

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANO LUCAS PAIVA DOS SANTOS

APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS PARA DETERMINAÇÃO  
MULTIELEMENTAR POR ICP OES E FAAS EM ÁGUAS NATURAIS

CURITIBA

2025

ADRIANO LUCAS PAIVA DOS SANTOS

**APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS PARA DETERMINAÇÃO  
MULTIELEMENTAR POR ICP OES E FAAS EM ÁGUAS NATURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Coorientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Clarice Dias Britto do Amaral

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÉNCIA E TECNOLOGIA

Santos, Adriano Lucas Paiva dos  
Aplicação de solventes eutéticos profundos para determinação multielementar por ICP OES e FAAS em águas naturais / Adriano Lucas Paiva dos Santos. – Curitiba, 2025.  
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marco Tadeu Grassi  
Coorientador: Clarice Dias Britto do Amaral

1. Solventes. 2. Espectrometria. 3. Hidrogéis. 4. Água do mar. 5. Água do rio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Grassi, Marco Tadeu. IV. AmaralClarice Dias Britto do. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ADRIANO LUCAS PAIVA DOS SANTOS**, intitulada: **Aplicação de solventes eutéticos profundos para determinação multielementar por ICP OES e FAAS em águas naturais**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Julho de 2025.

Assinatura Eletrônica  
28/07/2025 08:59:09.0  
MARCO TADEU GRASSI  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
30/07/2025 10:40:55.0  
MARIO HENRIQUE GONZALEZ  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST.PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO/SJR. PRETO)

Assinatura Eletrônica  
31/07/2025 08:10:20.0  
NOEMI NAGATA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

À minha família, Zélia, Waldir e Gisele, por todo apoio, incentivo e por serem o pilar que me sustenta até hoje, desde o ensino fundamental até o hoje.

Ao meu orientador, Professor Dr. Marco Tadeu Grassi, por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa desde os tempos da iniciação científica, e agora, mestrado. Agradeço por todo o conhecimento e experiência compartilhados comigo, por toda paciência, suporte e oportunidades de trabalho durante todo esse tempo. O período que passei no Grupo de Química Ambiental (GQA) foi muito enriquecedor, tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

À Professora Dra. Clarice Dias Britto do Amaral pela orientação e apoio durante toda a realização deste trabalho. Sua contribuição foi indispensável, e por isso agradeço muito a oportunidade e confiança.

À Professora Dra. Gláucia Pantano, por todas as correções do projeto, relatório anual e banca de qualificação.

À Professora Dra. Noemi Nagata, pela banca de qualificação e defesa, e por todo o tempo dedicado a sanar minhas diversas dúvidas durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Mário Henrique Gonzalez por aceitar ser minha banca de defesa e por todas as contribuições fornecidas.

À Dra. Mayara Padovan dos Santos por toda a parceria e conhecimentos científicos, além das conversas sobre a vida. Sua ajuda foi indispensável.

Aos membros do Grupo GQA e TECNOTRATER, em especial a Dra. Alana, por todas as conversas, apoio e contribuições durante a realização do trabalho.

Ao grupo LaESB, pelo acolhimento e suporte, em especial ao Mateus e Floriatan por toda ajuda durante os trabalhos experimentais.

Aos meus amigos do departamento de Química, Thomas, Lucy, André, que me acompanharam desde a graduação. Aos amigos do mestrado, Letícia, Lincoln, Bia, Renatas (Sanches e Lima), Gustavo e Mateus, por todas as conversas, momentos de descontração e apoio. Não poderia esquecer de agradecer também aos meus amigos Vinícius e Liana, por toda parceria, aventuras, viagens, conversas e apoio, vocês deixam minha vida mais leve e divertida. Sem os momentos que passei com vocês não teria conseguido realizar este trabalho.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Química por toda minha formação como químico.

À CAPES e ao CNPq por todo o apoio financeiro fornecido durante meu Mestrado.

A todos que colaboraram diretamente e indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste estudo foram exploradas diferentes aplicações dos Solventes Eutéticos Profundos (DES) em protocolos analíticos visando a determinação multielementar, utilizando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). As duas abordagens utilizadas, com o objetivo de pré-concentrar os analitos, foram a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) e a Extração em Fase Sólida (SPE). Na DLLME, utilizaram-se diferentes DES hidrofóbicos (HDES) e DES permutáveis (sDES), com ambos fornecendo valores de recuperação dentro da faixa aceitável, segundo o INMETRO, para diversos elementos convencionais (Cd, Co, Cr Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e Elementos Terras Raras (ETR: Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm e Y). Para os HDES, foram obtidas recuperações entre 40 e 95% para Eu, La, Lu, Y, Cr e Ni, em um nível de fortificação de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para os sDES foram obtidas recuperações entre 90 e 125% para Cd, Ce, Co, Cu, Er, Eu, Fe, Gd, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sm, Y e Zn, com valores de RSD aceitáveis, em matrizes como água ultrapura e água de mar. Contudo, durante a aplicação dos HDES e sDES foram obtidos elevados teores de carbono no extrato final, causando problemas como deposição de carbono nos componentes internos do ICP-OES, e dificuldade de formação de aerossol nos sistemas de introdução de amostra dos equipamentos, devido à partição dos DES para a fase aquosa durante a extração. Desse modo, buscou-se realizar a imobilização dos DES hidrofílicos em uma fase sólida, utilizando os hidrogéis. Para a otimização da composição do hidrogel modificado e do procedimento de extração, empregaram-se abordagens multivariadas. A composição foi otimizada com planejamento de misturas, enquanto o procedimento de extração foi otimizado com planejamento Box-Behnken. Após a otimização, foram obtidos valores de recuperação entre 50 e 110% para diversos elementos convencionais e REE. Os limites de detecção do método variaram entre  $0,01$  e  $1,22 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto os limites de quantificação variaram entre  $0,03$  e  $3,72 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para investigar a precisão e exatidão do método, amostras ambientais (água de mar e rio) foram fortificadas em dois níveis, onde foi observado a possível ocorrência de alguns efeitos matriciais, causando uma diminuição nos valores de recuperação e aumento nos valores de RSD. Os resultados obtidos neste estudo indicam que a imobilização de DES em fases sólidas, pode ser uma alternativa atrativa para aplicação deste tipo de solvente em matrizes ambientais, reduzindo custos e conferindo maior praticidade a procedimentos analíticos voltados à determinação multielementar.

Palavras-chave: Solventes Eutéticos Profundos; preparo de amostras; extração; Hidrogéis; otimização multivariada.

## ABSTRACT

This study explored different applications of Deep Eutectic Solvents (DES) in analytical protocols for pre-concentration aimed at multielement determination, using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Two approaches were employed: Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) and Solid-Phase Extraction (SPE). In DLLME, hydrophobic DES (HDES) and switchable DES (sDES) were used, both yielding recovery values within the acceptable range established by INMETRO for various conventional elements (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) and Rare Earth Elements (REEs: Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, and Y). For HDES, recoveries between 40% and 95% were obtained for Eu, La, Lu, Y, Cr, and Ni at a spiking level of  $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ , with La exhibiting high relative standard deviation (RSD). For sDES, recoveries between 90% and 125% were achieved for Cd, Ce, Co, Cu, Er, Eu, Fe, Gd, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sm, Y, and Zn, with acceptable RSD values, in different matrices and spiking levels. However, the application of HDES and sDES presented challenges, such as high carbon content in the final extract, causing carbon deposition on the internal components of the ICP-OES, and difficulty in aerosol formation in the sample introduction systems of the equipment, due to the partition of DES into the aqueous phase during extraction. Consequently, the immobilization of hydrophilic DES onto a solid phase, using hydrogels, was pursued. Multivariate approaches were employed for the optimization of the modified hydrogel composition and the extraction procedure. The hydrogel composition was optimized using a mixture design, while the extraction procedure was optimized with a Box-Behnken design. After optimization, recovery values between 50% and 110% were obtained for various conventional elements and REE. The method detection limits ranged from  $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $1.22 \mu\text{g L}^{-1}$ , and the quantification limits from  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $3.72 \mu\text{g L}^{-1}$ . To investigate the method's precision and accuracy, environmental samples (seawater and river water) were spiked at two levels. Possible matrix effects were observed, causing a decrease in recovery values and an increase in RSD values. The results of this study indicate that the immobilization of DES onto solid phases can be an attractive alternative for the application of this solvent type in environmental matrices, reducing costs and providing greater practicality for analytical procedures aimed at multielement determination.

**Keywords:** Deep Eutectic Solvents; sample preparation; extraction; hydrogels; multivariate optimization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama de fases para DES formado por dois componentes (HBA e HBD) .....	23
<b>Figura 2</b> - Exemplo de formação da estrutura tridimensional de um hidrogel de Pectina reticulado com íon $\text{Ca}^{2+}$ pelo modelo “egg-box”. (a) Unidades de ácido D-galacturônico; (b) Representação da cadeia polimérica reticulada, formando dímeros; (c) Agregação de dímeros; (d) Estrutura tridimensional do hidrogel .....	26
<b>Figura 3</b> - Exemplo de formação da estrutura tridimensional de um hidrogel de Pectina reticulado quimicamente com ácido cítrico. (a) Reação de esterificação entre cadeias poliméricas da pectina e ácido cítrico; (b) Cadeia poliméricas unidas através de grupos ésteres formando dímeros; (c) representação da cadeia polimérica reticulada; (d) agregação de dímeros; (e) formação da estrutura tridimensional do hidrogel. ....	27
<b>Figura 4</b> - Representação da estrutura de um hidrogel de pectina, reticuladas quimicamente com ácido cítrico, após absorção de água e espécies metálicas .....	28
<b>Figura 5</b> - Estruturas moleculares dos compostos utilizados como HBA e HBD para o preparo dos DES .....	37
<b>Figura 6</b> - Estrutura da agarose .....	39
<b>Figura 7</b> - Etapas do preparo dos hidrogéis de agarose .....	39
<b>Figura 8</b> - Estrutura do ácido D - galacturônico e álcool polivinílico (PVA) .....	40
<b>Figura 9</b> - Procedimento de preparo dos hidrogéis de PVA / PEC com DES imobilizado .....	41
<b>Figura 10</b> - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando-se os HDES sintetizados .....	42
<b>Figura 11</b> - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando-se os sDES sintetizados .....	44
<b>Figura 12</b> - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando os hidrogéis .....	45
<b>Figura 13</b> - Recuperações obtidas para Eu, Lu, Y, La, Cr e Ni utilizando TIM/DEC 1:1 (azul) e TIM/DEC 1:2 (laranja) em determinações por ICP-OES ( $n=4$ para ambos). Nível de fortificação de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e fator de pré-concentração de 8,33. Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado .....	52

<b>Figura 14</b> - Recuperações obtidas para Cd, Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni e Co utilizando ETA/oCRE, com e sem a utilização de aquecimento, em determinações por FAAS. Nível de fortificação de 1 mg L <sup>-1</sup> (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado. ....	54
<b>Figura 15</b> - Curvas de calibração preparadas para determinação por FAAS em meio aquoso em azul (HNO <sub>3</sub> 1% v/v), e em meio de sDES em laranja (10% v/v) (n=3)	55
<b>Figura 16</b> - Recuperações obtidas para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni utilizando ETA/oCRE, em meio de alta força iônica, sem aquecimento e determinações por ICP-OES. Fortificação no nível de 5 µg L <sup>-1</sup> (n=3) e fator de pré-concentração de 4. Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado.	56
<b>Figura 17.</b> Recuperações obtidas para Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm e Y utilizando ETA/oCRE, sem aquecimento e determinações por ICP-OES. Fortificação no nível de 0,5 mg L <sup>-1</sup> (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado.	57
<b>Figura 18</b> - Hidrogéis de PVA / PEC. Em (a) hidrogéis modificados com DES (cloreto de colina / ácido oxálico / água 1:1:1), em (b) hidrogéis de PVA / PEC.	60
<b>Figura 19</b> - Espectros de FTIR para ácido oxálico, cloreto de colina e ChCl/OX.....	62
<b>Figura 20</b> - Espectros de FTIR para pectina, hidrogel, hidrogel com ChCl/OX e apenas ChCl/OX .....	63
<b>Figura 21</b> - Imagens de MEV do hidrogel modificado antes da extração (a,b,c), e depois da extração (d,e,f).....	64
<b>Figura 22</b> - Hidrogéis modificados antes (a) e depois (b) de serem submetidos ao procedimento de extração .....	64
<b>Figura 23</b> - Extração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn com hidrogéis de PVA / PEC com e sem CHCL/OX immobilizado (14% de DES). Condições: fortificação de 0,25 mg L <sup>-1</sup> ; pH 2,5; 5 min de agitação em vórtex, 1 unidade de hidrogel em forma de disco (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado.	65
<b>Figura 24</b> - Extração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn com hidrogéis de PVA / PEC com CHCL/OX immobilizado (14% de DES) e diferentes tipos de agitação (vórtex por 5 min e agitador orbital por 10 min). Condições: fortificação de 0,25 mg L <sup>-1</sup> ; pH 2,5; 5 min de agitação em vórtex, 1 unidade de hidrogel em forma de disco (n=3). Intervalo	

de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado.....	67
<b>Figura 25</b> - Gráfico de resíduos gerado a partir do modelo de regressão do planejamento de misturas .....	70
<b>Figura 26</b> - Diagrama de Pareto com os efeitos padronizados das variáveis do planejamento de mistura .....	71
<b>Figura 27</b> - Gráfico de contorno obtido com o planejamento de misturas .....	71
<b>Figura 28</b> - Gráficos de resíduos gerados pelos modelos de regressão do planejamento Box-Behnken, onde (a) é relacionado com o grupo multielementar e (b) é relacionado com o grupo REE.....	75
<b>Figura 29</b> - Gráficos de contorno obtidos pelo planejamento Box-Behnken para as espécies dos grupos multielementar (acima) e REE (abaixo) .....	76
<b>Figura 30</b> - Grau de intumescimento para hidrogéis com DES (azul) e sem DES (laranja) .....	78
<b>Figura 31</b> - Recuperação obtida para elementos multielementares e REE de maneira isolada (em azul) e simultânea (laranja). Fortificação em $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ . Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado.....	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Parâmetros instrumentais utilizados no ICP-OES.....	33
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros instrumentais do FAAS.....	34
<b>Tabela 3</b> - Comprimentos de onda de emissão (ICP-OES) utilizados na quantificação dos elementos.....	34
<b>Tabela 4</b> - Lista de reagentes utilizados na realização do trabalho .....	35
<b>Tabela 5</b> - Composição dos DES utilizados neste trabalho .....	38
<b>Tabela 6</b> - Matriz experimental do planejamento de misturas, com valores representados em % e codificados (entre parênteses) .....	69
<b>Tabela 7</b> - Tabela ANOVA para o modelo gerado a partir do planejamento de misturas .....	70
<b>Tabela 8</b> - Matriz experimental do planejamento Box-Behnken, contendo os fatores, seus níveis reais e codificados, além das respostas múltiplas dos grupos multielementar e REE .....	73
<b>Tabela 9</b> - Tabela ANOVA gerada para os modelos de regressão obtidos pelos planejamentos Box-Behnken para os elementos do grupo multielementares (M) e REE .....	74
<b>Tabela 10</b> - Valores de pH de brancos antes e depois de serem submetidos ao procedimento de SPE utilizando hidrogéis modificados com DES.....	77
<b>Tabela 11</b> - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumentais do FAAS calculados a partir de 10 leituras do branco analítico.....	80
<b>Tabela 12</b> - Coeficientes de inclinação, R <sup>2</sup> , LOD e LOQ obtidos para ICP-OES (instrumental) e método SPE .....	82
<b>Tabela 13</b> - Resultados do teste de adição e recuperação em matrizes de água de Rio e água de Mar, em dois níveis de fortificação .....	85
<b>Tabela 14</b> - Concentrações obtidas em amostras reais de água de mar superficial da Baía do Almirantado, Antártica utilizando o método SPE deste trabalho e valores reportado na literatura .....	87

## LISTA DE SIGLAS

8-HQ	8 – Hidroxiquinolina
AC	Ácido cítrico
ANOVA	Análise de Variância (do inglês: <i>Analysis of Variance</i> )
ChCl	Cloreto de colina
CPE	Extração em ponto nuvem (do inglês: <i>Cloud Point Extraction</i> )
DEC	Ácido decanóico
DES	Solventes Eutéticos Profundos (do inglês: <i>Deep Eutectic Solvents</i> )
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês: <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i> )
ETA	Etanolamina
REE	Elementos Terras Raras (do inglês: <i>Rare Earth Elements</i> )
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês: <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
FEN	1,10 – Fenantrolina
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês: <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> )

HBA	Receptores de ligação de hidrogênio (do inglês: <i>Hydrogen Bond Acceptors</i> )
HBD	Doadores de ligação de hidrogênio (do inglês: <i>Hydrogen Bond Donors</i> )
HCl	Ácido Clorídrico
HDES	Solventes Eutéticos Profundos hidrofóbicos (do inglês: <i>Hydrophobic Deep Eutectic Solvents</i> )
HEX	1-Hexadecanol
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
IL	Líquidos iônicos (do inglês: <i>Ionic Liquids</i> )
LOD	Limite de detecção (do inglês: <i>Limit of detection</i> )
LOQ	Limite de quantificação (do inglês: <i>Limit of quantification</i> )
MA	Ácido Málico
mCLO	m-Clorofenol
MEN	Mentol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NADES	Solventes Eutéticos Profundos Naturais (do inglês: <i>Natural Deep Eutectic Solvents</i> )

NH <sub>3</sub>	Amônia
oCRE	o-Cresol
OX	Ácido oxálico
PEC	Pectina cítrica
PVA	Álcool polivinílico
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês: <i>Relative standard deviation</i> )
sDES	Solventes Eutéticos Profundos comutáveis (do inglês: <i>Switchable Deep Eutectic Solvents</i> )
SPE	Extração em fase sólida (do inglês: <i>Solid phase extraction</i> )
TCE	Elementos Tecnologicamente Críticos (do inglês: <i>Technology critical elements</i> )
TIM	Timol
UND	1-Undecanol
XY	Xilitol

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>18</b>
2.1 ESPÉCIES METÁLICAS .....	18
2.1.1 ELEMENTOS TECNOLOGICAMENTE CRÍTICOS E ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	19
2.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS NATURAIS .....	20
2.3 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS.....	22
2.3.1 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS COMUTÁVEIS .....	24
2.3.2 IMOBILIZAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS EM HIDROGÉIS.....	25
2.4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO .....	29
<b>3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....</b>	<b>32</b>
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
4.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	33
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	35
4.3 PREPARO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS .....	36
4.4 PREPARO DOS HIDROGÉIS .....	38
4.4.1 PREPARO DE HIDROGÉIS DE AGAROSE COM DES IMOBILIZADOS .....	38
4.4.2 PREPARO DE HIDROGÉIS DE PVA / PEC COM DES IMOBILIZADOS .....	39
4.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO .....	41
4.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	44
4.7 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DA SPE.....	46
4.8 GRAU DE INTUMESCIMENTO .....	46
4.9 DETERMINAÇÃO DA MASSA MÉDIA DOS HIDROGÉIS .....	47
4.10 PARÂMETROS DE DESEMPENHO .....	47
4.11 CARACTERIZAÇÃO DOS DES E HIDROGÉIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	48
4.12 APLICAÇÃO DA FASE SÓLIDA EM AMOSTRA REAL .....	49
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>

5.1 EXTRAÇÕES LÍQUIDO – LÍQUIDO .....	49
5.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	59
5.2.1 PREPARO DOS HIDROGÉIS .....	59
5.2.2 CARACTERIZAÇÕES UTILIZANDO FTIR E MEV.....	60
5.2.3 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA APLICANDO HIDROGEL DE PVA / PECTINA COM DES IMOBILIZADO.....	65
5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO EXTERNA E DO MÉTODO .....	80
5.3.1 PARÂMETROS DE DESEMPENHO .....	84
5.3.2 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	87
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de espécies metálicas em ambientes aquáticos, como água de mar, rio e aquíferos, decorre tanto de processos naturais, como intemperismo de rochas e vulcanismo, quanto de atividades antrópicas, que podem resultar da industrialização e do descarte inadequado de resíduos. Por conta da maior exploração de diferentes elementos, utilizados no avanço tecnológico e industrial, diferentes espécies químicas têm sido liberadas no meio ambiente, ocorrendo um aumento das concentrações, com algumas espécies sendo consideradas contaminantes de preocupação emergentes. O aumento das concentrações de diferentes elementos, como metais de transição e os elementos terras raras, pode causar efeitos nocivos a seres vivos. Desse modo, a determinação da composição elementar em diferentes matrizes se faz necessária, a fim de se avaliar os impactos ambientais que ocorrem no mundo.

