1	104,47±1,12	101,20±3,53
	1:5	91,69±5,13	99,61±1,87
	1:10	104,57±2,89	102,09±6,17
Mg(II)	1:1	110,06±1,01	91,00±1,89
	1:5	98,04±2,85	90,01±7,25
	1:10	94,68±3,79	96,33±4,33
Ca(II)	1:1	103,57±1,01	97,14±0,01
	1:5	100,63±2,02	91,13±0,04
	1:10	100,30±0,27	92,48±1,33
Todos	1:1	98,01±0,44	104,54±0,07

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, para os íons potencialmente interferentes estudados, mesmo em níveis mais elevados de concentração, não houve impacto na pré-concentração de Cd(II) na superfície dos adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, em pH 6,0 e 7,0, respectivamente. Tal fato pode ser atribuído à elevada área superficial dos nanocompósitos e à quantidade de sítios de ligação disponíveis nos mesmos, associados ainda à técnica seletiva de TS-FF-AAS. Assim, mediante o exposto, o método proposto demonstrou ter capacidade para ser aplicado em diferentes matrizes amostrais na determinação de íons Cd(II).

5.6 Desempenho analítico do método MSPE/TS-FF-AAS

Com o objetivo de avaliar o desempenho analítico do método proposto para determinação de íons Cd(II) empregando os nanocompósitos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, bem como avaliar o efeito do recobrimento do núcleo magnético com sílica e nanotubos de carbono, curvas analíticas foram construídas sob condições otimizadas empregando o procedimento de MSPE e análise direta no TS-FF-AAS. Na

Figura 21, estão apresentadas as curvas analíticas sem e com etapa de pré-concentração para os adsorventes $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$.

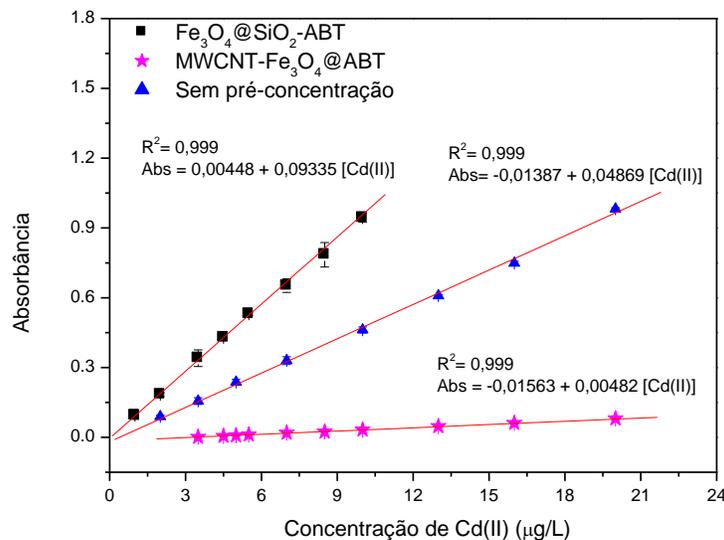


Figura 21 - Curva analítica com e sem a etapa de pré-concentração de íons Cd(II) nos nanocompósitos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$.

A partir dos dados apresentados na Figura 21, figuras de mérito como fator de pré-concentração (FP), obtido através da razão entre os coeficientes angulares da curva com e sem etapa de pré-concentração, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), definidos como três e dez vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração, respectivamente, foram obtidos. Outros parâmetros analíticos, importantes para avaliação de métodos de pré-concentração, tais como: fator de enriquecimento (FE), calculado pela razão entre o volume de amostra (10 mL) e volume de eluição (250 µL); eficiência de concentração (EC), dada pela divisão do FP pelo tempo de pré-concentração otimizado (4 min); e índice de consumo (IC), obtido através da razão do FP pelo volume de amostra (10 mL), foram calculados e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Figuras de mérito para pré-concentração de Cd(II) na superfície das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$.

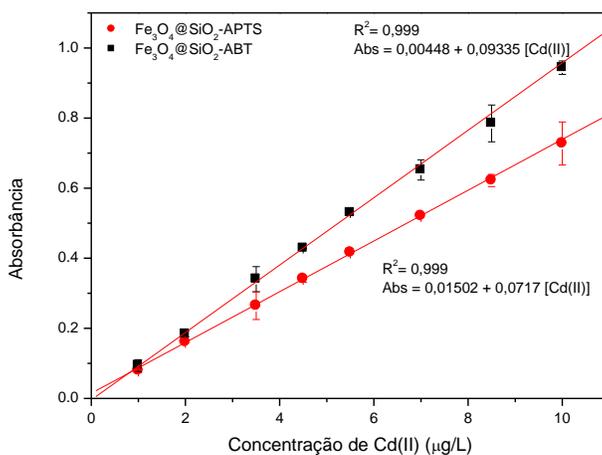
Parâmetros	Valores Obtidos	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$
FP	19,36	10,10
FE	40	40
EC min^{-1}	4,84	2,52
IC mL^{-1}	1,94	1,01
FA hr^{-1}	10	5
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,02	0,11
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,064	0,38

FP: Fator de Pré-concentração; FE: Fator de Enriquecimento; EC: Eficiência de Concentração; IC: Índice de Consumo; FA: Frequência Analítica; LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação.