As concentrações de diferentes espécies podem variar desde níveis da ordem de mg L<sup>-1</sup> até ng L<sup>-1</sup>, dificultando a determinação de alguns elementos utilizando técnicas analíticas convencionais, sendo necessário procedimentos analíticos de preparo de amostra, que diminuam efeitos matriciais e possam em alguma magnitude concentrar tais espécies. Atualmente, o desenvolvimento analítico busca minimizar os potenciais impactos à saúde de seres vivos e ao meio ambiente, por meio da utilização de substâncias que possuem baixa toxicidade. Neste contexto, surgem os solventes eutéticos profundos, que vêm sendo amplamente empregados em diferentes áreas, por conta de suas propriedades atrativas, como possibilidade de modulação de propriedades físico-químicas, além de possuírem baixo custo e poderem ser preparados com o uso de componentes sustentáveis, tornando vantajoso o uso destes solventes em métodos de extração.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias de preparo de amostras que aplicam os solventes eutéticos profundos (DES) na extração e determinação de espécies metálicas em amostras de interesse ambiental, utilizando-os em procedimentos de extração líquido-líquido e extração em fase sólida, onde foram imobilizados em hidrogéis, com posterior análise por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS, do inglês: *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ESPÉCIES METÁLICAS

Os elementos presentes na tabela periódica são encontrados na natureza em matrizes como água, ar, solos e rochas, sendo distribuídos no planeta devido a processos naturais ou antropogênicas (ARRUTI; FERNÁNDEZ-OLMO; IRABIEN, 2010). A origem natural está relacionada com sua presença na crosta terrestre, enquanto sua liberação ocorre por meio de erupções vulcânicas e do intemperismo de rochas (ZORODDU *et al.*, 2019), enquanto fontes antropogênicas de distribuição estão relacionadas principalmente à industrialização (ARRUTI; FERNÁNDEZ-OLMO; IRABIEN, 2010). Entre as fontes de distribuição antropogênicas pode-se mencionar o processamento de metais em refinarias, a queima combustíveis fosseis, o descarte inadequado de rejeitos e resíduos no meio ambiente, além da produção de material tecnológico (TRENFIELD *et al.*, 2015).

Diversas espécies metálicas são encontradas em diferentes compartimentos ambientais, como hidrosfera e a atmosfera, sendo que em corpos aquáticos, tais como oceanos, rios e aquíferos, o transporte destas espécies pode variar de forma significativa. Em águas oceânicas, a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (LOUGH *et al.*, 2019) pode determinar a solubilidade das espécies metálicas, enquanto o transporte pode ocorrer devido a existência de correntes marítimas (GARTMAN; FINDLAY, 2020). Em rios o transporte pode ocorrer devido a existência de correntes fluviais e ressuspensão de sedimentos, além da interação com sólidos suspenso [6] s. Já em aquíferos o transporte ocorre de forma mais lenta, dependendo da interação de águas com rochas, além da interação de águas subterrâneas com águas superficiais (CHEN *et al.*, 2019).

O transporte na atmosfera ocorre devido às correntes de ar, que podem deslocar materiais particulados atmosféricos que tem sua formação favorecida devido à emissões atmosféricas. Estes materiais se depositam em solos, plantações ou em corpos aquáticos, causando uma variação nas concentrações de diferentes espécies metálicas em diferentes compartimentos (STARK; SNAPE; RIDDLE, 2006).

Diversas espécies metálicas são encontradas no ambiente em níveis de concentração amplos, variando desde níveis traço (concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) até concentrações elevadas ( $\text{mg L}^{-1}$ ), com alguns sendo considerados nutrientes essenciais para diversos organismos, como cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se) e

zinco (Zn), já que estes elementos desempenham papéis importantes em mecanismos bioquímicos e fisiológicos. Uma menor disponibilidade destas espécies causa algumas deficiências em organismos (BIELMYER *et al.*, 2010).

Contudo, uma concentração elevada de espécies metálicas essenciais, juntamente com a presença de espécies sem função biológica conhecida, como cádmio (Cd), pode causar efeitos tóxicos à biota, com concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  podendo apresentar efeitos tóxicos. Entre os efeitos causados por altas concentrações destas espécies, pode-se mencionar a redução no crescimento de organismos e morte de tecidos causada por cobre, a partir de  $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$  (GU, 2021), a diminuição na taxa de fotossíntese realizada por algas a partir de concentrações de  $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$  de níquel,  $29 \mu\text{g L}^{-1}$  de zinco e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de manganês (IVANOV; KOSAREV; KAMENETS, 2022), e o aumento de estresse oxidativo em diversos órgãos a partir de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio (CHOI; KIM; LEE, 2022; FU *et al.*, 2013). Adicionalmente a estes efeitos, também ocorre a bioconcentração e a biomagnificação destas espécies nos animais presentes no meio, considerando a acumulação destas espécies metálicas nos tecidos e órgãos de organismos e a sua distribuição pela cadeia trófica, respectivamente (FILELLA; RODRÍGUEZ-MURILLO, 2017) .

### 2.1.1 ELEMENTOS TECNOLOGICAMENTE CRÍTICOS E ELEMENTOS TERRAS RARAS

Um agrupamento de elementos, recentemente denominados pela União Europeia de Elementos Tecnologicamente Críticos (TCE, do inglês: *Technology-critical elements*), tem merecido destaque. Estes são elementos essenciais na produção de diversos aparelhos computacionais e telefônicos, placas, circuitos e equipamentos eletrônicos e, portanto, apresentam um papel importante na transição energética(FILELLA; RODRÍGUEZ-MURILLO, 2017).

A criticidade destes elementos está relacionada ao seu uso extensivo e baixa disponibilidade na crosta terrestre, o que pode acarretar no aumento do valor econômico destas espécies químicas, aliado à abundância desigual entre diferentes países, causando um desequilíbrio entre a demanda e sua disponibilidade. Além disso, o uso extensivo causa mudanças no ciclo destes elementos na natureza, com informações frente a biogeoquímica e efeitos tóxicos ainda sendo pouco conhecidos (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015; WILLNER *et al.*, 2021).

As espécies metálicas consideradas TCE's são os elementos do grupo da platina (Pt), como paládio (Pd), ródio (Rh), ósmio (Os), irídio (Ir) e rutênio (Ru), e elementos como gálio (Ga), germânio (Ge), índio (In), telúrio (Te), nióbio (Nb), tântalo (Ta) e tálio (Tl), além dos Elementos Terras Raras (REE).

Os REE são constituídos por ítrio (Y) e os elementos do grupo dos lantanídeos, como lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmlio (Ho), érbio (Er), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), com estes elementos apresentando características semelhantes devido a distribuição similar dos elétrons (ZHAO *et al.*, 2021). Os potenciais efeitos tóxicos causados pelos REE são semelhantes aos efeitos causados por outras espécies metálicas, tendo sido descritas a diminuição na reprodução, no crescimento e desenvolvimento embrionário em organismos marinhos (HERRMANN *et al.*, 2016). Estudos apresentaram evidências de efeitos mutagênicos e carcinogênicos causados por Ce, Ho e Y, com uma grande parte dos lantanídeos afetando o crescimento de diversos organismos marinhos, além de diversos outros efeitos tóxicos (ADEEL *et al.*, 2019).

Estes elementos ocorrem naturalmente na estrutura de diversos minerais, como granitos, carbonatitos, pegmatitos e apatitas, sendo mobilizados devido ao intemperismo (PIARULLI *et al.*, 2021). Já fontes não-naturais estão interligadas devido à ampla utilização destes elementos em dispositivos tecnológicos, com o aumento das suas concentrações em corpos aquáticos sendo utilizado na avaliação de aporte antropogênico, como também na investigação de processos biogeoquímicos (HATHORNE *et al.*, 2015). Entre as fontes antropogênicas de REE temos o descarte de resíduos e rejeitos de refinarias de petróleo, de aparelhos eletrônicos, lixos de instalações médicas e de indústrias de mineração e tecnologia (PIARULLI *et al.*, 2021).

Assim, devido a necessidade de monitoramento das concentrações crescentes destes elementos, se faz necessário o desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas que possuam detectabilidade adequada para a determinação de espécies metálicas em diferentes tipos de matrizes, dentre essas, águas naturais.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS NATURAIS

A determinação de algumas espécies metálicas em ambientes aquáticos, como água do mar, rio e subterrânea, possui algumas dificuldades, devido ao fato

destas espécies geralmente estarem presentes em concentrações em nível traço (PESAVENTO; ALBERTI; BIESUZ, 2009), frequentemente necessitando de uma etapa de pré-concentração afim de possibilitar a quantificação. Além disso, estas matrizes frequentemente apresentam complexibilidade relativamente elevada, como alto teor de sólidos dissolvidos e em suspensão, alta salinidade e presença de matéria orgânica. Tais características podem interferir em análises espectrométricas que introduzem a amostra por nebulização pneumática, sendo necessário realizar o preparo da amostra antes da etapa de determinação (FISCHER *et al.*, 2020; LA COLLA *et al.*, 2015).

A literatura relata diversos estudos que utilizam colunas quelantes e resinas de troca iônica na realização de Extração em fase sólida (SPE, do inglês: *Solid Phase Extraction*), onde os analitos são retidos e posteriormente eluídos (ANTHEMIDIS; ZACHARIADIS; STRATIS, 2002; WYSOCKA, 2021). A sensibilidade desta técnica é observada em trabalhos no qual foi utilizado FAAS, sendo obtidos limites de detecção em níveis de 0,2 µg L<sup>-1</sup>, 1,8 µg L<sup>-1</sup>e 2,0 µg L<sup>-1</sup> para Cu, Pb e Cr, respectivamente (ANTHEMIDIS; ZACHARIADIS; STRATIS, 2002).

Outra técnica utilizada com a finalidade de extrair metais de matrizes aquosas é a Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês: *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*). Trata-se da adição de um solvente dispersor e um solvente extrator à amostra, formando uma solução turvada devido às micro-gotas do solvente extrator dispersarem por toda a solução, o que aumenta a eficiência de extração (ASADOLLAHI; DADFARNIA; SHABANI, 2010), sendo observadas determinações em matrizes aquosas em níveis de 0,21 a 0,55 µg L<sup>-1</sup> para Cr, Cu, Ni, Zn e V (ASADOLLAHI; DADFARNIA; SHABANI, 2010; SERESHTI; KHOJEH; SAMADI, 2011). Porém esta técnica utiliza alguns solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente, como o tetracloreto de carbono, fornecendo também riscos ao analista (ASADOLLAHI; DADFARNIA; SHABANI, 2010).

Entre as técnicas que seguem os princípios da química verde está a Extração em Ponto Nuvem (CPE, do inglês: *Cloud Point Extraction*), que emprega surfactantes não-iônicos para formar micelas em solução, com espécies metálicas podendo ser extraídas devido à sua retenção no interior destas micelas (PYTLAKOWSKA; KOZIK; DABIOCH, 2013). Há na literatura relatos da obtenção de limites de quantificação entre 0,01 e 0,34 µg L<sup>-1</sup> para Cd, Co, Ni, Pb e Zn (ZHAO *et al.*, 2012), a partir da aplicação da CPE, além da técnica apresentar baixo custo e reduzir a utilização de

solventes que apresentam periculosidade ao analista (PYTLAKOWSKA; KOZIK; DABIOCH, 2013).

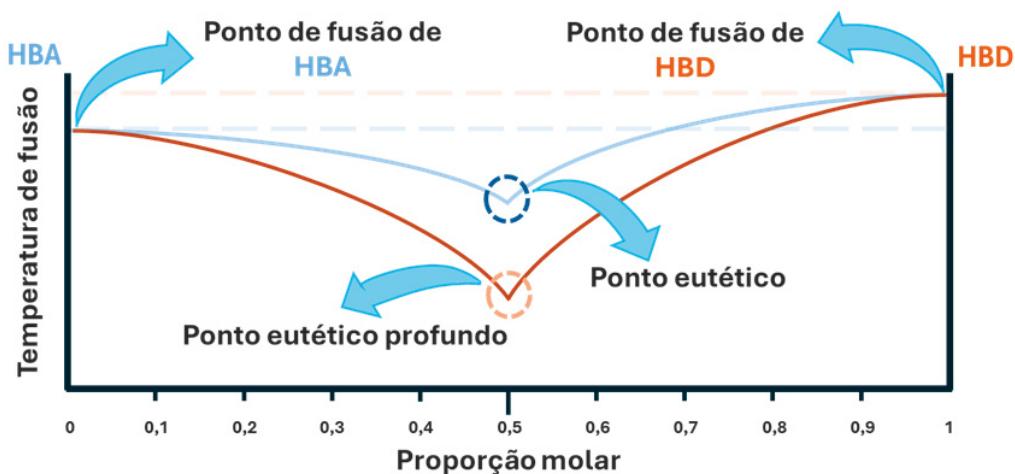
Entre os solventes alternativos estão os Líquidos Iônicos (IL, do inglês: *Ionic Liquids*), descritos como compostos que possuem estrutura cristalina iônica-covalente. Trata-se de misturas formadas por cátions e ânions, que possuem temperatura de fusão menores que 100°C, podendo ser modificados de acordo com as características desejadas (HOLBREY *et al.*, 2007). Entre as propriedades que podem ser moduladas estão a temperatura de fusão do solvente, viscosidade, densidade e solubilidade, podendo ser solventes hidrofílicos ou hidrofóbicos, o que permite sua ampla aplicação. Diversos trabalhos com os ILs são relatados para extrações de metais em águas naturais, sendo obtidos valores de limite de quantificação entre 0,08 e 3 µg L<sup>-1</sup> para Cd, Co, Ni e Pb (DADFARNIA *et al.*, 2010; MAJIDI; SHEMIRANI, 2012; NIZAMANI; KAZI; AFRIDI, 2018; WERNER, 2018). A desvantagem dos ILs está no alto custo e tempos extensos de preparo, além de apresentarem certa toxicidade e possíveis impactos ambientais (GONÇALVES *et al.*, 2021). Como uma alternativa aos líquidos iônicos, surgiu recentemente uma nova classe de solventes, denominados solventes eutéticos profundos.

### 2.3 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

Uma classe relativamente nova de solventes, que apresentam propriedades semelhantes aos IL, são os Solventes Eutéticos Profundos (DES, do inglês: *Deep Eutectic Solvents*). Os DES são misturas passíveis de modificações, como temperatura de fusão, viscosidade, densidade, tensão superficial, hidrofílicos (DES) ou hidrofóbicos (HDES, do inglês: *Hydrophobic Deep Eutectic Solvents*), dependendo dos componentes que o formam e da razão molar entre os mesmos (VAN OSCH *et al.*, 2016). Estes solventes são compostos por dois ou mais componentes, com estes possuindo características de receptores de ligação de hidrogênio (HBA, do inglês: *Hydrogen Bond Acceptors*) e doadores de ligação de hidrogênio (HBD, do inglês: *Hydrogen Bond Donors*). O HBA e HBD interagem entre si por meio de ligações intermoleculares de hidrogênio, que são influenciadas por forças de interação do tipo eletrostática e forças de Van der Waals. A **Figura 1** contém um diagrama de fases de uma mistura eutética genérica, onde é representado o decréscimo significativo da temperatura de fusão, sendo chamado de ponto eutético profundo, com esta

diminuição estando associada à formação de uma ampla cadeia de ligações de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2023, 2012).

**Figura 1** - Diagrama de fases para DES formado por dois componentes (HBA e HBD)



Fonte: o autor (2025)

Quando comparado com os IL, os DES apresentam menor custo, seu preparo é simples e rápido, não ocorrendo a formação de produtos secundários indesejados, além de poderem ser biodegradáveis e apresentarem baixa toxicidade, dependendo de quais compostos sejam utilizados no preparo. O preparo mais comum deste tipo de solvente se dá pela mistura do HBD e HBA em proporção molar adequada, seguido do aquecimento e agitação, até ocorrer a formação de um líquido homogêneo e transparente (ZHANG *et al.*, 2023). O primeiro DES descrito na literatura foi sintetizado utilizando cloreto de colina como HBA e aminas como HBD (ABBOTT *et al.*, 2003), sendo que as aminas podem ser substituídas por diversos outros HBD, como fenóis, ureia, ácido oxálico, ácido mágico e glicerol. Já o primeiro DES hidrofóbico (HDES) foi sintetizado utilizando sais de amônio quaternário, como HBA, e ácido decanóico, como HBD (VAN OSCH *et al.*, 2015). A síntese dos DES também pode ser realizada utilizando compostos naturais, como mentol, timol, ácidos octanoico, dodecanoico, lático, acético e oleico, betaína, lidocaína, aminoácidos e açúcares, com eles sendo denominados de solventes eutéticos profundos naturais (NADES, do inglês: *Natural Deep Eutectic Solvents*) (CHOI *et al.*, 2011).

Os DES possuem grande aplicabilidade, sendo utilizados em matrizes diversas, como alimentos, óleos, plantas e águas (ARAIN; YILMAZ; SOYLAK, 2016a;

COSTA *et al.*, 2022; PANHWAR; TUZEN; KAZI, 2018), com trabalhos relatando a obtenção de limites de quantificação entre 0,015 e 1,8 µg L<sup>-1</sup> para Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, sendo que metodologias que aplicam estes solventes em extrações visando à determinação elementar utilizam técnicas como ICP-OES, Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS, do inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) e FAAS (ARAIN; YILMAZ; SOYLAK, 2016a; COSTA *et al.*, 2022; PANHWAR; TUZEN; KAZI, 2018).

Contudo, apesar da grande gama de possibilidades de aplicação para este tipo de solvente, sua utilização em amostras ambientais ainda é desafiadora, devido à complexibilidade das matrizes, seletividade de determinados DES frente a diferentes espécies metálicas (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014), a estabilidade do DES em diferentes condições (DAI *et al.*, 2013) e a alta solubilidade dos solventes em água (considerando solventes hidrofílicos), que impede sua recuperação sem a utilização de solventes danosos ao meio ambiente, como o tetraidrofurano (ARAIN; YILMAZ; SOYLAK, 2016b).

### 2.3.1 SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS COMUTÁVEIS

Atualmente, transformações dinâmicas de solventes têm atraído atenção, devido à possibilidade de realizar transições em sistemas monofásicos para bifásicos, aumentando assim a eficiência de processos de extração e separação de compostos em sistemas de diferentes naturezas (ZHANG *et al.*, 2023). Estes solventes, chamados de solventes comutáveis, são convertidos em duas formas diferentes por meio de estímulos externos, com as diferentes formas apresentando propriedades distintas (ZHANG *et al.*, 2023).

Os DES que são passíveis de sofrerem estas transições são chamados de Solventes Eutéticos Profundos Comutáveis (sDES, do inglês: *Switchable Deep Eutectic Solvents*). Entre as propriedades que podem ser modificadas dos sDES, através de estímulos externos (como mudança de pH e temperatura), estão a polaridade, solubilidade, condutividade e densidade do solvente, sendo que a grande maioria dos estudos relacionados a sDES são baseados na mudança de polaridade (XIONG *et al.*, 2021).

Entre as substâncias que são utilizadas como HBA e HBD na síntese do sDES estão: aminas, sais de amônio quaternário, ácidos graxos, fenóis, álcoois e compostos fenólicos (ZHANG *et al.*, 2023), porém algumas destas substâncias podem apresentar

certa toxicidade. Os sDES que mudam de polaridade, em resposta a diferentes temperaturas, são os sDES mais adequados para extração de espécies metálicas em amostras aquosas, quando comparado com sDES responsivos a mudanças de pH. Isso se deve ao fato de espécies metálicas apresentarem baixa solubilidade em pH elevados, através da formação de hidróxidos insolúveis (KUMAR; DWIVEDI, 2021). Além disso, a adição de novas substâncias, em sistemas que objetivam extração de espécies metálicas, aumentam a probabilidade de contaminação, afetando tanto amostras quanto os brancos analíticos, interferindo na exatidão e precisão das análises (XIAO *et al.*, 2022).

Devido ao potencial relacionado à aplicação dos DES em diferentes tipos de amostras, buscando a pré-concentração de espécies metálicas, a utilização destes solventes se faz interessante por conta de seus diversos benefícios, além da utilização destes solventes, em particular os HDES e sDES, facilitar a etapa de preparo de amostras, aumentando assim a frequência analítica.

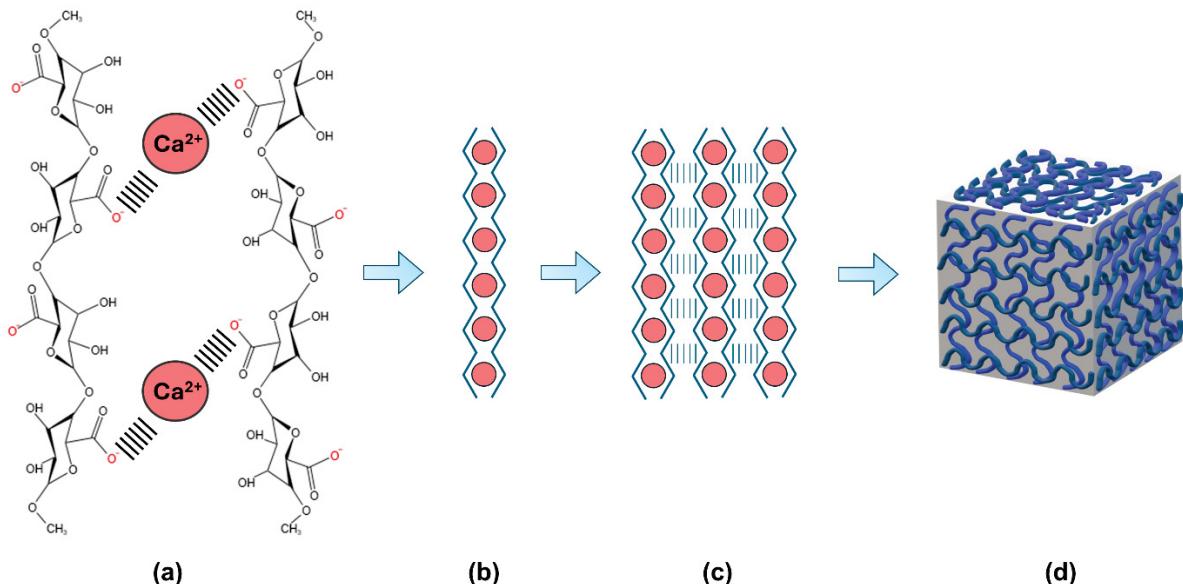
Contudo, a aplicação destes solventes, em extrações líquido-líquido, possui algumas dificuldades inerentes, como alta solubilidade em água (para DES hidrofílicos) e possibilidade de partição do solvente durante o procedimento, o que pode acarretar alguns problemas quando utilizadas técnicas espectrométricas. Assim, uma possibilidade para contornar estas dificuldades é a imobilização dos DES em uma fase sólida, como por exemplo, os hidrogéis.