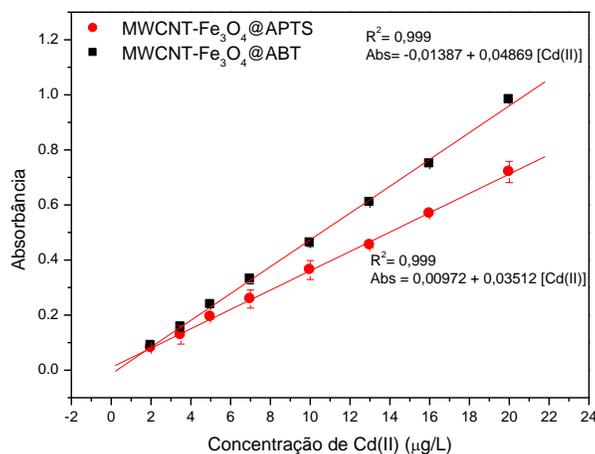
De acordo com os resultados obtidos, é possível constatar que o adsorvente com recobrimento de sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$) obteve melhor desempenho na adsorção de íons Cd(II) quando comparado ao adsorvente com nanotubos de carbono magnéticos ($\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$), comprovando desta forma, que além de proporcionar ao material magnético uma maior estabilidade química impedindo processos de oxidação, os recobrimentos de sílica também proporcionam um aumento do fator de pré-concentração, eficiência de consumo, índice de consumo e frequência analítica do método, fatores que corroboram para o aumento da extração/pré-concentração de íons cádmio e rapidez do método. Além disso, o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ apresentou menor limite de detecção e quantificação, contribuindo para o aumento da sensibilidade do método de pré-concentração de íons Cd(II). Esses resultados podem ser explicados pelas propriedades dos materiais de sílica e nanotubo, uma vez que, apesar da magnetita suportada em MWCNTs apresentar vantagens como elevada área de superfície específica, bem como alto grau de estabilidade química e porosidade, o caráter hidrofóbico dos MWCNTs reduz sua dispersão em meio aquoso, e consequentemente limitam sua aplicação para processos de extração de metais pesados. Por outro lado, a magnetita recoberta com sílica, além de apresentar vantagens como estrutura porosa, estabilidade química, permeabilidade seletiva de tamanho e biocompatibilidade, a mesma apresenta caráter hidrofílico e não só permite que o adsorvente aumente sua dispersão em meio aquoso, como também impede que a magnetita se aglomere, fornecendo mais locais de ligação para a adsorção do analito [170].

Ainda, com o propósito de avaliar o aumento considerável da sensibilidade do método proposto promovida pela co-funcionalização das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}$

APTS e MWCNT-Fe₃O₄@APTS com 2-aminobenzotiazol, curvas analíticas foram construídas com etapa de pré-concentração (Figura 22). A partir da razão entre a inclinação das curvas construídas com e sem co-funcionalização, um aumento de 1,3 e 1,4 vezes no sinal analítico pode ser observado, quando utilizado os adsorventes co-funcionalizados Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT, respectivamente, comprovando desta forma, a influência do grupo tiazol presente no ligante 2-aminobenzotiazol na pré-concentração de íons Cd(II).



(A)

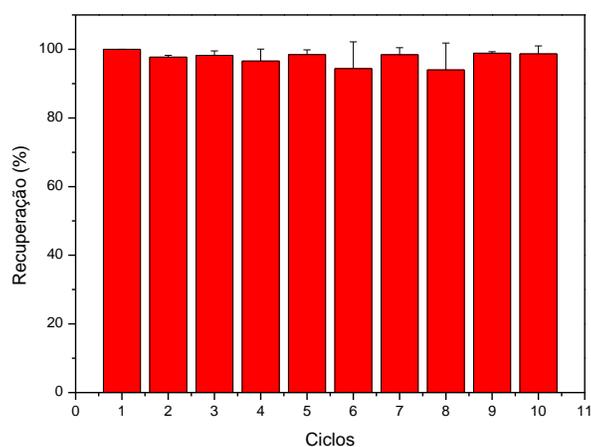


(B)

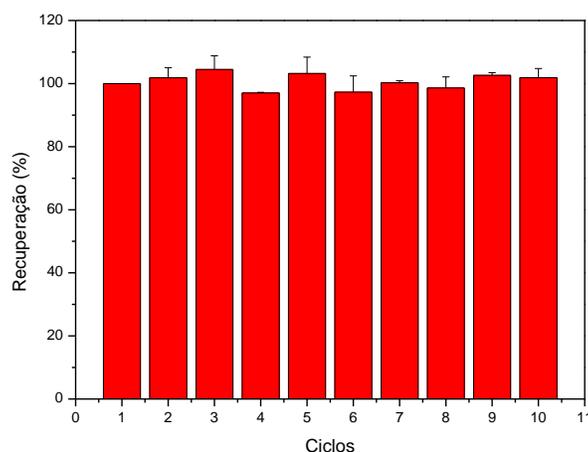
Figura 22 - Curvas analíticas com etapa de pré-concentração de íons Cd(II) no adsorvente: A) Fe₃O₄@SiO₂-APTS e Fe₃O₄@SiO₂-ABT B) MWCNT-Fe₃O₄@APTS e MWCNT-Fe₃O₄@ABT.

5.7 Estudo de Reuso dos Adsorventes

O estudo de reutilização de um adsorvente é um fator muito importante para avaliar seu desempenho e aplicabilidade em termos econômicos e ambientais. Com a finalidade de investigar a reutilização e estabilidade das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, os adsorventes foram submetidos a dez ciclos de adsorção-dessorção consecutivos sob condições otimizadas, os resultados estão apresentados na Figura 23A e 23B, respectivamente. As avaliações em termos de porcentagem de recuperação demonstram que após os ciclos não houve perda significativa do sinal analítico, atestados pelos valores satisfatórios de recuperação variando entre 93,04% a 103,19%. Dessa forma, compreende-se que os adsorventes são estáveis e com elevado potencial de reuso em processos de extração.



(A)



(B)

Figura 23 - Estudo de reuso com dez ciclos de adsorção-dessorção para os adsorventes: A) Fe₃O₄@SiO₂-ABT e B) MWCNT-Fe₃O₄@ABT. Condições: 20 mg de adsorvente; 10 mL de solução de Cd(II) 20 µg L⁻¹; Tempo de pré-concentração= 4 minutos; Tempo de eluição= 2 min (Fe₃O₄@SiO₂-ABT) ou 8 min (MWCNT-Fe₃O₄@ABT) 250 µL de HNO₃ 1,5 mol L⁻¹.