### 2.3.2 IMOBILIZAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS EM HIDROGÉIS

Hidrogéis são materiais formados por polímeros de origem natural ou sintética, ou pela combinação de ambos, que formam redes poliméricas reticuladas quimicamente, por conta da formação de ligações covalentes, ou fisicamente, através de atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals (CATOIRA *et al.*, 2019).

A reticulação física de cadeias poliméricas ocorre na presença de cátions divalentes, com o íon  $\text{Ca}^{2+}$ , o mais comumente utilizado. Os polímeros formam um modelo de estrutura denominada *egg-box*, onde os sítios hidrofílicos interagem com o agente reticulante, no caso o íon  $\text{Ca}^{2+}$ , formando dímeros que se agregam gerando uma estrutura tridimensional (CATOIRA *et al.*, 2019), como demonstrado na **Figura 2**.

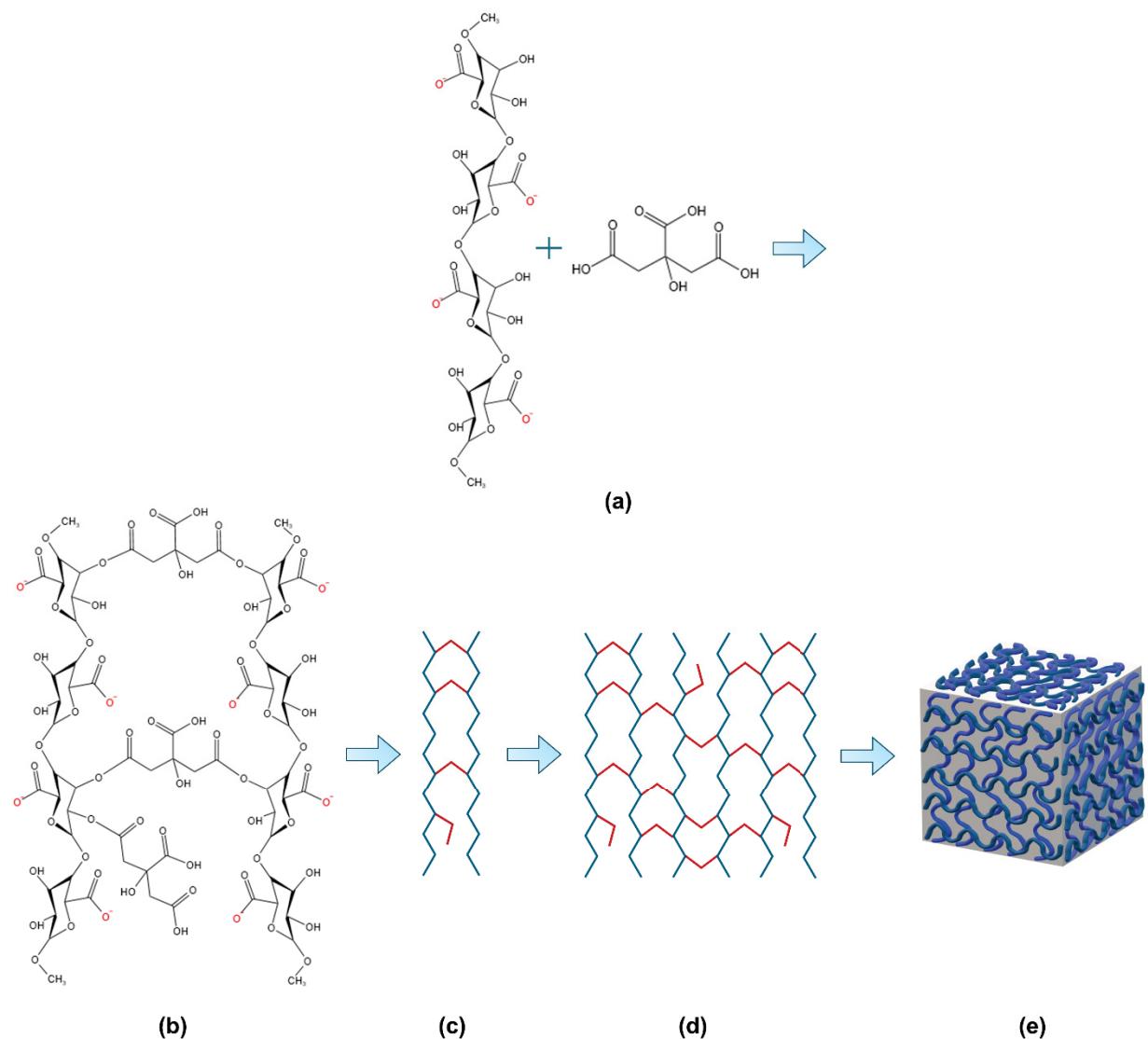
**Figura 2** - Exemplo de formação da estrutura tridimensional de um hidrogel de Pectina reticulado com íon  $\text{Ca}^{2+}$  pelo modelo “egg-box”. (a) Unidades de ácido D-galacturônico; (b) Representação da cadeia polimérica reticulada, formando dímeros; (c) Agregação de dímeros; (d) Estrutura tridimensional do hidrogel



Fonte: O autor (2025)

Já a reticulação química, diferentemente da física, pode ocorrer na presença de ácidos orgânicos, como ácido cítrico e ácido málico, sendo promovida uma reação de esterificação. Nesta reação, o ácido orgânico pode se ligar na estrutura do polímero em um ou dois sítios da molécula do agente reticulante, formando pontes que unem as cadeia poliméricas, formando dímeros, que assim como na reticulação física, se agregam até a formação da estrutura tridimensional do gel (CASTRO; SANTANA, 2024), como demostrado na **Figura 3**.

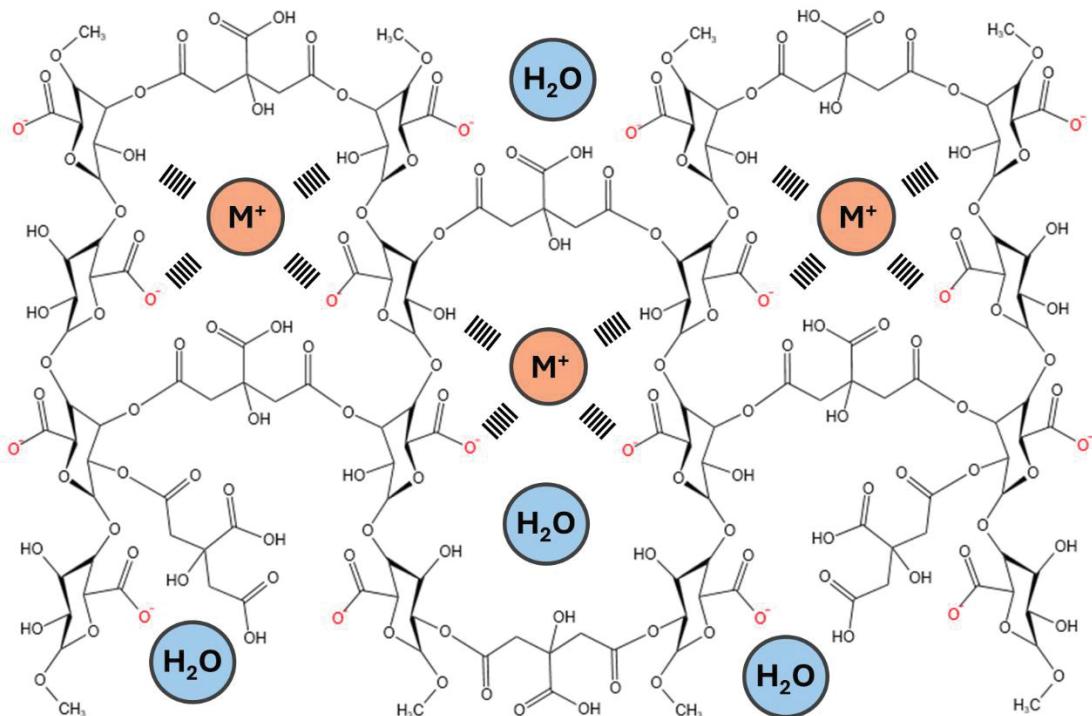
**Figura 3** - Exemplo de formação da estrutura tridimensional de um hidrogel de Pectina reticulado quimicamente com ácido cítrico. (a) Reação de esterificação entre cadeias poliméricas da pectina e ácido cítrico; (b) Cadeia polimérica unidas através de grupos ésteres formando dímeros; (c) representação da cadeia polimérica reticulada; (d) agregação de dímeros; (e) formação da estrutura tridimensional do hidrogel.



Fonte: O autor (2025)

A estrutura tridimensional formada, através de ambos os tipos de reticulação, permite que moléculas de água e outras espécies químicas possam ficar armazenadas no interior da estrutura do hidrogel. A **Figura 4** contém um exemplo genérico da representação da absorção de água e espécies metálicas no interior de um hidrogel

**Figura 4** - Representação da estrutura de um hidrogel de pectina, reticuladas quimicamente com ácido cítrico, após absorção de água e espécies metálicas



Fonte: O autor (2025)

As características hidrofílicas do hidrogel permitem a absorção de grandes quantidades de água, devido à presença de sítios  $-OH$ ,  $-NH_2$  e  $-COOH$ , aumentando assim o volume do hidrogel (HOFFMAN, 2012). A dissolução do material não ocorre devido à existência de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, sendo que a absorção de água causa o afastamento das cadeias, formando poros onde a água é armazenada, até o momento em que o chamado equilíbrio de intumescimento é atingido, e a absorção de água é cessada (CATOIRA *et al.*, 2019). O caráter polar da estrutura polimérica favorece a extração de espécies de mesma polaridade, devido à presença de grupamentos que ajudam na estabilização (SHALLA *et al.*, 2019), havendo diversos trabalhos na literatura que aplicam os hidrogéis na extração de espécies orgânicas e metálicas em matrizes aquosas (CELUS *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2015a, 2015b), com os hidrogéis mais comumente utilizados sendo formados por quitosana, alginato, pectina e álcool polivinílico ou misturas de polímeros (MIN; HERING, 1998; SANTOS *et al.*, 2012; SHAO *et al.*, 2021; TRAN; TRAN; NGUYEN, 2010).

A capacidade de intumescimento de hidrogéis pode ser aprimorada com a utilização de líquidos iônicos (CORREIA *et al.*, 2021). Contudo este tipo de solvente possui alto custo e toxicidade elevada, como mencionado anteriormente, tornando o uso dos DES mais atrativo. Em um trabalho da literatura, hidrogéis formados pelos polímeros pectina e quitosana tiveram sua capacidade de absorção de água aumentada através da modificação com DES hidrofílicos, sendo um dos poucos trabalhos que unem a utilização de hidrogéis e DES (NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024). Neste trabalho, os hidrogéis que continham DES em sua composição, tiveram sua capacidade de intumescimento dobrada, quando comparado com hidrogel sem a presença de DES (NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024). Com a capacidade de intumescimento aumentada, a capacidade de extração de espécies polares aumenta, por conta do aumento de sítios hidrofílicos na estrutura do hidrogel, se tornando uma alternativa viável para utilização dos DES em extrações de espécies em matrizes aquosas, na forma de extrações sólido-líquido. Contudo a literatura ainda não possui trabalhos utilizando hidrogéis modificados com DES para aplicação em extrações de espécies metálicas. Devido a isto, este trabalho também testou a combinação de DES e hidrogel na extração de espécies metálicas em meio aquoso.

## 2.4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

Métodos analíticos frequentemente sofrem influência de múltiplos fatores, como por exemplo tempo, massa e temperatura, sendo que estas variáveis afetam a sensibilidade, precisão e eficiência dos métodos. A otimização destas variáveis é comumente realizada de maneira univariada, com cada fator sendo explorado de maneira individual, enquanto os demais permanecem constantes. Entre as desvantagens deste tipo de abordagem, é possível citar o aumento no consumo de tempo e reagentes, por conta do grande número de ensaios necessários para chegar na condição otimizada, e a falta de elucidação dos possíveis efeitos de interação que podem ocorrer entre os diferentes fatores (BEZERRA *et al.*, 2008).

Para contornar estas desvantagens, surge a otimização multivariada, representada pelos planejamentos experimentais, que possibilitam estudar diversos fatores que podem afetar a performance do método analítico de forma simultânea. Este tipo de abordagem é vantajoso por utilizar um número de ensaios reduzidos, diminuindo assim o consumo de recursos e tempo de desenvolvimento, além de

permitir identificar possíveis efeitos de interação entre as variáveis (BEZERRA *et al.*, 2008).

Entre as técnicas de otimização multivariada, se encontra a metodologia de superfície de resposta. Este tipo de técnica consiste em descrever o comportamento de diferentes variáveis que pertencem a um conjunto de dados, através da criação de um modelo matemático em formato de uma função. Este tipo de metodologia permite determinar a influência dos fatores, realizar previsões e encontrar as condições de resposta otimizadas (BEZERRA *et al.*, 2008). A construção do modelo matemático pode ser feita a partir do ajuste das respostas em uma função matemática de segunda ordem, com a equação genérica representada na **Equação 1**.

**Equação 1** - Função genérica de uma metodologia de superfície de resposta, onde  $y$  são as respostas obtidas,  $\beta$  é o intercepto,  $\beta_i$  é o coeficiente de primeira ordem,  $\beta_{ii}$  é o coeficiente quadrático,  $\beta_{ij}$  é a interação entre os fatores  $i$  e  $j$ ,  $x$  são os fatores e  $\varepsilon$  representa o resíduo associado ao modelo.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Considerando a otimização da composição de misturas, pode-se mencionar o planejamento de misturas, que se trata de uma metodologia de superfície de resposta. Nesta abordagem, considera-se que a soma total dos fatores (composição da mistura) deve ser igual a 100%, com a resposta obtida dependente da proporção entre as variáveis (BEZERRA *et al.*, 2020). A literatura reporta o uso deste tipo de planejamento na otimização de diferentes fases sólidas, além de métodos de extração que utilizam diferentes solventes (GHORBANI *et al.*, 2021; MOHAMMADI *et al.*, 2024; SOUSSI *et al.*, 2022).

Além do planejamento de misturas, outra metodologia que possibilita a obtenção de uma superfície de resposta é o planejamento Box-Behnken. Este planejamento, diferente do anterior, pode ser utilizado na otimização de diferentes condições de processos, como por exemplo um procedimento de extração de analitos de uma matriz genérica, onde fatores como tempo de agitação, pH e volume de amostra podem afetar a resposta obtida. O planejamento Box-Behnken se destaca pela sua eficiência, necessitando de um menor número de ensaios para se determinar a função matemática que descreve o comportamento dos fatores envolvidos (BEZERRA *et al.*, 2008). Na literatura são encontradas algumas aplicações do

planejamento Box-Behnken na otimização de métodos analíticos (SERVAIS *et al.*, 2002; SOUZA; DOS SANTOS; FERREIRA, 2005; ZOUGAGH *et al.*, 2004).

Os modelos ou funções geradas a partir de metodologias de superfície de resposta, assim como demais métodos, devem ser validados, sendo necessário a aplicação da Análise de Variância (ANOVA, do inglês: *Analysis of Variance*). O objetivo é comparar a variação causada pelos diferentes fatores envolvidos no processo, com a variação causada pelos erros aleatórios que ocorrem durante o processo, e a partir disso, avaliar se o modelo de regressão obtido é significativo (BEZERRA *et al.*, 2008).

Contudo, o é frequente o desenvolvimento de métodos analíticos com múltiplos analitos, como os métodos que envolvem determinação por ICP-OES uma técnica multielementar, fazendo com que, na aplicação de planejamentos experimentais, sejam geradas respostas para cada analito. Entre os possíveis cenários, pode ocorrer a correlação entre as respostas diversas, com as respostas máximas e mínimas se encontrando na mesma região do domínio experimental do planejamento experimental. A outra possibilidade é não haver correlação entre as respostas dos diferentes analitos, o que dificulta a identificação da região onde se encontra o máximo da resposta (BEZERRA *et al.*, 2019). Assim, para contornar esta dificuldade, é possível utilizar a função de resposta múltipla (RM), que se trata da transformação das respostas obtidas em um valor numérico que varia entre 0 e 1, onde estas respostas normalizadas são somadas, resultando na RM. Desse modo, utilizando a RM aplicada nas metodologias de superfície de resposta, é possível encontrar a condição experimental ótima, considerando as respostas de todos os analitos simultaneamente (BEZERRA *et al.*, 2019).

Diante do exposto, este trabalho busca aplicar diferentes metodologias desenvolvidas empregando DES na determinação multielementar por ICP-OES e FAAS em amostras de águas naturais, visto que estes solventes apresentam grande potencial frente a esta aplicação. Foram, portanto, investigadas diferentes composições de DES, assim como distintas condições de extração, que pudessem permitir a determinação confiável destes analitos utilizando a DLLME. No presente trabalho também foi investigado um procedimento baseado na SPE, empregando a imobilização dos DES em hidrogéis, o que consiste em uma abordagem pouco explorada na literatura, tendo sido utilizados diferentes planejamentos experimentais no processo de otimização desta metologia analítica.

### **3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

Desenvolvimento de metodologias analíticas visando a determinação de espécies metálicas em águas naturais utilizando-se Solventes Eutéticos Profundos (DES) na pré-concentração dos analitos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar o preparo dos DES, visando sua aplicação em processos de extração e pré-concentração de espécies metálicas.
- Investigar as melhores composições dos DES visando o preparo de solventes que apresentem melhores eficiências de extração.
- Alcançar fatores de enriquecimento elevados para as espécies de interesse, com o objetivo de desenvolver um método analítico com sensibilidade, seletividade e robustez satisfatórias.
- Caracterizar os DES e a fase sólida produzida por análises por FTIR e MEV.
- Avaliar o desempenho analítico do método desenvolvido frente à diferentes condições.
- Aplicar o método desenvolvido, visando a determinação multielementar em amostras de águas naturais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A água ultrapura utilizada foi obtida em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), conectado em linha a um purificador que opera por osmose reversa (Permution, Curitiba, Brasil). A centrifugação de soluções e extratos foi realizada em centrifugas SL-700 (Solab, São Paulo, Brasil) e Centrifuge 5702 (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha). Para pesagem de reagentes foi utilizada uma balança analítica modelo XS205 (Mettler Toledo, Ohio, EUA). As medidas de pH foram realizadas em um potenciômetro Orion Star (Thermo, Boston, EUA). O aquecimento de soluções foi realizado em um banho termostático modelo 550 (Fisatom Equipamentos Científicos Ltda, São Paulo, Brasil). Agitação de soluções foram realizadas com um vórtex modelo Heidolph Reax 2000 (Certomat MV B. Braun) e uma incubadora Shaker modelo SL-222 (Solab, São Paulo, Brasil). A destilação de ácido nítrico foi realizada em um sistema BSB-939-IR (Berghof, Marienheide, Alemanha). Para as leituras das amostras foram utilizados um ICP-OES ICAP 6000 (Thermo Scientific Massachusetts, Estados Unidos) e um FAAS 55B AA (Agilent Technologies Califórnia, EUA). Os parâmetros instrumentais do ICP-OES e FAAS se encontram nas **Tabela 1** e **Tabela 2**, respectivamente, enquanto os comprimentos de ondas, utilizados nas leituras por ICP-OES, se encontram na **Tabela 3**.

**Tabela 1** - Parâmetros instrumentais utilizados no ICP-OES

Parâmetro	Especificação
Potência de radiofrequência (W)	1150
Vazão do gás principal ( $L\ min^{-1}$ )	12
Vazão do gás auxiliar ( $L\ min^{-1}$ )	0,5
Vazão do gás de nebulização ( $L\ min^{-1}$ )	0,7
Taxa de rotação da bomba peristáltica (rpm)	50
Modo de visão	Axial
Número de leituras	3

Fonte: o autor (2025)

**Tabela 2** - Parâmetros instrumentais do FAAS

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Vazão do gás acetileno (L min <sup>-1</sup> )	1,50
Vazão de ar comprimido (L min <sup>-1</sup> )	6,50
Largura da fenda (nm)	1
Correção de fundo	Lâmpada de Deutério
Altura do queimador (mm)	≈ 5
Comprimentos de onda (nm)	Cd 228.8; Co 240.7; Cu 324.7; Mn 279.5; Fe 248.3; Zn 213.9; Ni 232.0; Pb 217.0.
Corrente da lâmpada (mA)	Cd 4; Co 7; Cu 4; Mn 5; Fe 5; Zn 5; Ni 4; Pb 5.