5.8 Aplicabilidade do método proposto

Para avaliar a precisão e exatidão da metodologia proposta, testes de adição e recuperação de analito foram efetuados em amostras de água mineral, de torneira, tabaco, chá mate e arroz. As recuperações alcançadas apresentaram valores satisfatórios variando entre 90,74% e 103,20% no TS-FF-AAS (Tabela 13 e 14) e entre 91,00% a 109,17% referente à validação em GFAAS (Tabela 15 e 16), o qual foi utilizado como técnica de referência. A partir desses estudos foi realizado o teste t pareado, em um nível de 95% de confiança (Tabela 17), os valores de t calculado apresentados demonstram que não houve diferença significativa entre os métodos por TS-FF-AAS e GFAAS. Assim, de acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o método para determinação de íons Cd(II), empregando Fe₃O₄@SiO₂-ABT e MWCNT-Fe₃O₄@ABT como adsorventes magnéticos juntamente com a MSPE, demonstrou ser exato e confiável, podendo ser aplicado em diferentes matrizes de água e alimentícias. Ainda, é possível constatar que as concentrações encontradas de cádmio nas diferentes amostras de água (Tabela 13 e 15) estão dentro dos limites permitidos pelo CONAMA (0,01 mg L⁻¹) [52]. Já para as amostras de alimentos (Tabela 14 e 16), foi possível constatar que as quantidades de Cd(II) encontradas nas

amostras de arroz e chá estão dentro dos limites permitidos pela ANVISA ($0,40 \text{ mg Kg}^{-1}$), enquanto que para as amostras de tabaco os valores encontrados foram superiores aos permitidos pela ANVISA ($0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$) [53].

Tabela 13 – Aplicação do método na pré-concentração de íons Cd(II) utilizando o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$ em amostras de água e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.

Amostras	Cd(II) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Cd (II) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		% Recuperação	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$
Mineral 1	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	$3,35\pm 0,24$	$5,36\pm 0,27$	$95,78\pm 6,98$	$107,25\pm 5,32$
Mineral 2	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	$3,42\pm 0,34$	$5,16\pm 0,15$	$97,79\pm 9,86$	$103,27\pm 3,06$
Mineral 3	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	$3,20\pm 0,11$	$5,04\pm 0,51$	$91,50\pm 3,15$	$100,72\pm 10,28$
Água de torneira	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	$3,39\pm 0,28$	$4,63\pm 0,11$	$96,86\pm 8,17$	$92,65\pm 2,24$

Tabela 14 - Aplicação do método na pré-concentração de íons Cd(II) utilizando o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$ em amostras de tabaco, chá mate e arroz e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.

Amostras	Cd(II) adicionado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd (II) encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		% Recuperação	
		$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-ABT}$	$\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@ABT$
Tabaco	0	$0,26\pm 0,02$	$0,29\pm 0,01$	-	-
	0,8	$1,08\pm 0,02$	$1,03\pm 0,07$	$102,46\pm 1,22$	$94,63\pm 5,72$
Chá mate	0	$0,30\pm 0,03$	$0,28\pm 0,04$	-	-
	0,8	$1,03\pm 0,02$	$0,98\pm 0,03$	$94,86\pm 3,16$	$91,56\pm 1,10$
Arroz	0	$0,18\pm 0,01$	$0,17\pm 0,01$	-	-
	0,8	$0,98\pm 0,08$	$1,00\pm 0,07$	$98,10\pm 7,69$	$101,58\pm 8,00$

Tabela 15 – Determinação de Cd(II) em amostras de água e validação em GFAAS como técnica de referência.

Amostras	Cd(II) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Cd (II) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		% Recuperação	
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - 2- ABT	MWCNT- Fe ₃ O ₄ @ABT	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - - ABT	MWCNT- Fe ₃ O ₄ @ABT	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - - ABT	MWCNT- Fe ₃ O ₄ @ABT
Mineral 1	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	3,67±0,18	4,75±0,14	104,98±5,07	94,95±2,82
Mineral 2	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	3,31±0,43	4,55±0,03	94,80±2,24	91,06±0,60
Mineral 3	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	3,28±0,33	4,97±0,29	93,60±9,43	99,44±5,79
Água de torneira	0	0	N.D	N.D	-	-
	3,5	5,0	3,67±0,02	4,81±0,14	104,79±0,60	96,18±2,87

Tabela 16 - Determinação de Cd(II) em amostras de tabaco, chá mate e arroz e validação em GFAAS como técnica de referência.

Amostras	Cd(II) adicionado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd (II) encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		% Recuperação	
		Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - ABT	MWCNT- Fe ₃ O ₄ @ABT	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - ABT	MWCNT- Fe ₃ O ₄ @ABT
Tabaco	0	0,29±0,01	0,29±0,01	-	-
	0,8	1,19±0,01	1,18±0,03	109,63±0,66	108,45±2,26
Chá mate	0	0,29±0,01	0,28±0,01	-	-
	0,8	1,17±0,03	1,16±0,05	107,61±3,05	107,40±4,73
Arroz	0	0,18±0,01	0,18±0,01	-	-
	0,8	0,94±0,02	0,95±0,01	95,75±2,68	97,17±0,59

Tabela 17 - Teste t pareado entre as análises realizadas no TS-FF-AAS e no GFAAS.

Amostras	t	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - ABT	MWCNT-Fe ₃ O ₄ @ABT
Água	t<2,365 ^a	-1,3430	1,3106
Tabaco	t<12,706 ^b	-1,5185	-0,9145
Chá mate	t<12,706 ^b	-0,9245	-0,9428
Arroz	t<12,706 ^b	0,8959	0,8035

^aValor de t (tabelado) obtido em um intervalo de confiança de 95% (t-Student) para n=8; ^bValor de t (tabelado) em um intervalo de confiança de 95% (t-Student) para n=2. (Valores de t na ref. [171]).

6. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais obtidos puderam comprovar o desenvolvimento de um método simples, rápido e seletivo, utilizando os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, como fases sólidas, para determinação de íons cádmio. Os nanocompósitos magnéticos sintetizados a partir da combinação de propriedades físicas e químicas da magnetita com os recobrimentos de sílica e de nanotubos de carbono, demonstraram satisfatórios fatores de pré-concentração, baixos limites de detecção e quantificação, além de baixo consumo de solução e satisfatória frequência analítica, devido às vantagens da separação magnética. Mediante ao exposto, os adsorventes desenvolvidos possibilitam extrair baixas concentrações de Cd(II) em amostras de água e alimentícias, em matrizes complexas, com elevada tolerância a cátions potencialmente interferentes. A baixa interferência de íons concomitantes visualizada para o método proposto pode ser atribuída à elevada área superficial dos nanocompósitos e consequentemente à quantidade de sítios de ligação disponíveis, associados à técnica seletiva de espectrometria de absorção atômica em chama com forno tubular e aerossol térmico. Além disso, os nanocompósitos demonstraram serem significativamente estáveis frente a vários ciclos de pré-concentração/eluição. De modo geral, os resultados obtidos apontam os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ e $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$ como promissores em estudos de remoção de contaminantes em processos analíticos, visando a pré-concentração de íons e sua consequente determinação em matrizes aquosas. Toda via, vale ressaltar que o adsorvente $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-ABT}$ apresentou melhor desempenho analítico do que o adsorvente $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ABT}$, uma vez que os recobrimentos de sílica apresentam vantagens por serem estruturas porosas, com caráter hidrofílico e estabilidade química relevante.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Jarup, L. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.*, v. 68, n. 1, p. 167-182, **2003**.
- [2] Jaishankar, M.; Mathew, B.B.; Shah, M.S.; Gowda, K.R.S. Biosorption of Few Heavy Metal Ions Using Agricultural Wastes. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, v. 2, n.1, p. 1-6, **2014**.
- [3] Nagajyoti, P.C.; Lee K.D.; Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.*, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.
- [4] Bradl, H. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation vol.6, London: Academic Press, **2002**.
- [5] He, Z.L.; Yang, X.E.; Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J. Trace. Elem. Med. Biol.*, v. 19, p. 125-140, **2005**.
- [6] Shallari, S.; Schwartz, C.; Hasko A.; Morel J.L. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total Environ.*, v. 209, p. 133-142, **1998**.
- [7] Giakisikli, G., Anthemidis, A.N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytical Chimica Acta*, v. 789, p. 1-16, **2013**.
- [8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008). Public Health Statement Aluminium. ATSDR Publication CAS#7429-90-5.
- [9] Baselt, R.C.; Cravey, R.H. Disposition of toxic drugs and chemicals in man. Chicago: Chemical Toxicology Inst, **1995**.
- [10] IARC (1993) Cadmium. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- [11] Waalkes, M.P. Cadmium and carcinogenesis. In: Berthan G (ed) Handbook on metal-ligand interactions of biological fluids, New York: Dekker, v. 2, p. 471-482, **1995**.
- [12] Waalkes, M.P.; Misra, R.R.; Cadmium carcinogenicity and genotoxicity. In: Chang LW, Magos L, Suzuli T (eds) Toxicology of metals. CRC, Boca Raton, FL, p. 231-243, **1996**.
- [13] Sarkar, A.; Pilani, B.; Goa, B.; Ravindran, G.; Krishnamurthy, V. A Brief Review on the Effect of Cadmium Toxicity: From Cellular to Organ Level. *International Journal of Bio-Technology and Research*, v. 3, p. 17-36, **2013**.

- [14] Nriagu, J. A silent killer of environmental metal poisoning. *Environ Pollut* v. 50, p. 139-161, **1988**.
- [15] Wilson D.N. Cadmium—market trends and influences. In: Cadmium association (ed) Cadmium 87, Proceedings of the 6th International Cadmium Conference, London, p. 9-16, **1988**.
- [16] Jammula, K.; Suggala, V. S.; Gattumane, M.M.; Vuppala, V. Estimation of structural and mechanical properties of Cadmium Sulfide/ PVA nanocomposite films. *Heliyon*, v. 5, p. 1851, **2019**.
- [17] Pius, J. Review Mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.238, p. 272-279, **2009**.
- [18] Waalkes, M. Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research*, v. 533, p.107-120, **2003**.
- [19] Soylak, M., Unsal, Y.E. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, p. 1511-1515, **2010**.
- [20] Pyrzyńska, K. Redox speciation of chromium using sorption-based systems. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 32, p. 100-112, **2012**.
- [21] Robinson, J. W.; Observations in atomic absorption spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 27, p. 465-469, **1962**.
- [22] Gáspár, A.; Berndt, H.; Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 55, p. 587-597, **2000**.
- [23] Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. OnLine Coupling of a Flow Injection System to TS-FF-AAS for Preconcentration and Determination of Lead in Water and Vegetables. *Analytical Letters*, v. 38, n. 9, p. 1427-1443, **2005**.
- [24] Safarikova, M.; Safaric, I. Magnetic solid-phase extraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 194, p. 108-112, **1999**.

- [25] Silva, A. K.; Sobieski, E.; Viana, L. H.; et al. Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. *Scientia Chromatographica*, v. 8, n. 4, p. 239-256, **2016**.
- [26] Francisquini, E.; Schoenmaker, J.; Souza, J. A. Nanopartícula Magnética e suas Aplicações. In: Alves, W. A. Química Supramolecular e Nanotecnologia. Rio de Janeiro: Atheneu, p. 269-289, **2015**.
- [27] Cornell R. M.; Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [28] Majewski, P.; Thierry, B. Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, v. 32, n. 3-4, p. 203-215, **2007**.
- [29] Rocío-Bautista, P.; Pino, V. Extraction Methods Facilitated by the use of Magnetic Nanoparticles. In: Analytical Separation Science. Wiley-VCH, p. 1681-1723, **2015**.
- [30] Wang, P.; Wang, X.; Yu, S.; Zou, Y.; Wang, J.; Chen, Z.; et al. Silica coated Fe₃O₄ magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater. *Chem Eng J.*, v. 306, p. 280-288, **2016**.
- [31] Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L., Fu, S. K. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 262, p. 87-93, **2005**.
- [32] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 58, n. 7, p. 1177-1233, **2003**.
- [33] Poole, C. F. (2003). New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 362-373.
- [34] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M-R. M.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1-9, **2006**.
- [35] Khazaeli, S.; Nezamabadi, N.; Rabani, M.; Panahi, H.A. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 147-153, **2013**.
- [36] Iijima, S. Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, v. 354, p. 56-58, **1991**.