Fonte: o autor (2025)

**Tabela 3** - Comprimentos de onda de emissão (ICP-OES) utilizados na quantificação dos elementos.

<b>Elementos</b>	<b>ICP-OES</b>
	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
<b>Cd</b>	228,8
<b>Co</b>	228,6
<b>Cr</b>	267,7
<b>Cu</b>	324,7
<b>Mn</b>	257,6
<b>Fe</b>	259,9
<b>Zn</b>	213,8
<b>Ni</b>	221,6
<b>Pb</b>	220,3
<b>Ce</b>	404,0
<b>Dy</b>	353,1
<b>Er</b>	369,2
<b>Eu</b>	381,9
<b>Gd</b>	342,2
<b>Ho</b>	345,6
<b>La</b>	379,4
<b>Lu</b>	261,5
<b>Nd</b>	401,2
<b>Pr</b>	414,3

<b>Sm</b>	360,9
<b>Tb</b>	350,0
<b>Y</b>	371,0

Fonte: o autor (2025)

#### 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

**Tabela 4** Na **Tabela 4** é apresentada a lista dos reagentes utilizados no trabalho. As soluções estoque foram preparadas em meio de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1%  $v/v^1$ , sendo preparadas soluções multielementares (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e de REE (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb e Y) de forma isolada, devido aos REE sofrerem interferência dos demais elementos. As curvas analíticas foram preparadas em meio de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v^1$ , para procedimentos que aplicam DLMME, ou 5%  $v/v^1$ , para procedimentos de SPE. Para a realização de diluições utilizou-se água deionizada com resistividade 18,2  $\text{M}\Omega\text{cm}$ . O ajuste de pH das amostras artificiais foi realizado utilizando soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  e amônia ( $\text{NH}_3$ ). A 8-hidroxiquinolina (8-HQ) foi testada como complexante, com seu preparo sendo feito em meio de etanol e ácido acético 4:1  $v/v^1$  (SANTANA *et al.*, 2019), a fim de se verificar se a extração das espécies metálicas era favorecida.

**Tabela 4** - Lista de reagentes utilizados na realização do trabalho

Reagente	Fabricante	Pureza / Concentração
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Merck	65% $v/v^1$
Ácido clorídrico (HCl)	Panreac	37% $v/v^1$
Ácido acético glacial	Vetec	99,7% $v/v^1$
Amônia ( $\text{NH}_3$ )	Sigma Aldrich	25% $v/v^1$
Etanol	Honeywell	99,9% $v/v^1$
Padrão multielementar	Merck	1000 mg L <sup>-1</sup>
Padrão de REE	AccuStandard	100 mg L <sup>-1</sup>
Timol (TIM)	Êxodo científica	Puro
Mentol (MEN)	Êxodo científica	Puro
Ácido decanoico (DEC)	Neon	Puro
1-Hexadecanol (HEX)	Sigma Aldrich	99% $v/v^1$
1 - Undecanol (UND)	Sigma Aldrich	99% $v/v^1$
1,10 - Fenantrolina (FEN)	Vetec	99,5% $m/m^{-1}$

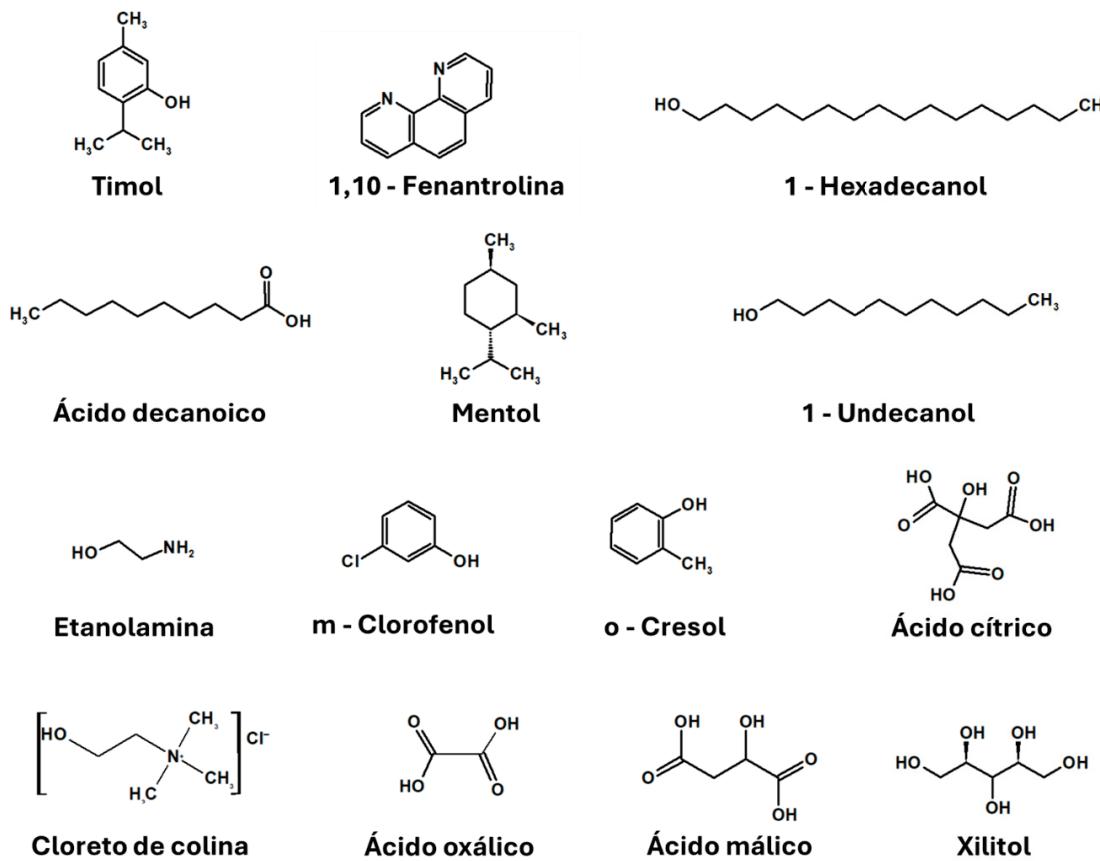
8 - Hidroxiquinolina (8-HQ)	Sigma Aldrich	Puro
Etanolamina (ETA)	Merck	98% v v <sup>-1</sup>
o-Cresol (oCRE)	Sigma Aldrich	99% v v <sup>-1</sup>
m-Clorofenol (mCLO)	Eastman organic chemicals	99% v v <sup>-1</sup>
Ácido cítrico (AC)	Biotec	Puro
Cloreto de colina (ChCl)	Exodo	98% m m <sup>-1</sup>
Ácido oxálico (OX)	Synth	Puro
Ácido málico (MA)	Synth	Puro
Xilitol (XY)	Neon	Puro
Triton x-100	Neon	Puro
Etanol	Proctona	99,9 % v v <sup>-1</sup>
Álcool polivinílico hidrolisado (PVA)	Sigma Aldrich	99+% m m <sup>-1</sup> 89,000 ≤ M ≤ 98,000 g mol <sup>-1</sup> ≥ 74% m m <sup>-1</sup> de ácido galacturônico e 6,7% m m <sup>-1</sup> metoxilação;
Pectina cítrica (PEC)	Sigma Aldrich	23,000 ≤ M ≤ 71,000 g mol <sup>-1</sup>
Agarose	Kasvi	≥ 98,9% m m <sup>-1</sup>

Fonte: o autor (2025)

#### 4.3 PREPARO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

As estruturas químicas dos compostos utilizados e a composição dos DES preparados estão presente na **Figura 5** e **Tabela 5**, respectivamente. O preparo dos solventes hidrofóbicos (HDES) e hidrofílicos (DES) seguiu o procedimento mais comumente reportado na literatura, que se trata do aquecimento, com ou sem agitação, da mistura dos HBA e HBD em proporções molares definidas, até a formação de um líquido transparente, mudança de coloração ou variação das demais propriedades da mistura (ZHANG *et al.*, 2023)(SANTANA *et al.*, 2019). No preparo dos sDES, de composição Etanolamina / o-Cresol (1:1) e Etanolamina / m-Clorofenol (1:1), com ambos apresentando características hidrofóbicas em temperatura ambiente, foi utilizado apenas agitação constante, até a formação de um líquido homogêneo e mudança de coloração da mistura, de transparente para rosa.

**Figura 5 - Estruturas moleculares dos compostos utilizados como HBA e HBD para o preparo dos DES**



Fonte: o autor (2025)

**Tabela 5** - Composição dos DES utilizados neste trabalho

HBA / HBD <sup>a</sup>	Razão molar	Denominação utilizada	Tipo de DES	Referência
Timol / 1,10 Fenantrolina	2:1	TIM/FEN	HDES	(CREMA <i>et al.</i> , 2023)
Timol / 1-Hexadecanol		TIM/HEX		(SERESHTI <i>et al.</i> , 2022)
Timol / Ácido decanoico	1:1 1:2	TIM/DEC 1:1	HDES	(SCHAEFFER <i>et al.</i> , 2018a)
Mentol / Ácido decanoico		TIM/DEC 1:2		
Mentol / 1 – Undecanol	1:1	MEN/DEC	sDES	(LIU <i>et al.</i> , 2020)
Etanolamina / m-Chlorofenol		MEN/UND		
Etanolamina / o-Cresol	1:1	ETA/mCLO ETA/oCRE	sDES	(ZHANG <i>et al.</i> , 2023)
Cloreto de colina / Ácido oxálico / Água	1:1:1	ChCl/OX	DES	(CAI <i>et al.</i> , 2020)
Ácido cítrico / Xilitol / Água	1:1:10	AC/XY		
Ácido cítrico / Ácido málico / Água	1:1:10	AC/AM		(SANTANA <i>et al.</i> , 2019)
Ácido málico / Xilitol / água	1:1:10	AM/XY		

<sup>a</sup>: em alguns casos a água foi o terceiro componente da mistura

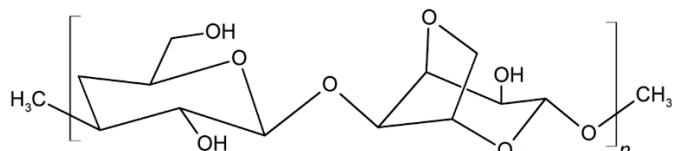
Fonte: o autor (2025)

#### 4.4 PREPARO DOS HIDROGÉIS

##### 4.4.1 PREPARO DE HIDROGÉIS DE AGAROSE COM DES IMOBILIZADOS

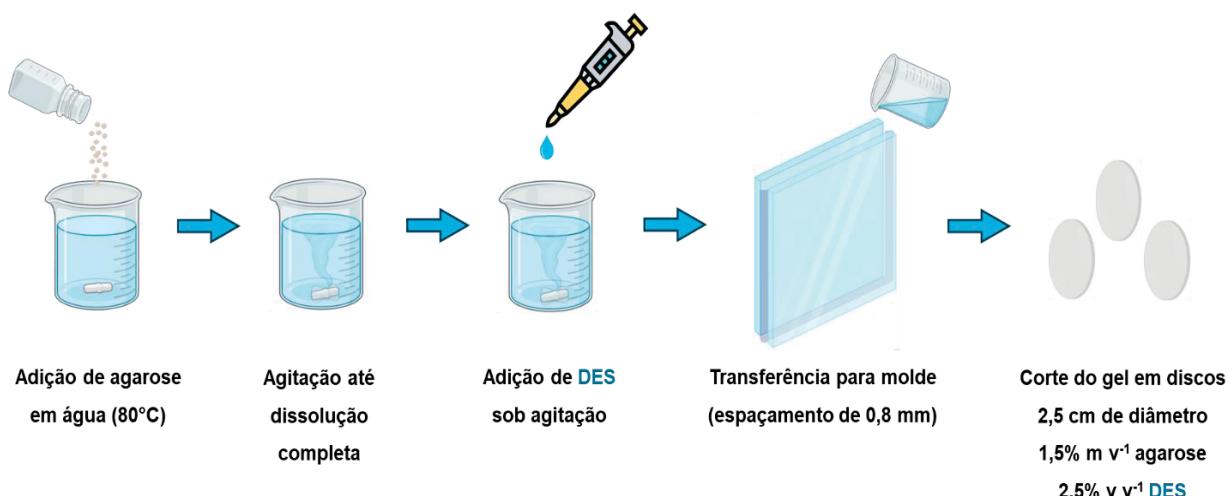
O primeiro teste de imobilização de DES foi realizado utilizando-se um hidrogel de agarose (estrutura na **Figura 6**), um polímero natural, sendo seguido um procedimento anteriormente desenvolvido no nosso grupo de pesquisa (WACHESKI *et al.*, 2021). A preparação consistiu na adição de 0,3 g de agarose em 20 mL de água ultrapura à 80°C sob agitação constante, até a solução se tornar translúcida. Nesta etapa foi adicionado um volume de 500 uL de DES, primeiramente testou-se adição do HDES TIM/DEC, e em um segundo momento optou-se pelo DES ChCl/OX. Em seguida, esta solução foi vertida entre placas de vidro pré-aquecidas a 80°C, separadas por um espaçador de 0,8 mm. Após o resfriamento e a reticulação do hidrogel, as placas foram abertas e os hidrogéis foram cortados em discos de 2,5 cm de diâmetro, com os discos preparados contendo 1,5% *m v<sup>-1</sup>* de agarose e 2,5% *v v<sup>-1</sup>* de DES. As etapas deste procedimento são representadas na **Figura 7**.

**Figura 6 - Estrutura da agarose**



Fonte: o autor (2025)

**Figura 7 - Etapas do preparo dos hidrogéis de agarose**

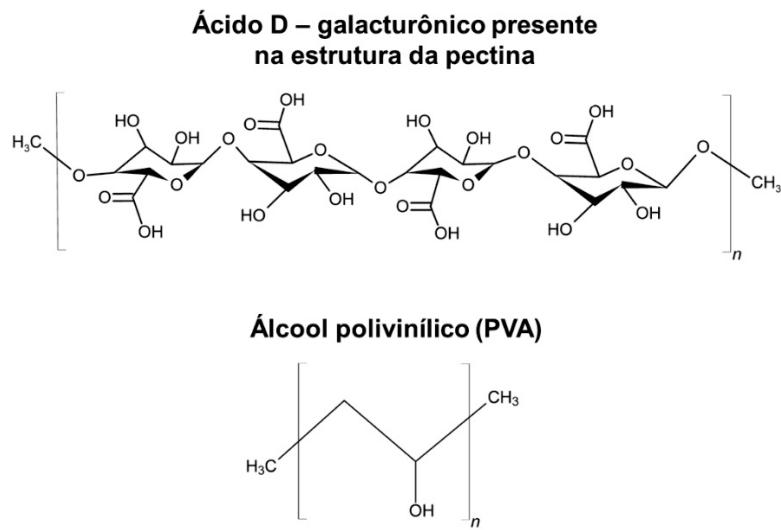


Fonte: o autor (2025)

#### 4.4.2 PREPARO DE HIDROGÉIS DE PVA / PEC COM DES IMOBILIZADOS

No segundo teste de imobilização, foi testado o hidrogel formado por PVA / PEC, com as estruturas do PVA e do ácido D-galacturônico, estrutura predominante na PEC, ilustradas na **Figura 8**. Foi escolhido esta formulação devido à PEC formar hidrogéis estáveis, e o PVA conferir maior resistência física à fase sólida, reproduzindo-se a metodologia proposta por Marinho e Silva (MARINHO; DA SILVA, 2023). Primeiramente, foram preparadas dispersões dos polímeros PVA e PEC em água ultrapura, nas concentrações de 20% *m v<sup>-1</sup>* e 2% *m v<sup>-1</sup>*, respectivamente. Para o preparo da dispersão de PVA, a solução foi mantida sob agitação e aquecimento à 80°C por 3 h, enquanto a dispersão de PEC foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 2 h.

**Figura 8 - Estrutura do ácido D - galacturônico e álcool polivinílico (PVA)**



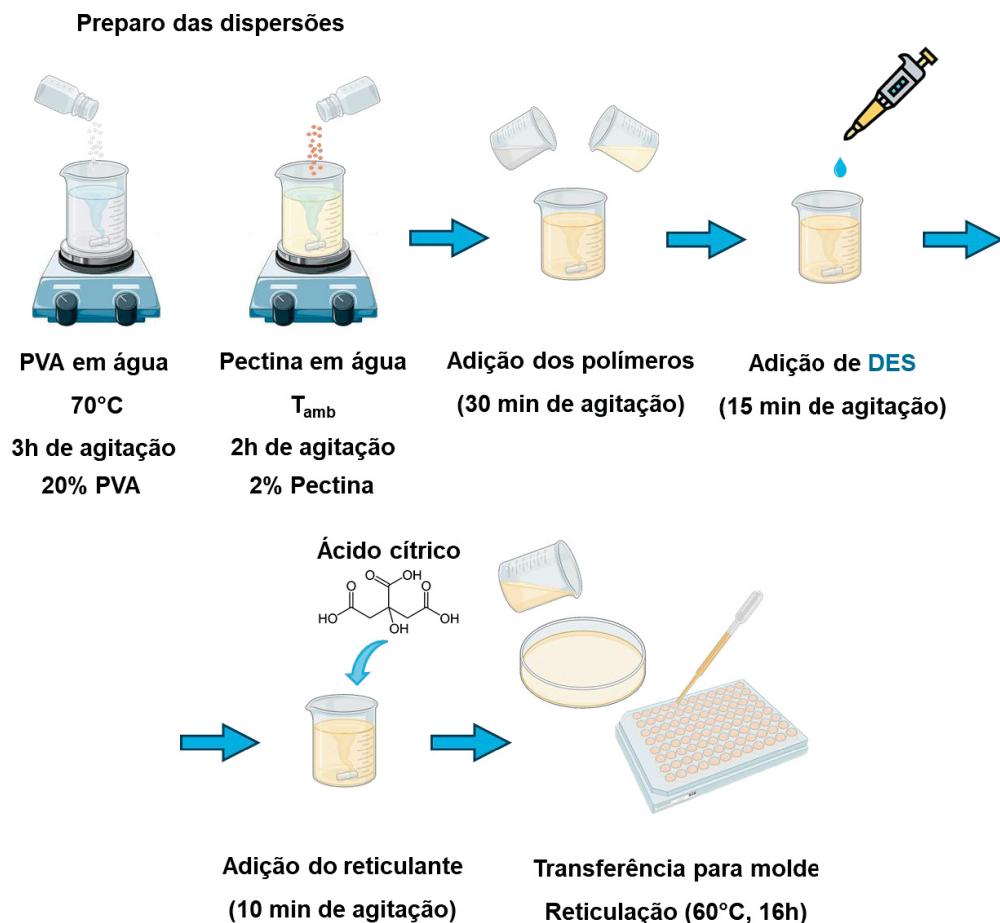
Fonte: o autor (2025)

As dispersões preparadas foram misturadas em uma proporção final em que o hidrogel seria composto por 60% PVA e 2,5% PEC, com esta mistura sendo mantida sob agitação durante 30 min. Após este tempo, foi adicionado um volume de DES que corresponde à 37,5% da dispersão final, sendo adicionado às combinações TIM/DEC, ETA/oCRE, ChCl/OX, AC/XY, AC/AM e AM/XY separadamente. Após a adição de DES, a mistura foi deixada sob agitação por mais 10 min, seguido da adição de uma massa do agente reticulante ácido cítrico. A massa de reticulante adicionada é referente a 10% da massa total dos polímeros adicionados, com a mistura permanecendo por mais 10 min sob agitação até a solubilização do reticulante. Esta mistura, foi vertida sob placas de Petri, com a reticulação do hidrogel ocorrendo durante 14 h sob aquecimento em estufa à 60°C, e após este tempo, os hidrogéis foram cortados em discos de 2,5 cm de diâmetro.

Devido à alta resistência mecânica de alguns hidrogéis produzidos, o corte em discos tornou-se uma atividade muito morosa, resultando em discos de tamanhos diferentes, sendo estes discos de hidrogéis utilizados apenas nos testes iniciais. Assim, nos demais testes, a reticulação do hidrogel foi realizada em placas utilizadas em teste ELISA, que possuem 96 poços com diâmetro de 7 mm e uma profundidade de 12 mm, sendo adicionado um volume constante de 400 µL de dispersão em cada poço. Os hidrogéis resultantes apresentaram tamanhos e massa mais reproduzíveis e

semelhantes. O procedimento de produção dos hidrogéis de PVA / PEC está representado na **Figura 9**.