- [37] Corazza, M. Z.; Santos, P. M.; Segatelli, M. G.; Pereira, A. C.; Tarley, C. R. T. Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. *Quím. Nova*, v. 43, n. 8, p. 1086-1103, **2020**.
- [38] Sitko, R.; Zawisza, B.; Malicka, E. Modification of carbon nanotubos for preconcentration, separation and determination of trace metal ions. *Trends in analytical chemistry*, v. 37, p. 22-31, **2012**.
- [39] Kosa, S.A.; Zhrani, G.Al ; Salam, M.A. Removal of heavymetalsfromaqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Journal Microchemical Engine*, v. 181, p. 159-168, **2012**.
- [40] Corazza, M. Z. Preparo de fases sorventes baseadas em nanotubos de carbono modificados e matrizes poliméricas: aplicação em estudos de pré-concentração/especificação de íons metálicos. **Tese de Doutorado**. UEL, p. 156-178, **2014**.
- [41] Devesa And D Ve´lez. Cadmium: Properties and Determination. Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Paterna, Elsevier Ltd. All rights reserved. 2016.
- [42] Wilson, D.N. Cadmium—market trends and influences. In: Cadmium association (ed) Cadmium 87, Proceedings of the 6th International Cadmium Conference, London, p. 9-16, **1988**.
- [43] Waalkes, M. Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research*, v. 533, p.107-120, **2003**.
- [44] Ryu, D.Y.; Lee, S.J.; Park, D.W.; Choi, B.S.; Klassen, C.D.; Park, J.D. Dietary iron regulates intestinal cadmium absorption through iron transporters in rats. *Toxicol. Lett.*, v. 152, p. 19-25, **2004**.
- [45] Nriagu, J.O. "Cadmium in the Atmosphere and in Precipitation," Cadmium in the Environment, Part 1, Ecological Cycling, John Wiley & Sons, p. 71-114, **1980**.
- [46] Nriagu, J. A silent killer of environmental metal poisoning. *Environ Pollut* v. 50, p. 139-161, **1988**.
- [47] Baselt, R.C.; Cravey, R.H. Disposition of toxic drugs and chemicals in man. Chicago: Chemical Toxicology Inst, **1995**.

- [48] Waalkes, M.P. Cadmium and carcinogenesis. In: Berthan G (ed) Handbook on metal-ligand interactions of biological fluids, New York: Dekker, v. 2, p. 471-482, **1995**.
- [49] Waalkes, M.P.; Misra, R.R.; Cadmium carcinogenicity and genotoxicity. In: Chang LW, Magos L, Suzuli T (eds) Toxicology of metals. CRC, Boca Raton, FL, p. 231-243, **1996**.
- [50] Mannino, D.M., Holguin, F., Greves, H.M., Savage-Brown, A., Stock, A.L., Jones, R.L. Urinary cadmium levels predict lower lung function in current and former smokers: data from the third national health and nutrition examination survey. *Thorax*. v. 59, p. 194–198, **2004**.
- [51] Pyrzynska, K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, **2018**.
- [52] CONAMA, Conselho nacional do meio ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf> Acessado em: 27 de Junho de 2021
- [53] BRASIL, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 42, de 29 de Agosto de 2013. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis> Acessado em: 27 de Junho de 2021
- [54] Carolin, C.F.; Kumar, P.S.; Saravanan, A.; Joshiba, G.J.; Naushad, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 5, p. 2782-2799, **2017**.
- [55] Rodriguez-Narvaez, O.M.; Peralta-Hernandez, J.M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E.R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.*, v. 323, p. 361-380, **2017**.
- [56] Tarley, C.R.T.; Basaglia, A. M.; Corazza, M. Z.; Segatelli, M. G. Synthesis of Pb(II)-Imprinted Poly(Methacrylic Acid) Polymeric Particles Loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for Micro-Solid Phase Preconcentration of Pb²⁺ On-line Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *RSC Advances*, v. 7, p. 33001-33011, **2017**.

- [57] 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**.
- [58] Latorre, C.H.; García, J.B.; Martín, S.G.; Crecente, R.M.P.; Jimenez, J.O. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Anal. Chim. Acta.*, v. 892, p. 10-26, 2015.
- [59] Pooles, C.F.; Poole, K. Principles and Practice of Solid-Phase Extraction. Comprehensive sampling and Sample Preparation. Analytical Techniques for Scientists. v. 2, p. 273-297, 2012.
- [60] Walker, V., & Mills, G. A. Solid-phase extraction in clinical biochemistry. *Annals of Clinical Biochemistry*, v. 39, n. 5, p. 464–477, **2002**.
- [61] Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Hekmati, A., & Roosta, M. Solid phase extraction of heavy metals on chemically modified silica-gel with 2-(3-silylpropylimino) methyl)-5-bromophenol in food samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 93, n. 8, p. 843–857, **2013**.
- [62] Gouda, A. A., & Al Ghannam, S. M. Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples. *Food Chemistry*, v. 202, 409–416, **2016**.
- [63] Jia, X., Gong, D., Zhao, J., Ren, H., Wang, J., & Zhang, X. (2018). Zwitterion-functionalized polymer microspheres as a sorbent for solid phase extraction of trace levels of V(V), Cr(III), As(III), Sn(IV), Sb(III) and Hg(II) prior to their determination by ICP-MS. *Microchimica Acta*, v. 185, n. 4, **2018**.
- [64] Silva, A. K.; Sobieski, E.; Viana, L. H.; et al. Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. *Scientia Chromatographica*, v. 8, n. 4, p. 239-256, **2016**.
- [65] Feng, J.; Qiu, H.; Liu, X.; Jiang, S. The development of solid-phase microextraction fibers with metal wires as supporting substrates. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 46, p. 44 – 58, **2013**.
- [66] Spieteluna, A.; Marcinkowski, L.; De La Guardia, M.; Namiesnik, J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry: Review. *Journal of Chromatography A*, v. 1321, p. 1–13, **2013**.

- [67] Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, v. 86, p. 412-431, **2003**.
- [68] Curbelo, M.A.G, Herrera, A.V., Borges, J.H., Delgado, M.A.R. *Journal of Separation Science*, v. 36, p. 556, **2013**.
- [69] Robinson, P.J.; Dunnill, P.; Lilly, M.D. The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 15, p. 603-606, **1973**.
- [70] Wikstrom, P.; Flygare, S.; Grondalen, A.; Larsson, P.O. Magnetic aqueous two-phase separation: A new technique to increase rate of phase-separation, using dextran-ferrofluid or larger iron oxide particles. *Anal. Biochem.*, v. 167, p. 331-339, **1987**.
- [71] Towler, P.H.; Smith, J. D.; Dixon, D.R. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. *Anal. Chim. Acta.*, v. 328 p. 53-59, **1996**.
- [72] Safariköová, M.; Safarik, I. Magnetic solid-phase extraction. *J. Magn. and Magnetic Mater.*, v. 194, p. 108-112, **1999**.
- [73] Towler, P.H. ; Smith, J.D.; Dixon, D.R. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite, *Anal. Chim. Acta.* v. 328, p. 53-59, **1996**.
- [74] Chen, L.; Li, B. Application of magnetic molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. *Anal. Methods*, v. 4, p. 2613-2621, **2012**.
- [75] Iconaru, S. L., Guégan, R., Popa, C. L., Motelica-Heino, M., Ciobanu, C. S., & Predoi, D. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. *Applied Clay Science*, v. 134, p. 128–135, **2016**.
- [76] De S. Dias, F., Guarino, M. E. P. A., Costa Pereira, A. L., Pedra, P. P., de A. Bezerra, M., & Marchetti, S. G. Optimization of magnetic solid phase microextraction with CoFe₂O₄ nanoparticles for preconcentration of cadmium in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 146, p. 1095-1101, **2019**.

- [77] Narimani-Sabegh, S., & Noroozian, E. Magnetic solid-phase extraction and determination of ultra-trace amounts of antimony in aqueous solutions using maghemite nanoparticles. *Food Chemistry*, v. 287, p. 382-389, **2019**.
- [78] Francisquini, E.; Schoenmaker, J.; Souza, J. A. Nanopartícula Magnética e suas Aplicações. In: Alves, W. A. Química Supramolecular e Nanotecnologia. Rio de Janeiro: Atheneu, p. 269-289, **2015**.
- [79] *Cornell R. M.; Schwertmann, U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [80] Chen, L.; Li, B. Application of magnetic molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. *Anal. Methods*, v. 4, p. 2613-2621, **2012**.
- [81] Beveridge, J.S.; Stephens, J.R.; Williams, M.E. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, v. 4, p. 251–273, **2011**.
- [82] Mohammed, L; Gomaa, H.G.; Jesse Zhu, D.R. Magnetic nanoparticles : A review. *Environmental and biomedical applications*, v. 30, p. 1-14, **2017**.
- [83] Chen, Z.; Wu, C.; Zhang, Z.; Wu, W.; Wang, X.; Zhiqiang, Y. Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, v. 29, p. 1601-1608, **2018**.
- [84] Lamer, V.K.; Dinegar, R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* v. 72 , p. 4847–4854, **1950**.
- [85] Lefort, J. Mémoire sur les oxydesferroso-ferriques et leur combinaisons, C. R. *Hebd Seances Acad. Sci.* v. 34, p. 480–491, **1852**.
- [86] Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W.S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 2, **2015**.
- [87] Bagheri, H.; Afkhami, A.; Saber-Tehrani, M.; Khoshsafar, H. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 97, p. 87-95, **2012**.
- [88] Manoochchri, M.; Naghibzadeh, L. A Nanocomposite Based on Dipyrildylamine Functionalized Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes for Separation and

Preconcentration of Toxic Elements in Black Tea Leaves and Drinking Water. *Food Analytical Methods*, v. 10, n. 6, p. 1777–1786, **2016**.

[89] Xu, X.; Wang, M.; Wu, Q.; Xu, Z.; Tian, X. (2017). Synthesis and Application of Novel Magnetic Ion-Imprinted Polymers for Selective Solid Phase Extraction of Cadmium (II). *Polymers*, v. 9, n.12, p. 360, **2017**.

[90] Dakova, I.; Karadjova, I.; Georgieva, V.; Georgiev, G. Ion imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. *Talanta*, v. 78, p. 523-529, **2009**.

[91] Yamini, Y.; Safari, M. Modified magnetic nanoparticles with catechol as a selective sorbent for magnetic solid phase extraction of ultra-trace amounts of heavy metals in water and fruit samples followed by flow injection ICP-OES. *Microchemical Journal*, v. 143, p. 503-511, **2018**.

[92] Filik, H.; Avan, A. A. Dextran modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction coupled with linear sweep voltammetry for the speciation of Cr(VI) and Cr(III) in tea, coffee, and mineral water samples. *Food Chemistry*, v. 292, p. 151–159, **2019**.

[93] Prado, A.G.S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. Aplicação e modificação da sílica-gel obtida de areia. *Quím. Nova*, v. 28, n. 3, **2005**.

[94] Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, **2007**.

[95] Stöber, W.; Fink, A.; “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62-69, **1968**.

[96] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 58, n. 7, p. 1177–1233, **2003**.

[97] Tadjarodi, A.; Abbaszadeh, A.; Taghizadeh, M.; Shekari, N.; Asgharinezhad, A. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology. *Materials Science and Engineering: C*, v. 49, p. 416-421, **2015**.

[98] Azizi, M., Seidi, S., & Rouhollahi, A. (2018). A novel N, N'-bis(acetylacetonate)ethylenediimine functionalized silica-core shell magnetic nanosorbent

for magnetic dispersive solid phase extraction of copper in cereal and water samples. *Food Chemistry*, v. 249, p. 30–37, **2018**.

[99] Zhao, J.; Niu, Y.; Ren, B.; Chen, H.; Zhang, S.; Jin, J.; Zhang, Y. Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ composites for effective removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 574-584, **2018**.

[100] El-Sheikh, A. H.; Nofal, F. S.; Shtaiwi, M. H. Adsorption and magnetic solid-phase extraction of cadmium and lead using magnetite modified with schiff bases. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 4, p. 103229, **2019**.

[101] Huang, Y.; Peng, J.; Huang, X. Allylthiourea functionalized magnetic adsorbent for the extraction of cadmium, copper and lead ions prior to their determination by atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, v. 186, n. 51, **2019**.

[102] Ravelo-Pérez, L. M., Herrera-Herrera, A. V., Hernández-Borges, J., & Rodríguez-Delgado, M. Á. Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, n. 16, p. 2618–2641, **2010**.

[103] Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603-605, **1993**.

[104] Bethune, D. S.; Klang, C. H.; Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vasquez, J.; Beyers, R.; Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, v. 363, p. 605-607, **1993**.

[105] Ferreira, H. S.; Rangel, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quím. Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, **2009**.

[106] Hou, P. X.; Liu, C.; Cheng, H. M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46, p. 2003-2025, **2008**.

[107] Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Creciente, R. M., & Otárola-Jiménez, J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 892, 10–26, **2015**.