**Figura 9** - Procedimento de preparo dos hidrogéis de PVA / PEC com DES immobilizado



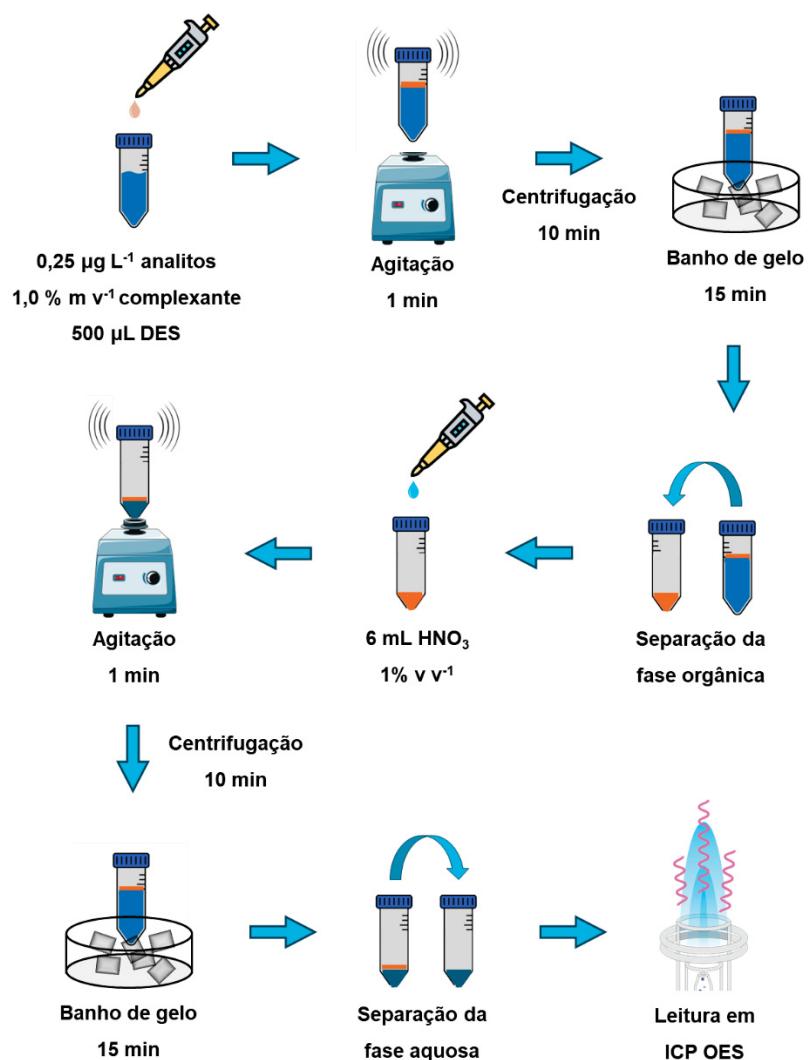
Fonte: o autor (2025)

#### 4.5 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

Os procedimentos de extração utilizando os HDES e sDES estão ilustrados na **Figura 10** e **Figura 11**, respectivamente. Para a realização do procedimento de extração utilizando os HDES, em um primeiro momento uma solução aquosa (pH 7,5) foi fortificada no nível de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  com os analitos. É importante ressaltar que a extração de espécies multielementares (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e os REE (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb e Y) foi realizada separadamente. Após a fortificação, foi adicionado à amostra o complexante 8-HQ, em uma concentração de  $1,0\% m v^{-1}$  (PINHEIRO *et al.*, 2021), seguido pela adição de  $500 \mu\text{L}$  do HDES. Neste momento a solução foi agitada em vórtex por 1 min, seguido pela

centrifugação em 5500 rpm (4058 g) durante 10 min, sendo que após a centrifugação foi realizado o congelamento da fase extratora, utilizando um banho de gelo durante 15 min. Com a fase extratora congelada e aderida às paredes do tubo falcon, foi realizada a remoção da fase aquosa. Após o descongelamento da fase extratora, foram adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v^{-1}$  seguido pela agitação em vórtex durante 1 min, para realizar a dessorção dos analitos presentes na fase extratora. Na sequência, a solução foi centrifugada à 5500 rpm (4058 g) durante 10 min, com a fase extratora agora sem os analitos sendo congelada novamente. A fase aquosa ( $\text{HNO}_3$ ) rica em analito foi isolada em outro tubo, com a determinação dos analitos sendo realizada por ICP-OES.

**Figura 10** - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando-se os HDES sintetizados



Fonte: o autor (2025)

Para os HDES MEN/DEC e MEN/UND não foi possível realizar o congelamento da fase extratora em banho de gelo. A fase extratora foi então coletada com o auxílio de uma micropipeta e transferida para outro frasco, com as demais etapas do procedimento iguais ao descrito anteriormente.

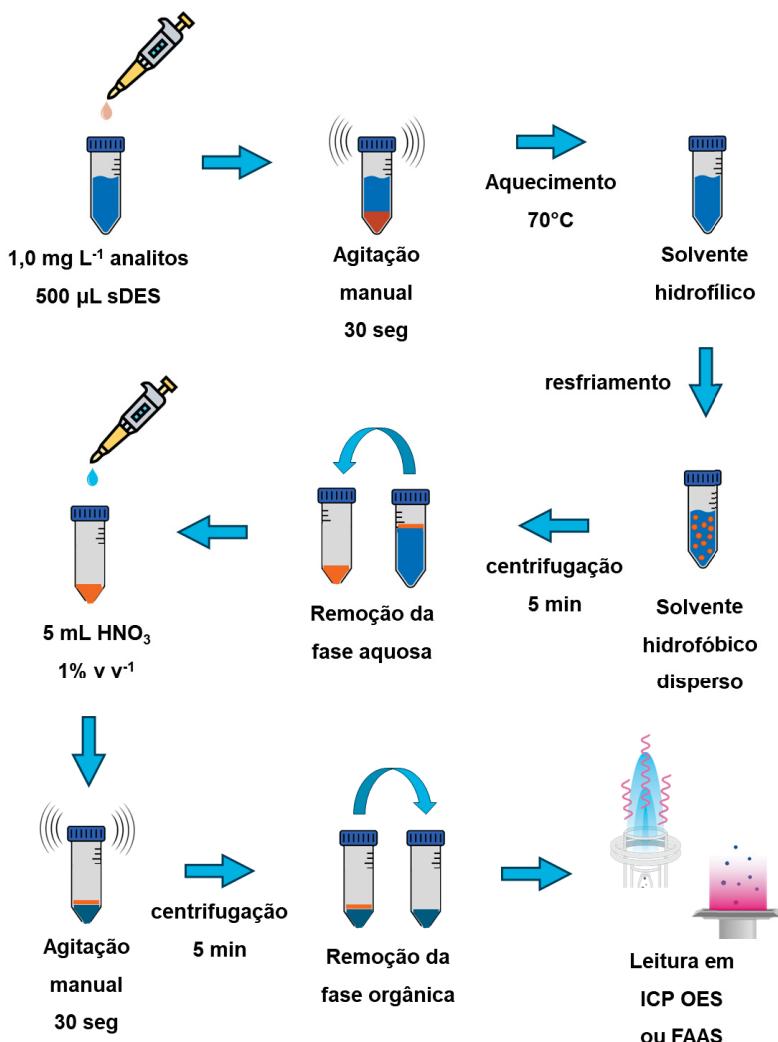
Já o procedimento realizado utilizando o sDES foi composto inicialmente pela fortificação no nível de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de 5 mL de amostra aquosa (pH 5,0), com os analitos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, seguido pela adição de 500  $\mu\text{L}$  de sDES (inicialmente em sua forma hidrofóbica). É importante mencionar que testes iniciais com os sDES demonstraram que volumes de amostra superiores a 5 mL causam a solubilização da fase extratora (sDES). Além disso, no período de testes dos sDES, o ICP-OES estava fora de operação, sendo utilizado o FAAS, o que justifica o maior nível/concentração de fortificação utilizado. Após a adição do sDES, a mistura foi agitada manualmente por 30 seg, seguido pelo seu aquecimento em banho maria à 70 °C, mudando a polaridade da fase extratora (mudança para forma hidrofílica). Em seguida, a solução foi resfriada em água corrente, causando o retorno da fase extratora para sua forma hidrofóbica, e centrifugada à 5500 rpm (4058 g) durante 5 min, com a fase extratora sedimentando no fundo do tubo. Após isso a fase aquosa foi removida, e sobre a fase extratora foram adicionados 5 mL de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v$  e a mistura foi agitada manualmente durante 30 segundos, para a dessorver os analitos. Foi realizada mais uma centrifugação em seguida (mesmas condições anteriores), a fase extratora (sem analitos) foi removida, e a fase aquosa foi analisada por FAAS.

Para amostras contendo alta força iônica ( $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizado o mesmo procedimento. Contudo, para este teste foi utilizado um volume de 40 mL de amostra aquosa (pH 5), fortificada em um nível de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, 3,5 mL de sDES, com o solvente enriquecido ressuspendido em 8 mL de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v$ , e a leitura realizada por ICP-OES. Como dito anteriormente, em maiores volumes de amostra é necessário aumentar o volume de fase extratora, para não causar sua solubilização na amostra, permitindo assim a obtenção da pré-concentração dos analitos no extrato final. Além disso, o ICP-OES já havia retornado à operação neste período, justificando a menor concentração de fortificação.

Para a realização do experimento utilizando os terras raras também foi utilizado o mesmo procedimento, descrito na **Figura 11**, sendo utilizado um volume de 5 mL de amostra (pH 5) e um nível de fortificação de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm e Y), com o solvente contendo os analitos sendo ressuspendedido em 5

mL de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v^{-1}$ . Como tratou-se de um experimento inicial, para avaliação da eficiência de extração do REE com sDES, foi utilizado menor volume de amostra, não sendo obtido um fator de pré-concentração.

**Figura 11** - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando-se os sDES sintetizados



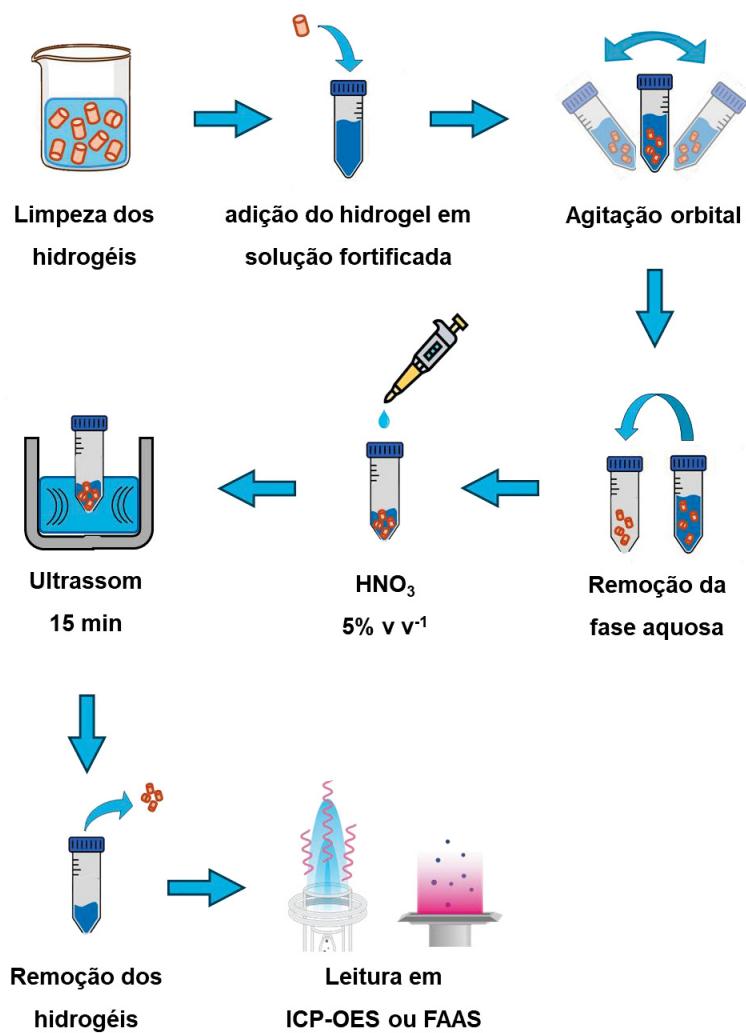
Fonte: o autor (2025)

#### 4.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

O procedimento de extração em fase sólida utilizando os hidrogéis com DES imobilizado está ilustrado na **Figura 12**. O procedimento consistiu na limpeza inicial dos hidrogéis em meio de  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v^{-1}$ , com esta mistura permanecendo sob agitação orbital durante 45 min. Após a remoção do  $\text{HNO}_3$  1%  $v/v^{-1}$ , foram realizadas 3 lavagens dos hidrogéis utilizando água ultrapura, sendo que após as lavagens os hidrogéis permaneceram sob agitação orbital em água ultrapura durante 45 min, com

este processo sendo repetido 3 vezes. A limpeza inicial dos hidrogéis é primordial para a remoção da parte solúvel do hidrogel, que pode conter polímeros e o reticulante excedente. Em seguida às lavagens, foram adicionadas unidades de hidrogéis nas amostras fortificadas, seguida pela agitação orbital durante 45 min. Após este tempo, a fase aquosa foi removida e foram adicionados 5 mL de  $\text{HNO}_3$  5%  $v/v^{-1}$ , seguida pela sonicação durante 15 minutos para dessorção dos analitos presentes na fase sólida. Por fim, os hidrogéis foram removidos e foi realizada a leitura da fase aquosa em ICP-OES.

**Figura 12** - Procedimento de extração em amostras aquosas utilizando os hidrogéis



Fonte: o autor (2025)

Durante os testes utilizando hidrogéis com DES imobilizados, foram testados diferentes níveis de fortificação. Além disso, unidades da fase sólida foram utilizadas, por conta de suas massas semelhantes.

#### 4.7 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DA SPE

A otimização do método de SPE foi realizado a partir da aplicação de planejamentos experimentais. Para a otimização da composição da fase sólida, composta por PVA, PEC e DES ChCl/OX, foi utilizado um planejamento de misturas, onde as porcentagens dos polímeros e DES no hidrogel preparado foram variadas. As restrições utilizadas para cada fator foram: PVA (60 a 97,5%), PEC (2,5 a 40%) e DES (0 a 37,5%). Já para a otimização do procedimento de extração, foi utilizado o planejamento Box-Behnken, onde foram investigados os fatores: unidades de hidrogel (1 a 5 unidades), pH da amostra (4 a 8) e tempo de agitação (15 a 45 min). É importante ressaltar que o planejamento de mistura foi realizado utilizando a determinação por FAAS. Por conta disso, foram utilizados apenas as respostas obtidas para as espécies Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Além disso, foram construídos dois planejamentos Box-Behnken, utilizando respostas obtidas no ICP-OES, com os REE sendo otimizados de maneira separada, devido a possíveis interferências entre os REE e os elementos convencionais.

Em ambos os planejamentos foram utilizadas 3 replicatas do ponto central, para se estimar o desvio associado. Além disso, as respostas foram utilizadas em termos de resposta múltipla, calculadas a partir das % de recuperação dos analitos, sendo utilizada a **Equação 2**. Por fim, os modelos foram avaliados utilizando a ANOVA, com as confirmações sendo realizadas a partir da reprodução experimental das condições que forneceram as maiores respostas.

**Equação 2** - Resposta Múltipla, onde  $REC$  é a recuperação (%) obtida em um experimento  $n$  para os analitos  $a, b, c \dots i$ ,  $REC_{max}$  é a recuperação máxima obtida para os analitos  $a, b, c \dots i$

$$\text{Resposta Múltipla}_n = \frac{REC_{na}}{REC_{amax}} + \frac{REC_{nb}}{REC_{bmax}} + \frac{REC_{nc}}{REC_{cmax}} \dots + \frac{REC_{ni}}{REC_{imax}}$$

#### 4.8 GRAU DE INTUMESCIMENTO

Após a otimização da composição da fase sólida, foi avaliado o grau de intumescimento do hidrogel. Para isso, uma unidade de hidrogel foi adicionada em 20

mL de água, com a fase sólida sendo retirada da solução nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 min, sendo que antes da pesagem o excesso de água foi retirado com um papel absorvente. Para o cálculo do grau de intumescimento foi utilizada a **Equação 3**:

**Equação 3** - Grau de intumescimento, onde  $M_i$  é a massa do grau intumescido após um determinado tempo e  $M_0$  é a massa inicial do hidrogel

$$\text{Grau de intumescimento (\%)} = \frac{M_i - M_0}{M_0} * 100$$

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DA MASSA MÉDIA DOS HIDROGÉIS

Para se validar a utilização dos hidrogéis em função de unidades, e não massa, foi realizada uma estimativa da massa média por meio de um intervalo de confiança baseado na distribuição t-Student. Para isso, a cada batelada de hidrogéis produzidas, era seguido um procedimento de pesagem. Este procedimento se tratava da transferência dos hidrogéis para um recipiente, seguido pela pesagem de 30 unidades, com cada unidade sendo devolvida ao recipiente após a pesagem. Para o cálculo do intervalo de confiança, foi utilizada a **Equação 4**, para a obtenção da massa média em um intervalo de confiança de 95%.

**Equação 4** - Intervalo de confiança, onde  $t_{G.L., 0,025}$  se trata do valor de t crítico no grau de liberdade calculado, e  $n$  é o tamanho da amostra

$$\text{Intervalo de confiança} = \text{média global} \pm t_{G.L., 0,025} * \frac{\text{Desvio padrão global}}{\sqrt{n}}$$

#### 4.10 PARÂMETROS DE DESEMPENHO

A exatidão foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação em amostras de água de mar e de rio, sendo utilizado níveis de fortificação de 0,2 e 1,0 µg L<sup>-1</sup>. As amostras foram filtradas em filtro de seringa de PTFE 0,45 µm, e em seguida foram fortificadas nos níveis de concentração.

A precisão foi avaliada a partir do desvio padrão relativo (RSD, do inglês: *Relative standard deviation*) determinado nos ensaios de adição e recuperação (n=3), calculado segundo a **Equação 5**. Os limites de detecção (LOD, do inglês: *Limit of detection*) e quantificação (LOQ, do inglês: *Limit of quantification*) instrumental e do

método foram calculados a partir da **Equação 6** e **Equação 7**, respectivamente. Para comparações estatísticas foi utilizado o teste t de *Student* para médias experimentais, com um nível de confiança de 95%, segundo a **Equação 8**.

**Equação 5** - Desvio padrão relativo (RSD)

$$RSD (\%) = \frac{\text{Desvio padrão do conjunto de dados}}{\text{Média dos dados}} * 100$$

**Equação 6** - Limite de detecção (LOD)

$$LOD = \frac{3,3 * \text{Desvio padrão de 10 medições do branco}}{\text{Coeficiente de inclinação da curva de calibração}}$$

**Equação 7** - Limite de quantificação (LOQ)

$$LOQ = \frac{10 * \text{Desvio padrão de 10 medições do branco}}{\text{Coeficiente de inclinação da curva de calibração}}$$

**Equação 8** - Valor de t calculado no teste t de *Student*, onde  $S_a$  é a estimativa do desvio padrão agregado e  $n$  é o tamanho da amostra

$$\text{Valor de } t_{calculado} = \frac{|\text{Média}_{exp1} - \text{Média}_{exp2}|}{S_a \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

#### 4.11 CARACTERIZAÇÃO DOS DES E HIDROGÉIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de FTIR foi utilizada para averiguar a formação do DES ChCl/OX, como também avaliar a interação deste solvente com o hidrogel de PVA / PEC sintetizado. Para análise de cloreto de colina e ácido oxálico foi utilizado o modo transmissão juntamente com o método de pastilha, onde 1 mg dos componentes, previamente secos em estufa à 80°C durante 2 dias, foram misturados com 99 mg de KBr seco, enquanto para análise dos hidrogéis e ChCl/OX foi utilizado FTIR de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 600-4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> sendo que para as análises no modo transmissão foi utilizado um Espectrômetro FT-IR ALPHA II (Bruker,

Massachusetts, Estados Unidos), enquanto para as leituras por ATR-FTIR foi utilizado um Espectrômetro Vertex 70 (Bruker, Massachusetts, EUA), disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário de Espectrometria no Infravermelho UFPR (LaMIV).

Foram também obtidas Imagens de MEV no centro de microscopia eletrônica da UFPR, a fim de se visualizar a superfície e morfologia dos hidrogéis preparados. Para isso foram preparados hidrogéis de PVA / PEC com e sem a presença de DES, sendo também obtidas imagens dos hidrogéis, que continham DES, após o procedimento de extração utilizado (pós dessorção dos analitos). Todos os hidrogéis foram liofilizados por 2 dias antes de serem obtidas as imagens de MEV.

#### 4.12 APLICAÇÃO DA FASE SÓLIDA EM AMOSTRA REAL

Após a otimização, o método de SPE foi aplicado em 5 amostras reais de água de mar, provenientes da Baía do Almirantado, Antártica. Durante a Expedição Brasileira à Antártica XXXVIII (2019/2020) foram coletadas amostras de águas superficiais, com as amostras sendo coletadas em frascos de Polietileno de alta densidade, que foram previamente descontaminados em laboratório. Após a coleta, as amostras foram congeladas à -20°C, e armazenadas até a análise. Após o descongelamento, as amostras tiveram o seu pH medido, seguido pela filtração em filtros de seringa de PTFE de 0,45 µm.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 EXTRAÇÕES LÍQUIDO – LÍQUIDO

Através dos testes preliminares de extração realizados, foi possível estimar o grau de eficiência de extração para algumas combinações de DES preparados. Em um primeiro momento, foi explorado a aplicação dos solventes TIM/FEN, MEN/DEC, MEN/UND e ETA/mCLO, sendo que nenhum desses apresentou desempenho considerável.

Para o DES TIM/FEN acreditava-se que, devido à capacidade da 1,10 fenantrolina de formar complexos estáveis com diversos metais (BENCINI; LIPPOLIS, 2010), esta combinação de DES poderia apresentar alta eficiência de extração para alguns metais, como demonstrado em um estudo da literatura (CREMA *et al.*, 2023). Porém, segundo o estudo, a proporção volume de amostra / DES para se obter uma extração quantitativa teria de ser 0,5, dificultando assim a obtenção de fatores de pré-

concentração satisfatórios. Além disso, a 1,10 fenantrolina apresenta toxicidade elevada (NUNES *et al.*, 2020), dificultando sua aplicação.