[108] El-Sheikh, A. H., Elayyan, E. M., & Salameh, B. A. Magnetic solid phase extraction of cadmium and lead from water prior to FAAS determination: Which is better? Sorbent modification with organic acids or adding organic acids to the

extraction medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, p. 103377, **2019**.

[109] Gugushe, A. S., Mpupa, A., & Nomngongo, P. N. Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite. *Microchemical Journal*, v. 149, 103960, **2019**.

[110] Dehghani, Z.; Dadfarnia, S.; Shabani, A. M. H.; Ehrampoush, M. H.; Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified with Polythiophene as a Sorbent for Simultaneous Solid Phase Microextraction of Lead and Cadmium from Water and Food Samples. *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, v. 7, n. 4, p. 509-523, **2020**.

[111] Alegre, D.C.M.; Santos, P.M.; Oliveira, P.C.; Tarley, C.R.T.; Barros, W.R.P.; Corazza, M.Z. Simple and efficient method for the determination of Cr(VI) ions in water samples using m-MWCNT@APTMS through dispersive magnetic solid phase extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. xx, **2021**.

[112] Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, p. 3533-3539, **1963**.

[113] Robinson, J.W. Observations in atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, v. 27, p. 465-469, **1962**.

[114] Holak, W. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, v. 41, p. 1712-1713, **1969**.

[115] Dědina, J.; Rubeska, I. Hydride atomization in a cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. *Spectrochim. Acta, Part B*, v. 35, p. 119-128, **1980**.

[116] Gáspár, A.; Berndt, H. Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: a new flame method. *Anal. Chem.*, v. 72, p. 240-246, **2000**.

[117] Gáspár, A.; Berndt, H.; Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 55, p. 587-597, **2000**.

[118] Welz, B.; Sperling, M. Atomic Absorption Spectrometry, 3^a Ed, Weinheim:Wiley-VHC, **1999**

- [119] Lemos, V. A., Bezerra, M. A., & Amorim, F. A. C. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 2-3, p. 613–619, **2008**.
- [120] Miranda, K., Dionísio, A. G. G., Pessoa Neto, O. D., Gomes, M. S., & Pereira-Filho, E. R. Determination of Cd levels in smoke condensate of Brazilian and Paraguayan cigarettes by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS). *Microchemical Journal*, v. 100, p. 27–30, **2012**.
- [121] Yang, S.; Jiang, S.; Hu, K.; Wen, X. Investigation of dispersive solidphase extraction combined with slurry sampling thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium. *Microchemical Journal*, v. 154, **2019**.
- [122] Hu, K., Li, P., Yang, S., & Wen, X. Slurry sampling thermospray flame furnace atomic absorption spectrometric determination of bismuth in water and geological samples combined with ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. **35**, p. 526-533, **2020**.
- [123] Wierucka, M.; Biziuk, M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 59, p. 50-58, **2014**.
- [124] Dahaghin, Z.; Mousavi, H. Z.; Sajjadi, A. M. novel magnetic ion imprinted polymer as a selective magnetic solid phase for separation of trace lead(II) ions from agricultural products, and optimization using a Box–Behnken design. *Food Chemistry*, v. 237, p. 275-281, **2017**.
- [125] Li, X.; Zhou, H.; Fu, C.; Wang, F.; Ding, Y.; Kuang, Y. A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 236, p. 144-152, **2016**.
- [126] Hekmatara, H.; Seifi, M.; Forooghi, K.; Mirzaee, S. Synthesis and microwave absorption characterization of SiO₂ coated Fe₃O₄–MWCNT composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 24069-24075, **2014**.
- [127] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4 Ed. Porto Alegre: Bookman, **2010**.

- [128] Candiotti, L. V.; Zan, M. M.; Cámara, M. S.; Goicoechea, H. C. Review Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, v. 124, p. 123–138, **2014**.
- [129] Teófilo, R.F.; Ferreira, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, p. 338-350, **2006**.
- [130] Vidal, C.B., Nascimento, R.F.D., Raulino, G.S.C., Lima, A.C.A., Melo, D.D.Q., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará.
- [131] Silva, F. M.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B; Silva, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (Musa sp) Cad. Pesq., v. 17, p. 71-77, **2010**.
- [132] Qiu, H; Lv, L.; Pan, B-C.; Zhang, Q-J.; Zhang, W-M.; Zhang, Q-X. Critical review in adsorption kinetic models: review. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. v. 10, p.716-724, **2009**.
- [133] Munir, K.; Yusuf, M.; Noreen, Z.; Hameed, A. Isotherm studies for determination of removal capacity of bi-metal (Ni and Cr) ions by aspergillus niger. *Pakistan Journal of Botany, Karachi*, v. 42, p. 593-604, **2009**.
- [134] Caceres, L.; Escude, M.; Fuentes, E.; Baez, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of hazardous materials*, v. 179, p. 795-803, **2010**.
- [135] Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; Mckay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation & Purification Reviews*, v. 29, p. 189-232, **2000**.
- [136] Ko, Y.G.; Lee, H.J.; Oh, H.C.; Choi, U.S. Cu²⁺ sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 489–497, **2013**.
- [137] Yang, G.X.; Jiang, H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater. *Water Research*, v. 48, n. 2001, p. 396–405, **2014**.

- [138] Latorre, C.H.; Mendez, J.A.; Garcia, J.B.; Martin, S.G.; Crecente, R.M.P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 749, p. 16 – 35, **2012**.
- [139] Wong, A.; Foguel, M. V.; Khan, S.; Oliveira, F. M. de; Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T. Development of an electrochemical sensor modified with MWCNT-COOH and MIP for detection of diuron. *Electrochimica Acta*, 182, 122–130, **2015**.
- [140] Lu, Y.K., & Yan, X.P. An Imprinted Organic–Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, v. 76, n. 2, p. 453-457, **2004**.
- [141] Chen, D.; Huang, C.; He, M.; Hu, B. Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Hazard. Mater.*, v. 164, n. 2-3, p. 1146-1151, **2009**.
- [142] Ko, Y. G.; Lee, H. J.; Oh, H. C.; Choi, U. S. Cu²⁺ sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 489-497, **2013**.
- [143] Xie, Z.; Chen, D.; Wang, P.; Luo, Hu.; Tao, L. Organosilica-based ionogels derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance supercapacitor electrodes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 5, p. 3091-3098, **2018**.
- [144] Asgharinezhad, A. A.; Ebrahimzadeh, H. Poly(2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine sample. *Journal of Chromatography A*, 1435, 18–29, **2016**.
- [145] Berber, H.; Alpdogan, G. Solid Phase Extraction of Trace Al(III), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions in Beverages on Functionalized Polymer Microspheres Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations. *Analytical Sciences*, v. 33, n. 12, p. 1427-1433, **2017**.
- [146] Hashemi, M.; Nazari, Z. Preparation of molecularly imprinted polymer based on the magnetic multiwalled carbon nanotubes for selective separation and

spectrophotometric determination of melamine in milk samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 69, p. 98-106, **2018**.

[147] Fan, X., & Li, X. Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles. *New Carbon Materials*, v. 27, n. 2, p. 111-116, **2012**.

[148] Arvand, M., & Hassannezhad, M. Magnetic core-shell Fe₃O₄@SiO₂/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode for amplified electrochemical sensing of uric acid. *Materials Science and Engineering: C*, v. 36, p. 160-167, **2014**.

[149] Deng, K., Li, X., & Huang, H. Synthesis of a novel triad hybrid of noncovalent-assembled nickel (II) porphyrin on graphene oxide encapsulated multiwalled carbon nanotubes and its application. *Electrochimica Acta*, v. 204, p. 84-91, **2016**.

[150] Rana, S.; Mallick, S.; Parida, K. M. Facile Method for Synthesis of Polyamine-Functionalized Mesoporous Zirconia and Its Catalytic Evaluation toward Henry Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 4, p. 2055-2064, **2011**.

[151] Asgharinezhad, A. A.; Ebrahimzadeh, H. Poly(2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine sample. *Journal of Chromatography A*, v. 1435, p. 18-29, **2016**.

[152] Li, M.; Chen, Q.; Yang, C. The effect of the geometry and content of the modified carbon nanotubes on the thermal properties of the composite phase-change materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020.

[153] Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *CARBON*, v. 46, p. 833-840, **2008**.

[154] Diniz, K. M.; Tarley, C. R. T. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction. *Microchemical Journal*, 123, 185-195, **2015**.

[155] Zhao, J.; Niu, Y.; Ren, B.; Chen, H.; Zhang, S.; Jin, J.; Zhang, Y. Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ composites for effective removal

of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 574–584, **2018**.

[156] Basaglia, A. M., Corazza, M. Z., Segatelli, M. G., & Tarley, C. R. T. Synthesis of Pb(ii)-imprinted poly(methacrylic acid) polymeric particles loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for micro-solid phase preconcentration of Pb²⁺ on-line coupled to flame atomic absorption spectrometry. *RSC Advances*, v. 7, n. 52, p. 33001–33011, **2017**.

[157] Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., & Yan, S. Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 234, p. 256–265, **2013**.

[158] Ansari, S., & Masoum, S. A multi-walled carbon nanotube-based magnetic molecularly imprinted polymer as a highly selective sorbent for ultrasonic-assisted dispersive solid-phase microextraction of sotalol in biological fluids. *The Analyst*, v. 143, n. 12, p. 2862–2875, **2018**.

[159] Tarigh, G.D.; Shemirani, F. Magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead (II) and manganese (II) in various matrices. *Talanta*, v. 115, p. 744–750, **2013**.

[160] Azarkamanzad, Z., Farzaneh, F., Maghami, M., & Simpson, J. Synthesis, crystal structure and immobilization of a new cobalt (II) complex with 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ligand on modified magnetic nanoparticles as a catalyst for the oxidation of alkanes. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 30, **2019**.

[161] Diniz, K. M.; Tarley, C. R. T. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction. *Microchemical Journal*, v. 123, p. 185–195, **2015**.

[162] Zhou, L.; Pan, S.; Chen, X.; Zhao, Y.; Zou, B.; Jin, M. Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe₃O₄@SiO₂-MWCNTs core-shell magnetic microspheres. *Chemical Engineering Journal*, v. 257, p. 10–19, **2014**.

- [163] Alegre, D.C.M.; Santos, P.M.; Oliveira, P.C.; Tarley, C.R.T.; Barros, W.R.P.; Corazza, M.Z. Simple and efficient method for the determination of Cr(VI) ions in water samples using m-MWCNT@APTMS through dispersive magnetic solid phase extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. xx, **2021**.
- [164] SciFinder. Palavras-chaves “[3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane”, “2-aminobenzothiazole”, acesso em: junho de 2021.
- [165] Kaur, S., Kaur, K., Kaur, A., & Singh Aulakh, J. SiO₂@Fe₃O₄-SB nano-hybrids as nanosorbent for preconcentration of Cadmium ions from environmental water samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 103448, **2019**.
- [167][166] Sanati, A. M.; Kamari, S.; Ghorbani, F. Application of response surface methodology for optimization of cadmium adsorption from aqueous solutions by Fe₃O₄@SiO₂@APTMS core-shell magnetic nanohybrid. *Surfaces and Interfaces*, v. 17, p. 100374, **2019**.
- [168][167] Panjali, Z.; Asgharinezhad, A. A.; Ebrahimzadeh, H.; Karami, S.; Loni, M.; Rezvani, M.; Shahtaheri, S. J. Development of a selective sorbent based on a magnetic ion imprinted polymer for the preconcentration and FAAS determination of urinary cadmium. *Analytical Methods*, v. 7, n. 8, p. 3618-3624, **2015**.
- [168] Arasteh, R.; Masoumi, M.; Rashidi, A.M.; Moradi, L.; Samimi, V.; Mostafavi, S.T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 4447-4455, **2010**.
- [169] Rafael Ferreira Godoy. Remediação de Cromo Hexavalente Utilizando Polissulfeto de Cálcio – Estudo de Caso: Dissertação de mestrado Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 04 de Dezembro de 2014. p. 39.
- [170] Safa, F.; Alinezhad, Y. Ternary Nanocomposite of SiO₂/Fe₃O₄/Multi-Walled Carbon Nanotubes for Efficient Adsorption of Malachite Green: Response Surface Modeling, Equilibrium Isotherms and Kinetics. *Silicon*, v. 12, n. 4, **2019**.
- [171] Magalhães, M. N.; Lima, A.C.P. Noções de probabilidade e estatística. 4. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, **2002**.