Para o DES MEN/DEC, segundo a literatura, as condições experimentais otimizadas para extrações de espécies metálicas em meio aquoso, se dão em pH 4,9 e uma proporção de amostra aquosa/DES de 1:1 *v v*<sup>1</sup> (SCHAEFFER *et al.*, 2018a; SULJKANOVIĆ *et al.*, 2024), sendo necessário um volume de fase extratora muito maior do que o aplicado no teste realizado (500 µL), o que dificultaria a obtenção de fator de preconcentração aceitável. Além disso, na etapa de congelamento da fase extratora seguido pela remoção da fase aquosa (como descrito na **Figura 10**), ocorre perda da fase extratora, devido ao DES (congelado) não aderir de forma eficiente à parede do tubo, causando perdas de fase extratora, juntamente com analitos, e aumentando o erro experimental envolvido, podendo ocorrer um aumento nos desvios das recuperações.

A combinação MEN/UND foi considerada como um solvente que, possivelmente, apresentaria recuperações satisfatórias devido à álcoois apresentarem alta eficiência na extração de metais em meio aquoso (KAUL; MANDELLA; DIETZ, 2022). Tem sido reportado na literatura o preparo de algumas combinações de DES que incluem álcoois em sua composição (DEVI *et al.*, 2023), porém sem a aplicação na extração de metais em diferentes meios. Contudo, esta combinação de DES não apresentou desempenho satisfatório nas condições experimentais testadas inicialmente.

No teste de extração utilizando o sDES ETA/mCLO, também não foi possível obter recuperações satisfatórias. A aplicação desta classe de DES, visando extração de espécies metálicas, ainda é escassa na literatura, o que gerou o interesse de aplicação para este fim. Para todos os solventes mencionados, as recuperações apresentaram uma aleatoriedade elevada, não sendo possível avaliar o comportamento destes solventes de forma adequada. Assim, todas as combinações de DES mencionadas até o momento, não foram mais exploradas.

O solvente TIM/HEX foi preparado e aplicado em testes preliminares neste trabalho, devido a possibilidade de álcoois apresentarem bom desempenho em extrações de metais (KAUL; MANDELLA; DIETZ, 2022). O preparo do solvente foi baseado em um trabalho da literatura, que aplicou a combinação timol / 1 - tetradecanol na extração de compostos orgânicos, presentes em matrizes aquosas (SERESHTI *et al.*, 2022), sendo utilizado o 1 – hexadecanol pelo mesmo ser o

composto disponível mais semelhante ao 1 – tetradecanol. O solvente apresentou boa eficiência de extração apenas para o metal cobre, sob as condições de 50 mL de amostra aquosa, fortificação no nível de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ , 500  $\mu\text{L}$ , 1%  $v v^{-1}$  de complexante e pH 7,5, sendo alcançada recuperação de  $93,8\% \pm 17,3$ , não havendo indícios de extração das demais espécies metálicas avaliadas.

O teste preliminar realizado utilizando a combinação TIM/DEC 1:1 e TIM/DEC 1:2 apresentou resultados promissores para alguns elementos, sendo eles: Eu, La, Lu e Y. Segundo a literatura, esta combinação, considerada como NADES, possui bom desempenho em extrações de Cu e Fe, com as condições de extração consideradas ótimas empregando-se pH 4,9 (para metais divalentes) e pH 3,0 (para metais trivalentes), força iônica de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ (SCHAEFFER *et al.*, 2018b). Porém, a proporção entre amostra / fase extratora seria de 1, sendo necessário um volume de fase extratora muito maior do que o utilizado no experimento.

No experimento foi utilizado 50 mL de amostra (água ultrapura), 500  $\mu\text{L}$  de HDES, nível de fortificação de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ , 1%  $v v^{-1}$  de complexante e pH 7,5. Com a utilização do solvente TIM/DEC 1:1 foi possível obter recuperações superiores à 70% para alguns REEs. Para Eu, La, Lu e Y foram alcançadas recuperações de  $77,4 \pm 5,2\%$ ,  $82,1 \pm 5,9\%$ ,  $84,9 \pm 8,4\%$ , respectivamente. Já para o La apresentou um desvio muito elevado, com sua recuperação sendo igual a  $66,5 \pm 45\%$ . Além disso, foram obtidas recuperações de  $40,3 \pm 9,2\%$  para Cr e  $49,4 \pm 6,0\%$  para Ni.

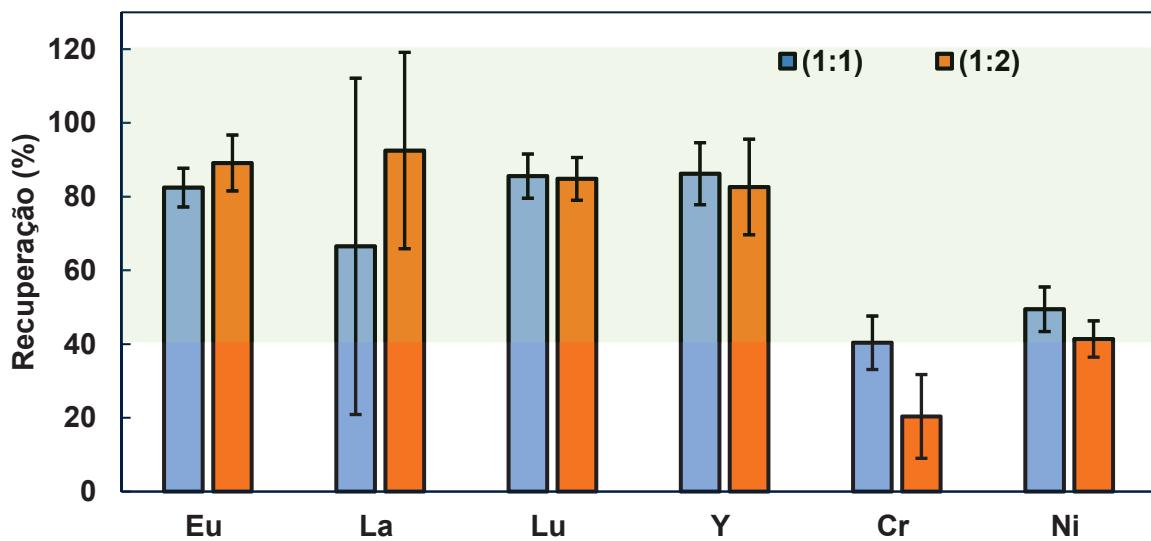
Já utilizando o solvente TIM/DEC 1:2 foram obtidas recuperações semelhantes para Eu, Lu e Y, com os valores sendo iguais à  $78,1 \pm 6,6\%$ ,  $70,6 \pm 4,0\%$  e  $85,8 \pm 4,9\%$ , de acordo com a ordem indicada. Para Cr e Ni, as recuperações apresentaram menores valores, com os valores sendo iguais à  $20,4 \pm 10,1\%$  e  $41,4 \pm 4,9\%$  para as espécies mencionadas.

Para se comparar os resultados obtidos com TIM/DEC 1:1 e TIM/DEC 1:2 foi utilizado o teste t para médias experimentais, sendo evidenciada diferença significativa apenas para as recuperações obtidas para Cr, com um valor de calculado de t, igual a 2,964, sendo superior ao valor tabelado ( $t$  tabelado = 2,44, para um grau de liberdade = 6). É importante ressaltar que foi obtido um fator de enriquecimento de 8,33, permitindo a quantificação dos analitos presentes nas amostras em um nível de fortificação de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Segundo o INMETRO, neste nível de fortificação a faixa aceitável de recuperação dos analitos é entre 40 e 120%, portanto, os resultados

obtidos utilizando o DES C e DES D estão dentro da faixa aceitável (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, 2020).

Os resultados descritos acima estão presentes na **Figura 13**, sendo que foram realizadas 4 replicatas de cada amostra ( $n=4$ ). Segundo a literatura, o ácido decanoico de forma isolada possui maior eficiência de extração, por conta da formação de complexos com as espécies metálicas, mas sua aplicação de forma isolada não é amplamente utilizada por conta do comportamento semelhante à de surfactantes, o que causa problemas na separação de fases (SCHAEFFER *et al.*, 2018c). Já com a adição de compostos aromáticos, como timol, ocorre um aumento na capacidade de extração do solvente (SCHAEFFER *et al.*, 2018c), como foi observado na aplicação da combinação TIM/DEC 1:1 e TIMOL/DEC 1:2. Além disso, a capacidade extratora do DES pode estar relacionada com a natureza ácida deste tipo de solvente, por conta das interações de hidrogênio que ocorre entre o HBA e HBD, que aumenta a concentração de prótons livres, com esta concentração sendo maior do que em soluções aquosas (NINAYAN *et al.*, 2024).

**Figura 13** - Recuperações obtidas para Eu, Lu, Y, La, Cr e Ni utilizando TIM/DEC 1:1 (azul) e TIM/DEC 1:2 (laranja) em determinações por ICP-OES ( $n=4$  para ambos). Nível de fortificação de  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  e fator de pré-concentração de 8,33. Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

Ainda, foi testado sDES ETA/oCRE, que também apresentou resultados promissores nas condições experimentais iniciais de: 5 mL de amostra aquosa, 500

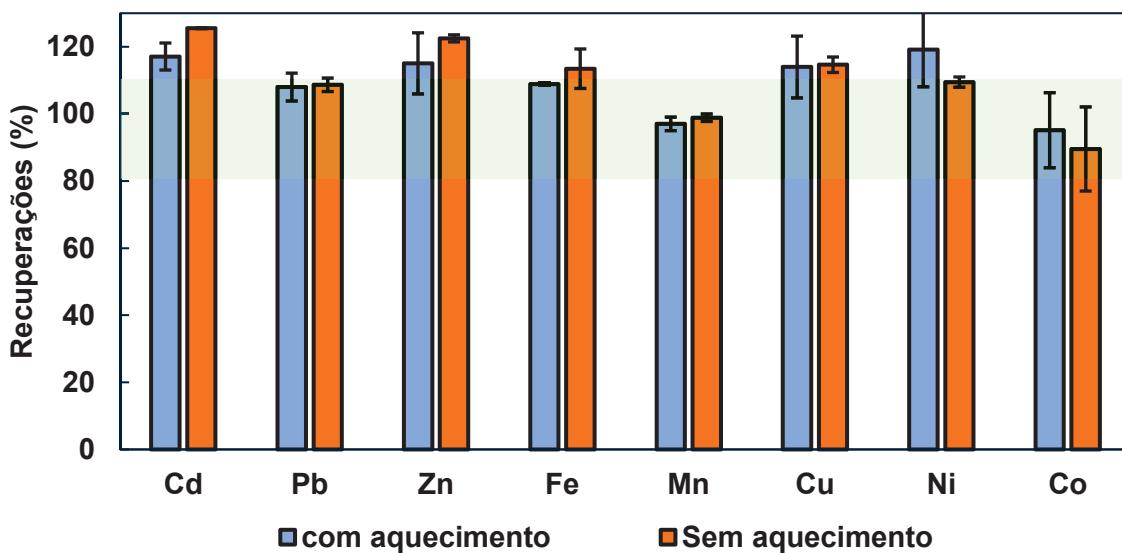
$\mu\text{L}$  de sDES, pH de 5 e fortificação de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo possível a obtenção de valores de recuperação entre 95 e 119%, com desvios entre 0,33 e 11,18% para os elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn ( $n=3$ ). Para este sDES, durante o procedimento de extração não foi possível remover a fase orgânica na etapa de ressuspensão, pois o sDES foi completamente solubilizado na solução de  $\text{HNO}_3 1\% v/v^1$ , com o extrato final estando em meio de  $\text{HNO}_3 1\% v/v^1$  e sDES  $10\% v/v^1$ . Além disso, como dito anteriormente, durante o período em que os primeiros experimentos com o solvente ETA/oCRE foram realizados, o ICP-OES estava fora de operação, e devido a isso foi utilizado o FAAS, justificando assim o maior nível de fortificação utilizado.

Para a obtenção dos resultados, foi preparada uma curva de compatibilização de matriz, já que testes preliminares apontaram a ocorrência de supressão de sinal para os elementos mencionados, devido à presença deste sDES no extrato final. A curva de compatibilização foi preparada com soluções fortificadas e submetida ao mesmo procedimento de extração utilizado para as amostras.

Segundo a literatura, a etanolamina pode atuar como um ligante bidentado, por conta de átomos de nitrogênio e oxigênio presente em sua estrutura, que possibilitam a complexação e estabilização de diversos metais (MUHAMMAD AMJAD SAJJAD H. SUMRRA; CHOCHAN, 2016), sendo este o provável motivo de altos valores de recuperação utilizando o ETA/oCRE. Além disso, a aplicação deste sDES hidrofóbico em amostra aquosa com a posterior mudança de polaridade devido ao aquecimento (de hidrofóbico para hidrofílico), seguida pelo resfriamento (retorno ao estado hidrofóbico) ocasiona a formação de micro gotículas de solvente extrator dispersas no meio, aumentando a área superficial e retendo os analitos no pequeno volume do sDES, ocorrendo um acréscimo no fator de enriquecimento e na separação de fases (ZHANG *et al.*, 2023). Contudo o procedimento foi aplicado novamente, porém, sem a etapa de aquecimento e resfriamento da solução, sendo obtidos valores muito semelhantes aos anteriores, com recuperações entre 89 e 125%, com os resultados apresentando desvios entre 0,13 e 12,53%. Foi realizada uma comparação estatística entre estes dois experimentos (com e sem aquecimento), através do teste t para médias experimentais, sendo evidenciada diferença significativa para Cd, com um valor de t calculado de 3,617, valor superior ao tabelado ( $t$  tabelado = 2,776, para um grau de liberdade = 4), resultados apresentados na **Figura 14**. Segundo o INMETRO, a faixa aceitável para a fortificação em  $1 \text{ mg L}^{-1}$  é entre 80 e 110%, logo, apenas os resultados para Pb, Mn e Co estão dentro desta faixa, enquanto Cd, Zn,

Fe, Cu e Ni ultrapassam o limite aceitável (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, 2020).

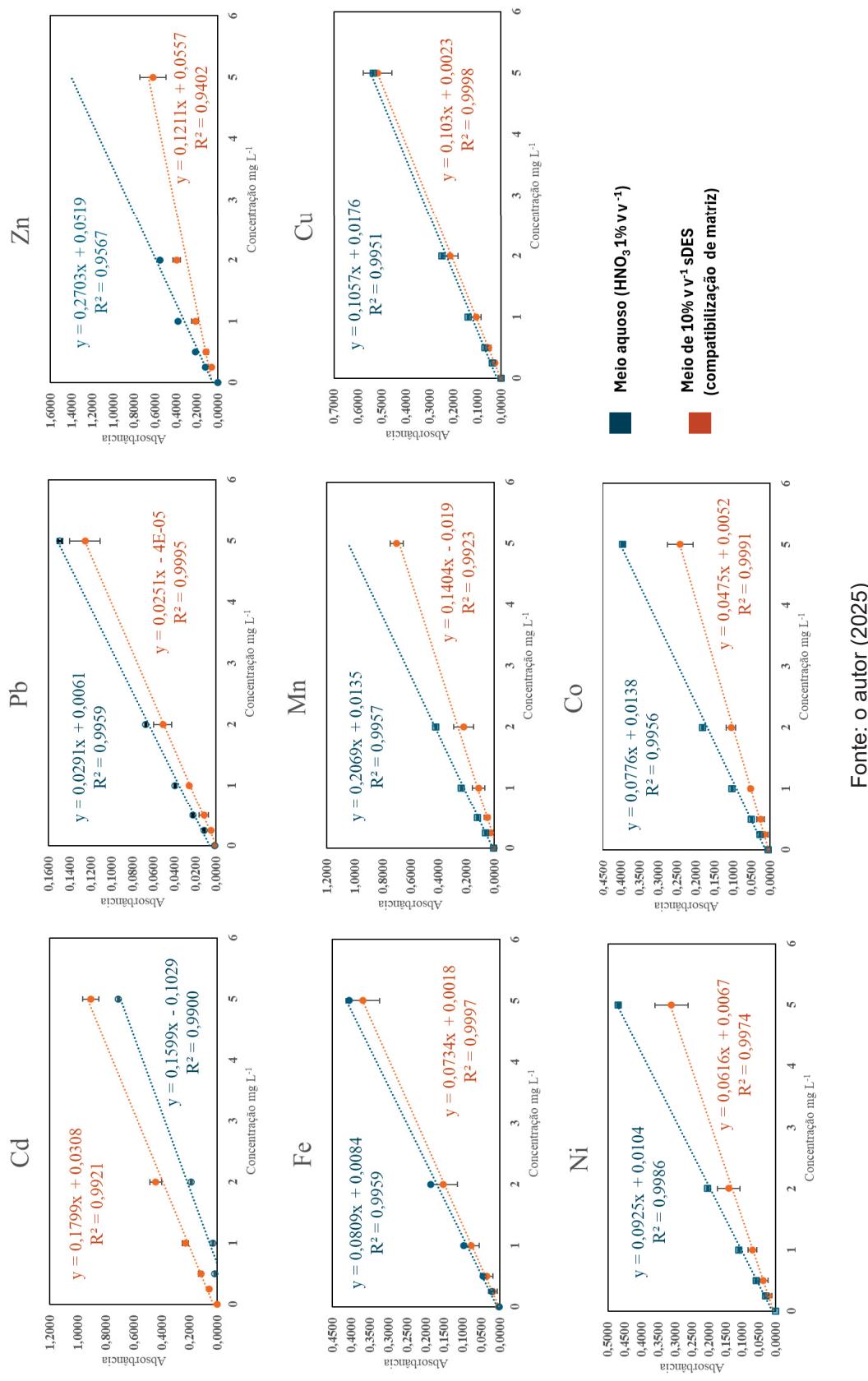
**Figura 14** - Recuperações obtidas para Cd, Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni e Co utilizando ETA/oCRE, com e sem a utilização de aquecimento, em determinações por FAAS. Nível de fortificação de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ( $n=3$ ). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

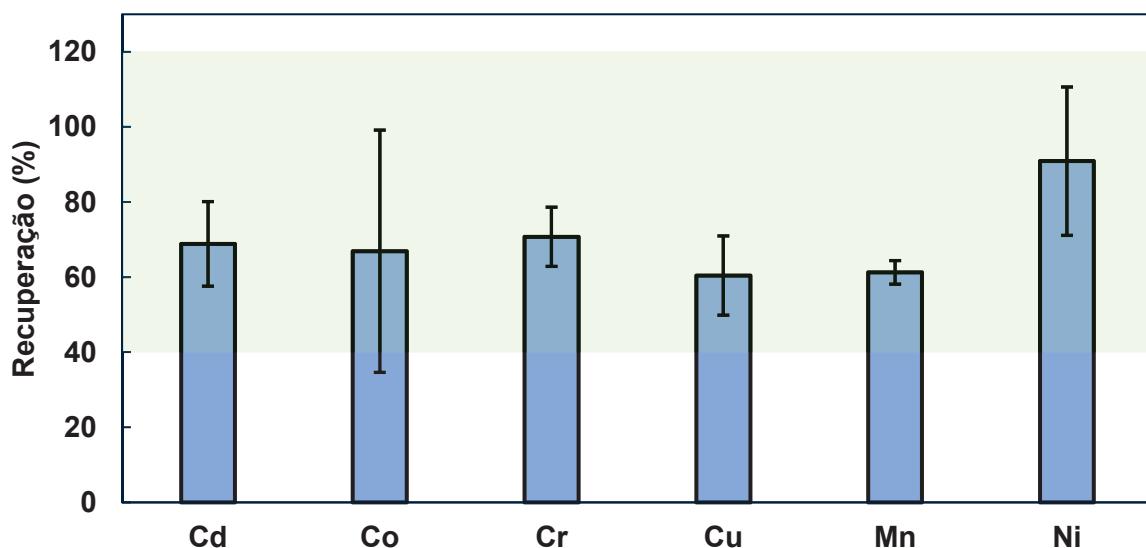
Como dito anteriormente, foram realizados testes iniciais onde foi comprovada a ocorrência de supressão de sinal para os analitos, com a presença do sDES (alto teor de carbono) sendo a possível causa de tal interferência. A **Figura 15** contém as curvas analíticas preparadas em meio aquoso plotadas juntamente com as curvas de compatibilização de matriz, onde foi possível visualizar a diferença de sinal causada pela supressão. Pelos gráficos é visível a diferença de inclinação das curvas preparadas em meio aquoso e em meio de sDES, com a última possuindo menores valores de coeficiente angular, com exceção da curva de compatibilização de matriz feita para o Cd, que apresentou um coeficiente angular maior quando comparado com a curva em meio aquoso.

**Figura 15 - Curvas de calibração preparadas para determinação por FAAS em meio aquoso em azul ( $\text{HNO}_3$  1%  $\text{v/v}^{-1}$ ), e em meio de sDES em laranja (10%  $\text{v/v}^{-1}$ ) ( $n=3$ )**



A extração de espécies metálicas utilizando ETA/oCRE, sem aquecimento, também foi testada em meio de alta força iônica simulando o perfil salino de água de mar ( $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo mantido pH 5. Neste período o ICP-OES já estava em pleno funcionamento, com os experimentos seguintes sendo realizados neste equipamento. Assim, diferente do experimento anterior, foi utilizado um volume de amostra de 40 mL, fortificadas no nível de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , e 3,5 mL de sDES, sendo que, após a extração, o solvente contendo os analitos foi solubilizado em 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1%, não sendo possível diminuir o volume de ácido por conta da não solubilização da fase orgânica em volumes menores, obtendo-se um fator de pré-concentração de 4 vezes. Foi possível obter recuperações entre 60 e 91% para os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni, com valores de desvios entre 3,1 e 32,3 ( $n=3$ ) sendo que o Co apresentou os maiores desvios. Os resultados, representados na **Figura 16**, foram obtidos utilizando uma curva de compatibilização de matriz. Novamente, segundo o INMETRO nesta faixa de concentração a faixa aceitável de recuperação é entre 40 e 120%, com os resultados obtidos em meio de alta força iônica estando dentro desta faixa.

**Figura 16** - Recuperações obtidas para Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Ni utilizando ETA/oCRE, em meio de alta força iônica, sem aquecimento e determinações por ICP-OES. Fortificação no nível de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n=3$ ) e fator de pré-concentração de 4. Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado

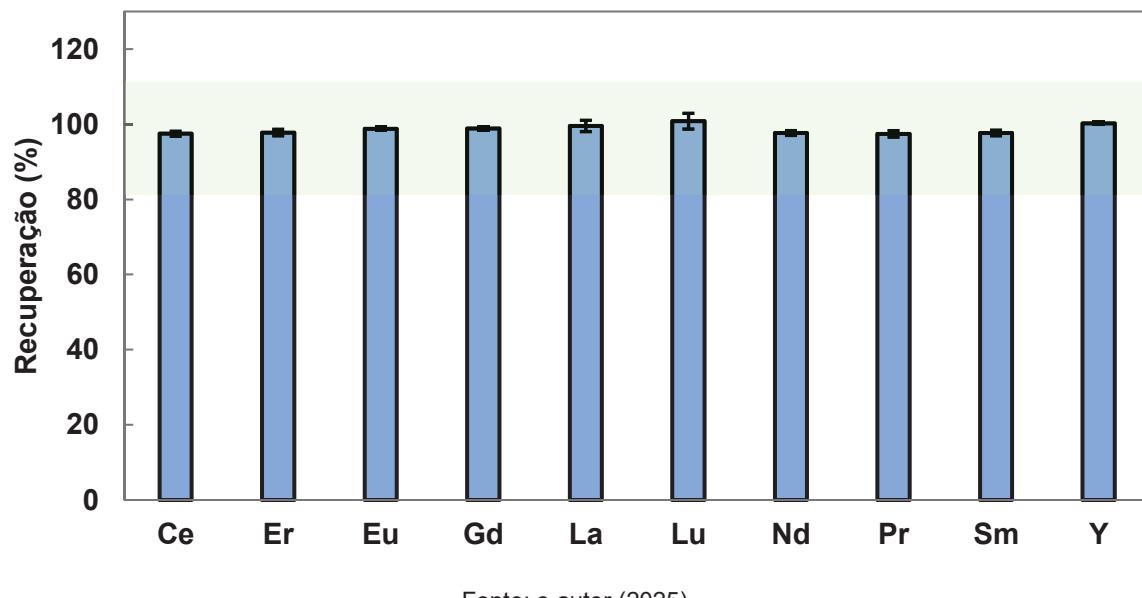


Fonte: o autor (2025)

Por fim, o solvente ETA/oCRE foi testado na extração de REE em meio aquoso. As condições de extração foram: pH 5; 5 mL de amostra; 500  $\mu$ L de sDES; fortificação de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (n=3), com as extrações ocorrendo sem aquecimento. Como se tratou de um experimento preliminar, foi utilizado uma concentração mais elevada, quando comparada com os testes anteriores feitos no ICP-OES. As recuperações utilizando esta combinação de sDES foram muito promissoras, tendo-se atingido recuperações entre 97,43 e 100,80%, e desvios entre 0,34 e 2,09% para os elementos Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm e Y, com estes resultados apresentados na **Figura 17**. Estes resultados se encontram na faixa aceitável de recuperação para este nível de fortificação (entre 80 e 110 %), segundo o INMETRO.

Segundo a literatura, a etanolamina também é capaz de formar complexos estáveis com REE, assim como ocorre com metais de transição (HUA *et al.*, 2019), o que pode explicar os elevados valores de recuperação observados. Igualmente ao experimento anterior, foi utilizada uma curva de compatibilização de matriz, devido à ocorrência de supressão de sinal do analitos.

**Figura 17.** Recuperações obtidas para Ce, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm e Y utilizando ETA/oCRE, sem aquecimento e determinações por ICP-OES. Fortificação no nível de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

A combinação de SDES ETA/oCRE, diferentemente de outros DES sintetizados, apresentou maior densidade que a água, com a fase extratora

permanecendo no fundo do tubo, facilitando a remoção da fase aquosa, o que diminui as perdas de analitos durante as etapas da extração. Porém, a não remoção da fase orgânica, e sim a sua solubilização em meio ácido, aumenta os efeitos de supressão de sinal durante as análises instrumentais, o que justifica a utilização de curvas de compatibilização de matriz durante as análises. Contudo, existem também outras desvantagens da utilização desta combinação, sendo elas a necessidade de se aumentar o volume de sDES utilizado, conforme se aumenta o volume de amostra, já que em volumes elevados ocorre a solubilização da fase extratora, e a toxicidade associada com os componentes formadores do solvente. Estudos apontam que o o-cresol pode causar inflamação e irritação no trato respiratório, enquanto a etanolamina também pode causar problemas respiratórios, além de afetar os rins, como demonstrado em estudos com animais (FINAL REPORT ON THE SAFETY ASSESSMENT OF SODIUM P -CHLORO- M -CRESOL, P -CHLORO- M -CRESOL, CHLOROTHYMPOL, MIXED CRESOLS, M -CRESOL, O -CRESOL, P -CRESOL, ISOPROPYL CRESOLS, THYMOL, O -CYMEN-5-OL, AND CARVACROL1, 2006; FRAUENKRON *et al.*, 2001).

A utilização dos hDES e sDES em extrações líquido-líquido apresentaram alguns resultados promissores. Contudo, durante o processo de extração, principalmente para os hDES, ocorre a partição do solvente em água, com uma pequena parcela do solvente sendo solubilizado no meio aquoso. Quando a amostra era aspirada pelo sistema de introdução de amostra, tanto no FAAS quanto no ICP-OES, ocorre a separação deste solvente que foi particionado no meio aquoso, contaminando o sistema de introdução de amostra e diversos outros compartimentos dos equipamentos, causando assim efeitos de memória.

Já para os sDES, como não é realizada sua remoção no extrato final, e sim sua solubilização, se a fase extratora, de composição orgânica, for solubilizada em volumes reduzidos, o teor de carbono nas amostras será elevado, causando problemas de supressão de sinal e deposição de carbono na tocha, componente onde é gerado o plasma no ICP-OES. Para tentar contornar as dificuldades relacionadas com a aplicação dos DES em extrações líquido-líquido, buscou-se realizar a sua imobilização em hidrogéis, que será descrita no próximo tópico.

## 5.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

### 5.2.1 PREPARO DOS HIDROGÉIS

Inicialmente, foram realizadas tentativas de imobilização de DES utilizando hidrogéis de agarose. Para isso, foram adicionados 500 µL de TIM/DEC 1:1 diretamente na solução contendo agarose solubilizada. Contudo, o HDES ficou na parte superior da solução, por conta de sua característica hidrofóbica. O teste seguinte consistiu na adição do HDES juntamente com uma alíquota de 1 mL de etanol, que de início causou a dissolução TIM/DEC 1:1. Porém devido a temperatura de 80°C da solução de agarose, o etanol adicionado evaporou, com o HDES voltando a se separar da solução. Em um teste adicional, o etanol foi substituído por 150 µL de Triton x-100, sendo possível sintetizar o hidrogel com o HDES imobilizado. Contudo, quando este hidrogel foi submetido ao procedimento de extração em fase sólida, o HDES era liberado em solução, sendo visível na parte superior do tubo reacional. Foram também produzidos hidrogéis de agarose com ETA/oCRE. Contudo, quando este hidrogel foi submetido ao procedimento de extração em fase sólida ocorreu a liberação do sDES em solução, não sendo viável a utilização tanto de HDES como de sDES no procedimento de imobilização.

Para contornar a dificuldade de imobilização, os HDES foram substituídos por DES hidrofílicos, sendo testados os ChCl/OX, AC/XY, AC/AM e AM/XY. A adição dos DES causou a não formação do hidrogel, devido a ocorrência da hidrólise da agarose em temperaturas elevadas (80°C), causada pela presença dos ácidos carboxílicos utilizados (AHMAD ADLIE SHAMSURI; RUSLI DAIK, 2012).

Com o insucesso na imobilização do DES, a agarose foi substituída por um hidrogel formado por PVA / PEC, sendo que de início foi realizada uma tentativa de imobilização de HDES (TIM/DEC 1:1), sendo utilizado a mesma estratégia anterior: adição de HDES; adição de HDES juntamente com etanol ou triton x-100. Assim como na agarose, ocorre a separação do solvente na superfície da dispersão, o que não possibilitou a formação de um gel com o DES disperso igualmente em todo o hidrogel.

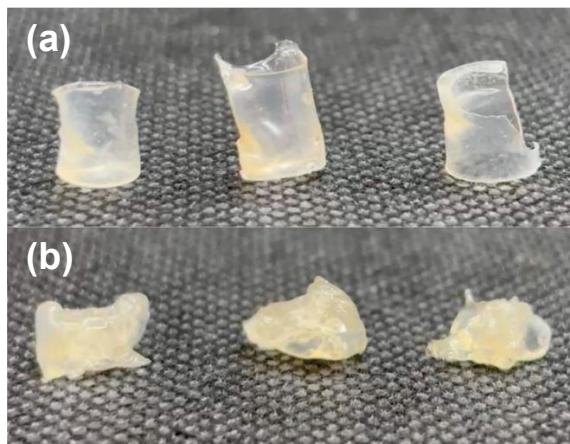
Desse modo, foi realizado um teste de imobilização utilizando o sDES ETA/oCRE novamente, e alguns DES hidrofílicos, sendo eles: ChCl/OX, AC/XY, AC/AM e AM/XY. Para ETA/oCRE, no momento de adição do reticulante (ácido cítrico), de imediato ocorria a reticulação do hidrogel. Segundo a literatura, a presença de aminas pode acelerar o processo de reticulação da pectina (FENG *et al.*, 2023), o que explica a formação do gel no momento que se adiciona o reticulante na dispersão

contendo PVA / PEC e ETA/oCRE. Os testes utilizando AC/XY, AC/AM e AM/XY não formaram hidrogéis resistentes, com todos sendo solubilizados durante o processo de extração.

O único DES que foi imobilizado com sucesso no hidrogel de PVA / PEC foi o ChCl/OX, sendo produzido um gel com resistência mecânica satisfatória, sem que houvesse sua solubilização durante o processo de extração. A **Figura 18** contém os hidrogéis produzidos com a presença do ChCl/OX e apenas com a presença de PVA / PEC, sendo que para os hidrogéis ilustrados foi utilizado a placa de ELISA como molde.

Pela figura é possível notar que o hidrogel sem o DES possui uma menor resistência mecânica, não mantendo o formato do molde utilizado, diferente do hidrogel em que o DES foi imobilizado. Isto pode estar associada à presença do DES, que aumentou o grau de ionização dos grupos carboxílicos da PEC, permitindo uma melhor interação eletroestática entre as cadeias poliméricas que são essenciais para a formação da estrutura do hidrogel (NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024). Desse modo, o hidrogel que possui a presença de DES em sua composição apresenta uma estrutura tridimensional mais resistente, como é observado na **Figura 18**.

**Figura 18** - Hidrogéis de PVA / PEC. Em (a) hidrogéis modificados com DES (cloreto de colina / ácido oxálico / água 1:1:1), em (b) hidrogéis de PVA / PEC



Fonte: o autor (2025)

### 5.2.2 CARACTERIZAÇÕES UTILIZANDO FTIR E MEV

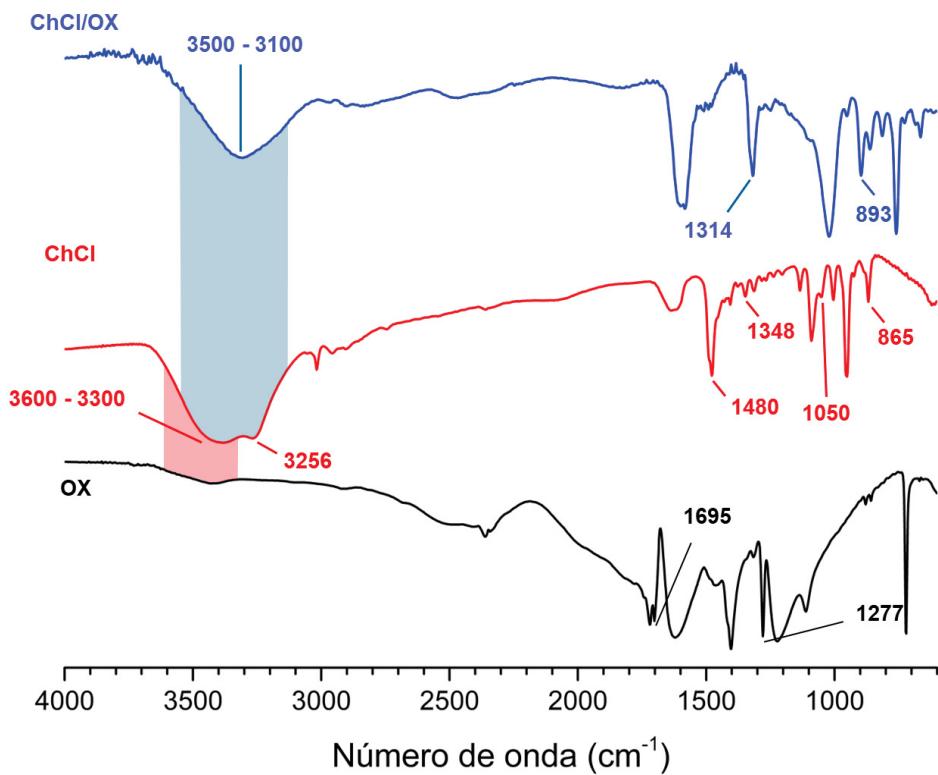
Foram realizadas análises de FTIR para se verificar a formação do solvente eutético, através de espectros gerados para cada um dos componentes do solvente, sendo eles cloreto de colina e ácido oxálico. Em seguida, utilizando a técnica de ATR-

FTIR foram obtidos espectros referentes ao DES sintetizado, hidrogel de PVA / PEC, PEC, hidrogel com ChCl/OX imobilizado.

Na **Figura 19** se encontram os espectros gerados para o sal de cloreto de colina, ácido oxálico e ChCl/OX. Foi possível identificar no espectro do ácido oxálico bandas referentes à vibração da ligação C=O, em  $1695\text{ cm}^{-1}$ , e também de ligações C-O, em  $1277\text{ cm}^{-1}$  (COSTA *et al.*, 2022). Já para o cloreto de colina foi observado uma banda alargada entre  $3600$  e  $3033\text{ cm}^{-1}$ , podendo indicar o estiramento de grupos -OH, ou a presença de água na amostra, devido ao caráter higroscópico do cloreto de colina. Em  $3256\text{ cm}^{-1}$  se encontra uma pequena banda relacionada ao estiramento da ligação N-H (COSTA *et al.*, 2022). É também possível identificar as bandas em  $1480$ ,  $1348$ ,  $1050$  e  $865\text{ cm}^{-1}$  o estiramento da ligação C-N (COSTA *et al.*, 2022; NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024).

O espectro do ChCl/OX apresentou uma banda alargada entre  $3500$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder à formação de ligação de hidrogênio entre os componentes formadores do DES. Além disso se identifica também a banda em  $1314\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento das ligações C-O do ácido oxálico, que sofreu um deslocamento e antes estava localizada em  $1277\text{ cm}^{-1}$ . (COSTA *et al.*, 2022). Além disso se identifica o deslocamento da banda referente à ligações C-N do cloreto de colina, que foi deslocada de  $865$  à  $893\text{ cm}^{-1}$  (NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024), indicando interação dos componentes devido às ligações de hidrogênio, que causam mudanças na nuvem eletrônica e altera a energia relacionada a estas ligações, deslocando a posição das bandas, o que indica a formação do DES.

**Figura 19** - Espectros de FTIR para ácido oxálico, cloreto de colina e ChCl/OX

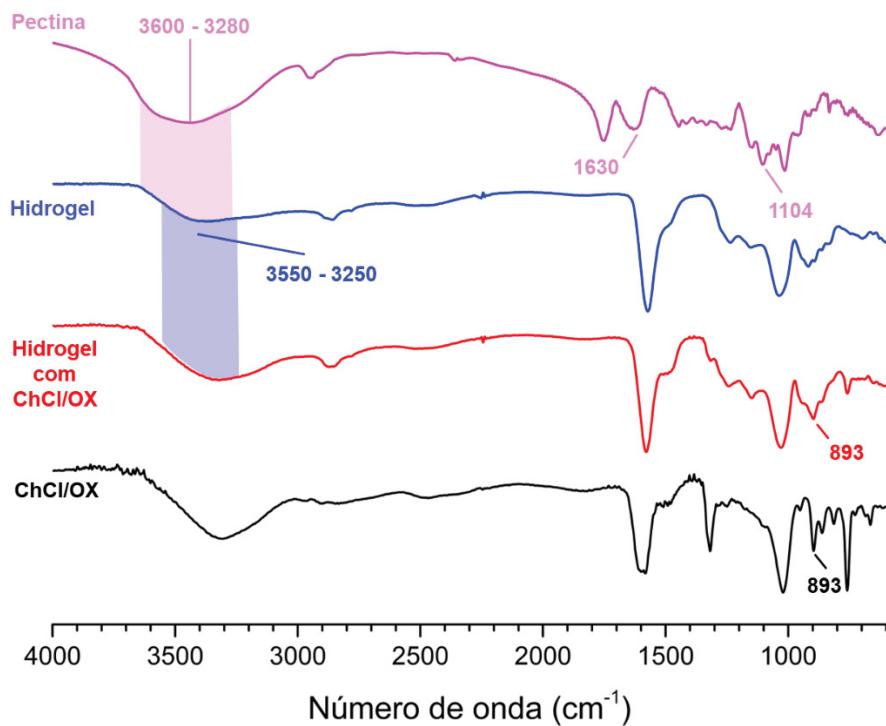


Fonte: o autor (2025)

Na **Figura 20** estão localizados os espectros da PEC, hidrogel, hidrogel com ChCl/OX imobilizado e ChCl/OX. Para a pectina se identifica uma banda alargada entre 3600 e 3280 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento dos grupos -OH presentes na estrutura do polímero. A banda em 1630 cm<sup>-1</sup> é correspondente à ligação C=O de grupamentos ácido carboxílico presentes na estrutura da pectina, enquanto a banda em 1104 cm<sup>-1</sup> é associada a ligações C – O – C de grupamentos éter (NOOR ATIYAH MD RAFFE *et al.*, 2024). Para o hidrogel foi identificado um deslocamento da banda da pectina referente a hidroxilas, estando agora identificada entre 3550 e 3250 cm<sup>-1</sup>, sugerindo interação entre os polímeros pectina e PVA (PRIYA; BASHA; KUMARI, 2024).

O espetro do hidrogel modificado com DES ChCl/OX apresentou um perfil muito semelhante ao do hidrogel sem modificação, onde foi possível identificar a banda em 893 cm<sup>-1</sup>, que é relacionada a ligação C-N presente no cloreto de colina, com a integração entre ChCl/OX e o hidrogel sendo comprovada pelo indicativo da presença do cloreto de colina.

**Figura 20** - Espectros de FTIR para pectina, hidrogel, hidrogel com ChCl/OX e apenas ChCl/OX

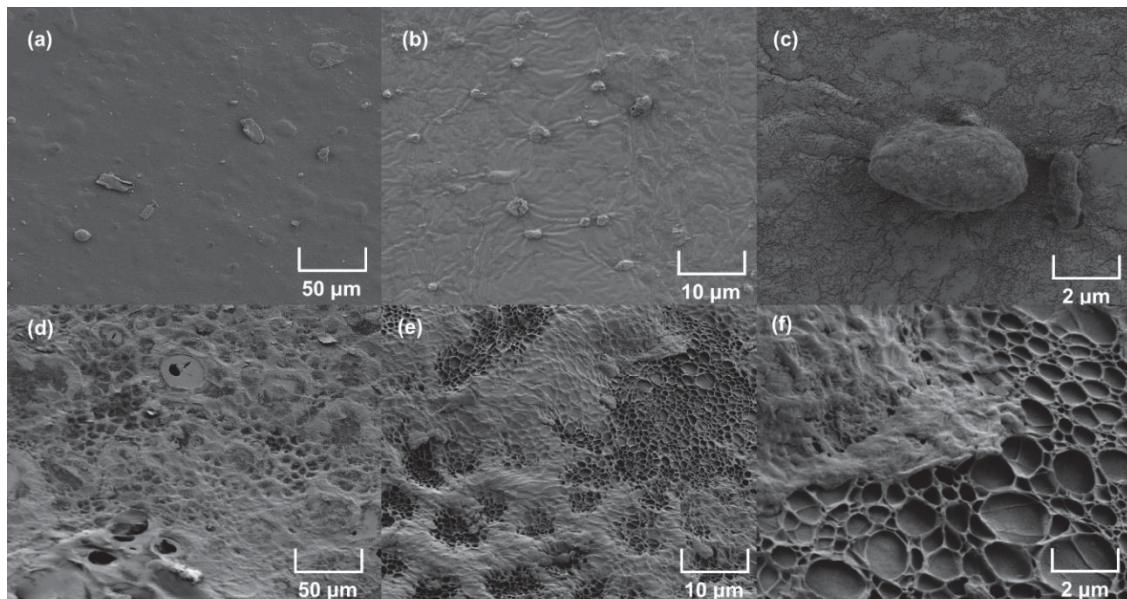


Fonte: o autor (2025)

Além das análises por FTIR foram coletadas imagens da superfície do hidrogel utilizando MEV, sendo obtidas imagens referentes a superfície do hidrogel contendo o DES ChCl/OX, antes e depois de ser submetido ao procedimento de extração em fase sólida. Na **Figura 21(a)** é possível ver que a superfície do hidrogel modificado é plana, contendo elevações por conta da PEC, além desta superfície ser rugosa em algumas regiões, como visto na **Figura 21(b)**. Quando se amplia a imagem, como na **Figura 21(c)**, pode-se observar a presença de poros com diâmetros muito menores do que 2 µm.

Quando o hidrogel é submetido ao procedimento de extração em fase sólida, uma solução de HNO<sub>3</sub> 5% v/v<sup>-1</sup> é utilizada para realizar a dessorção dos analitos, com o alto teor ácido da solução modificando a superfície do hidrogel, tornando-o mais poroso, conforme visto na **Figura 21(d), (e) e (f)**.

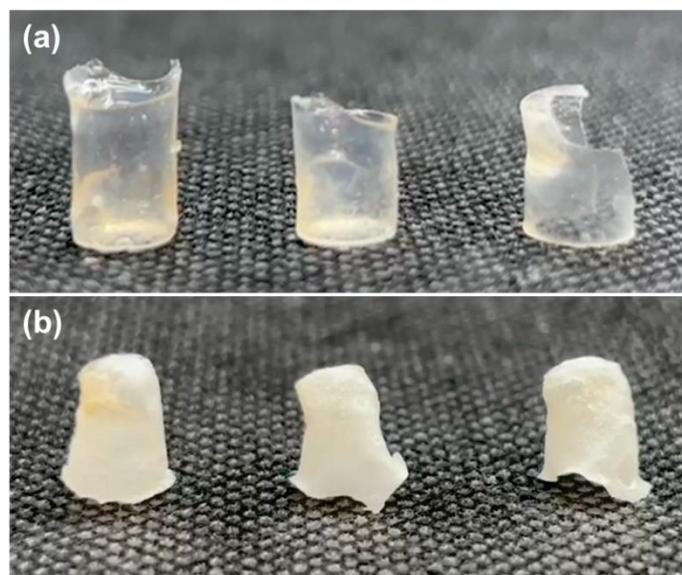
**Figura 21** - Imagens de MEV do hidrogel modificado antes da extração (a,b,c), e depois da extração (d,e,f)



Fonte: o autor (2025)

A notável diferença na morfologia dos hidrogéis submetidos ao procedimento de extração é também identificada na **Figura 22**, que contém imagens do hidrogel modificado antes do procedimento (a) e depois do procedimento (b).

**Figura 22** - Hidrogéis modificados antes (a) e depois (b) de serem submetidos ao procedimento de extração



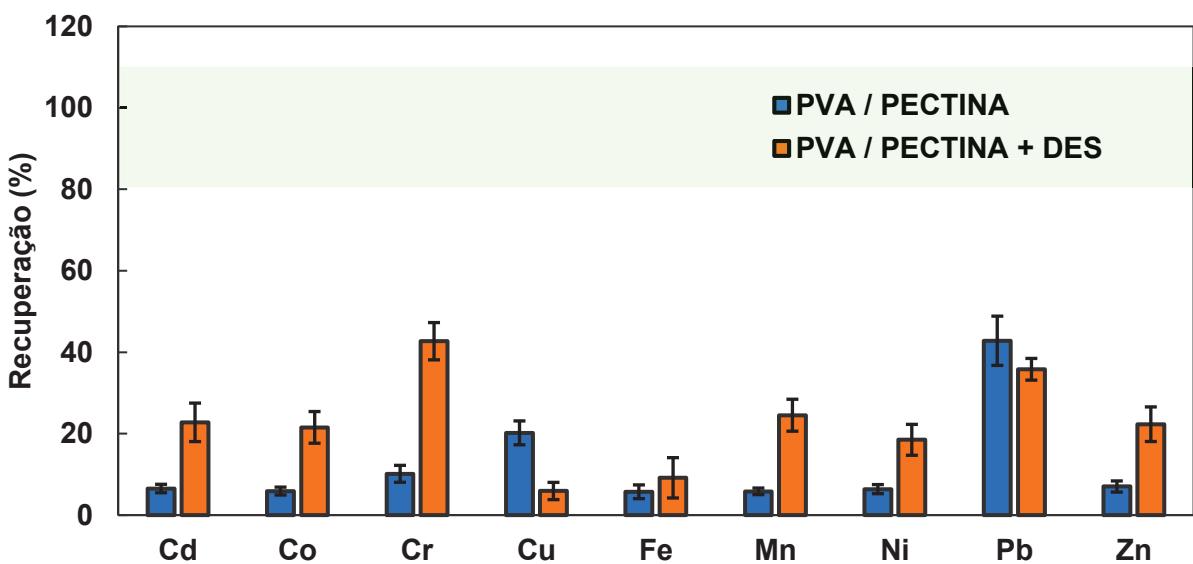
Fonte: o autor (2025)

## 5.2.3 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA APLICANDO HIDROGEL DE PVA / PECTINA COM DES IMOBILIZADO

### 5.2.3.1 TESTES INICIAIS

O sucesso da síntese dos hidrogéis de PVA / PEC, possuindo o CHCL/OX immobilizado, permitiu dar início aos testes de recuperação utilizando esta fase sólida. Inicialmente, foram preparados esta fase sólida juntamente com o hidrogel de PVA / pectina sem modificação. Após o preparo, os hidrogéis foram cortados em forma de discos de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro utilizando-se um estilete. Uma unidade destes discos foi adicionada em solução fortificada em um nível de 0,25 mg L<sup>-1</sup> dos elementos convencionais, em pH 2,5, com as soluções sendo deixadas em repouso por 1 h. A **Figura 23** contém os resultados obtidos neste teste inicial, onde foi possível observar uma maior porcentagem de recuperação para a maioria dos analitos utilizando o hidrogel com o CHCL/OX immobilizado.

**Figura 23** - Extração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn com hidrogéis de PVA / PEC com e sem CHCL/OX immobilizado (14% de DES). Condições: fortificação de 0,25 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,5; 5 min de agitação em vórtex, 1 unidade de hidrogel em forma de disco (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

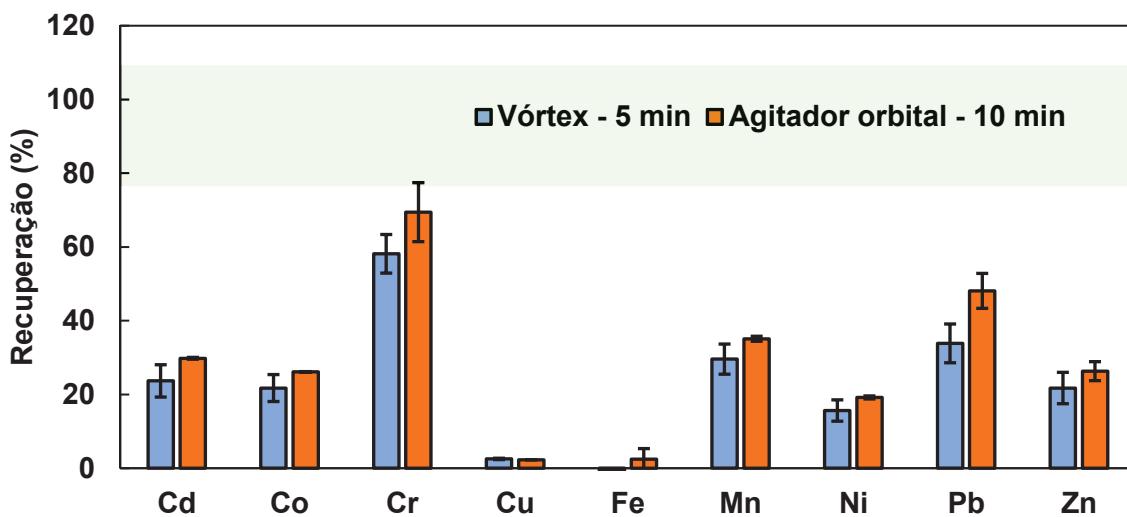
A maior eficiência de extração do hidrogel modificado, foi comprovada através da comparação estatísticas entre os resultados obtidos. Foi evidenciado diferenças significativas para a maioria dos elementos ( $t$  calculado = 5,821 (Cd); 6,753 (Co); 11,221 (Cr); 6,841 (Cu); 8,088 (Mn); 5,305 (Ni); 5,939 (Zn);  $t$  tabelado = 2,776, para

um grau de liberdade = 4). Apenas para Fe e Pb ( $t$  calculado = 1,135 e 1,836, respectivamente), não foi observado diferença significativa.

A melhor taxa de extração utilizando o hidrogel modificado pode ser associada à presença do ácido oxálico, que compõe o ChCl/OX juntamente com cloreto de colina. O ácido oxálico pode disponibilizar íons  $H^+$  que participam da extração dos analitos, ocorrendo um efeito de estabilização por conta disso (COSTA *et al.*, 2024), diferentemente do hidrogel sem modificação, que também possui a capacidade de realizar complexação com espécies metálicas, porém com menor eficiência quando comparado ao ácido oxálico. Além disso, a presença do DES pode melhorar a reticulação do hidrogel, como também aumentar sua capacidade de intumescimento, por conta de uma maior quantidade de grupos hidrofílicos presentes no hidrogel, sendo estes os grupamentos amina e ácidos carboxílicos, referentes a presença do cloreto de colina e ácido oxálico, respectivamente. Com o possível aumento no intumescimento do gel, além da maior absorção de água, também pode ocorrer uma maior extração de espécies metálicas, como foi observado no experimento reportado da **Figura 23**.

Com a capacidade de extração do hidrogel modificado comprovada para a maioria dos analitos, foram testados dois tipos de agitação: em vórtex e em agitador orbital. Devido ao grande número de amostras, a agitação em vórtex levaria mais tempo, tornando o procedimento de extração uma atividade que consumiria muito tempo. Assim, testou-se a agitação em vórtex por 5 min e em agitador orbital por 10 min, com os resultados apresentados na **Figura 24**.

**Figura 24** - Extração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn com hidrogéis de PVA / PEC com CHCL/OX imobilizado (14% de DES) e diferentes tipos de agitação (vórtex por 5 min e agitador orbital por 10 min). Condições: fortificação de 0,25 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,5; 5 min de agitação em vórtex, 1 unidade de hidrogel em forma de disco (n=3). Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

Através de comparações estatísticas, foi evidenciado diferença significativa entre os dois procedimentos de agitação apenas para o analito Pb, que apresentou t calculado de 3,484 (t tabelado = 2,776, em um grau de liberdade = 4). Os demais analitos apresentaram recuperações semelhantes nos dois tipos de agitação. Assim, devido a maior praticidade, nos experimentos seguintes foi utilizada a agitação orbital durante o procedimento de extração. Importante ressaltar que, a partir dos experimentos iniciais descritos acima, foi possível observar que a fase sólida não apresentou indícios de extração quantitativa para Fe, com este elemento não sendo mais monitorado nos experimentos seguintes.

Até o momento estavam sendo utilizados hidrogéis cortados em discos, onde a reprodutibilidade de massas de hidrogéis não era satisfatória. Assim, após este experimento, os hidrogéis produzidos foram reticulados em placas de teste ELISA.

Para se avaliar a reprodutibilidade das massas de hidrogéis obtidas em diferentes bateladas de produção, foi calculada a média global, com um intervalo de confiança de 95%, utilizando a **Equação 4**. Ao total foram medidas 210 massas de hidrogéis, sendo que estes valores foram obtidos através da medição da massa de 30 hidrogel por batelada, sendo produzidas 7 bateladas ao total. O resultado obtido para o intervalo de confiança, resultou em valores entre 69,31 mg e 70,81 mg, sendo que

foi calculado uma massa média global, com 95% de confiança, igual a 70,06 mg. A variação de massa encontrada foi considerada pequena, o que permitiu a utilização dos hidrogéis em função de unidades, e não de massa.

#### 5.2.3.2 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Para se otimizar o procedimento de SPE foi utilizado dois planejamentos experimentais, o planejamento de misturas, utilizado para otimização da composição da fase sólida, e o planejamento Box-Behnken para otimização do procedimento de extração. Em ambos os casos, foi utilizado os softwares *Design-Expert 13* e *Statistica 12*.

O planejamento de misturas foi aplicado a partir da matriz experimental contida na **Tabela 6**, que também contém os valores de PVA, PEC e DES ChCl/OX descritos em % e codificados, além das respostas múltiplas obtidas. Os pontos centrais, para se avaliar a falta de ajuste do modelo, estão representados pelos experimentos 7,8 e 9.

O planejamento gerou uma equação de regressão que segue um modelo quadrático, sendo a função:

$$\begin{aligned} \textbf{RM} = & 0,007502 * \text{PVA} - 0,138052 * \text{PEC} - 0,110670 * \text{DES} + 0,002436 * \text{PVA} * \text{PEC} \\ & + 0,004782 * \text{PVA} * \text{DES} - 0,001249 * \text{PEC} * \text{DES} \end{aligned}$$

, onde **RM** é a resposta múltipla, e os fatores PVA, PEC e DES estão descritos em termos de % no hidrogel.

**Tabela 6** - Matriz experimental do planejamento de misturas, com valores representados em % e codificados (entre parênteses)

Experimento	PVA (%)	PEC (%)	DES ChCl/OX (%)	Resposta múltipla
1	60 (0)	21,25 (0,5)	18,75 (0,5)	3,17
2	60 (0)	2,5 (0)	37,5 (1)	7,02
3	60 (0)	40 (1)	0 (0)	0,83
4	78,75 (0,5)	2,5 (0)	18,75 (0,5)	5,40
5	97,5 (1)	2,5 (0)	0 (0)	1,04
6	78,75 (0,5)	21,25 (0,5)	0 (0)	1,48
7	72,48 (0,333)	14,98 (0,333)	12,48 (0,333)	3,71
8	72,48 (0,333)	14,98 (0,333)	12,48 (0,333)	4,03
9	72,48 (0,333)	14,98 (0,333)	12,48 (0,333)	4,33

Fonte: o autor (2025)

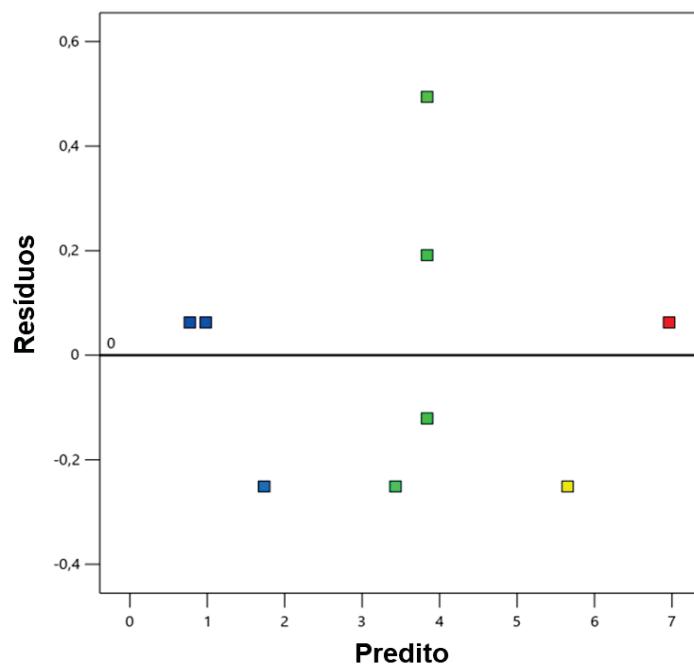
A partir da ANOVA, foi verificado que o modelo de regressão gerado foi significativo (*p*-valor de 0,0058). Já a falta de ajuste não foi significativa (*p*-valor 0,2133), com estes e demais valores da tabela ANOVA estando apresentados na **Tabela 7**. Além disso, o modelo gerado apresentou um coeficiente de regressão ajustado ( $R^2$ ) igual a 0,961, com o gráfico de resíduos apresentado na **Figura 25**. A distribuição dos resíduos apresenta-se aleatória, permitindo afirmar que o modelo gerado a partir do planejamento de misturas apresentou bom ajuste aos dados, sendo capaz de prever o comportamento da resposta múltipla em função dos fatores estudados.

A partir do diagrama de Pareto, presente na **Figura 26**, foi possível observar que a quantidade de DES no hidrogel produzido possui grande influência na resposta obtida, sendo que a resposta e quantidade de DES são proporcionais. Além disso, foi observado um efeito sinérgico positivo entre PVA e DES, sendo um efeito de segunda ordem significativo. Esta interação, entre PVA e DES, pode ocorrer devido a maior disponibilidade dos grupos -OH do PVA, quando comparados com estes mesmos grupos presentes na PEC, que possuem maior impedimento devido a estrutura mais complexa da PEC. Os demais efeitos, como PVA, PEC, PVA x PEC e PEC x DES, não apresentaram significância.

**Tabela 7** - Tabela ANOVA para o modelo gerado a partir do planejamento de misturas

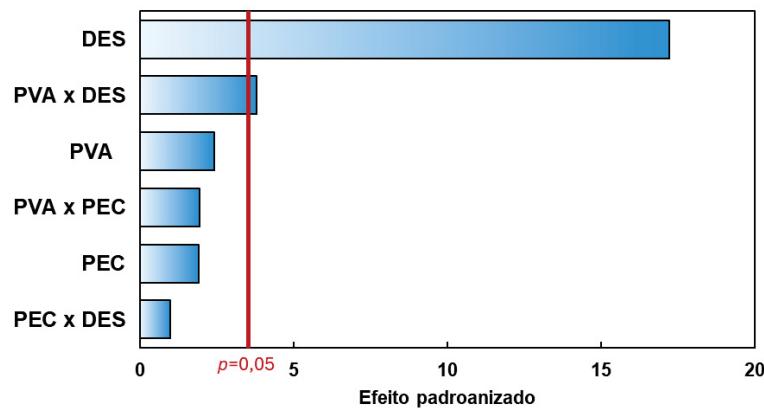
Fonte de variação	Soma quadrática	G.L.	Média quadrática	F calculado	p-valor
<b>Regressão</b>	33,86	5	6,77	40,90	0,0058
<b>Resíduos</b>	0,4966	3	0,1655		
<b>Falta de ajuste</b>	0,3073	1	0,3073	3,25	0,2133
<b>Erro puro</b>	0,1893	2	0,0946		
<b>Total</b>	34,35	8			

Fonte: o autor (2025)

**Figura 25** - Gráfico de resíduos gerado a partir do modelo de regressão do planejamento de misturas

Fonte: o autor (2025)

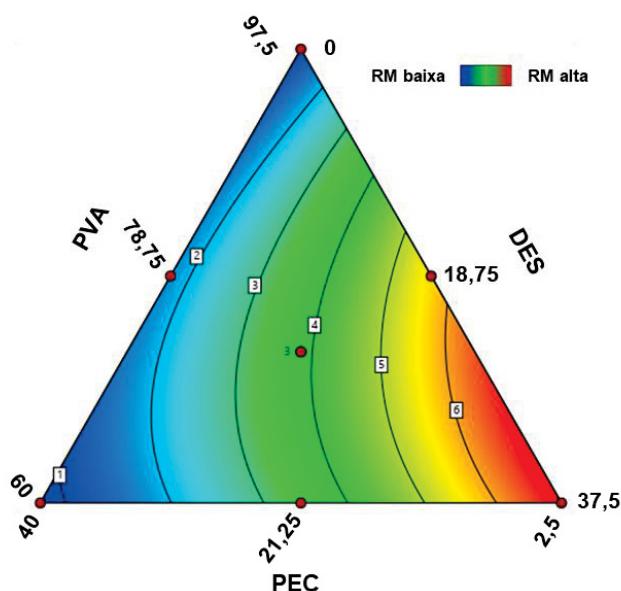
**Figura 26** - Diagrama de Pareto com os efeitos padronizados das variáveis do planejamento de mistura



Fonte: o autor (2025)

O gráfico de contorno obtido a partir do planejamento de misturas se encontra na **Figura 27**. Pela superfície foi observado o comportamento descrito no diagrama de Pareto, em que é visto um aumento na resposta múltipla conforme se aumenta a quantidade de DES no hidrogel. Já na condição onde não se tem a presença do DES no hidrogel observa-se uma resposta múltipla mínima. O PVA, assim como PEC, não apresentaram efeito significativo, como visto no diagrama de Pareto, sendo que a porcentagem mínima de PVA e PEC fornecem as maiores respostas.

**Figura 27** - Gráfico de contorno obtido com o planejamento de misturas



Fonte: o autor (2025)

Assim, pelo modelo de regressão obtido, foi possível visualizar que a condição que forneceu as maiores respostas são: PVA em 60%, PEC em 2,5% e DES 37,5%, com uma resposta teórica prevista igual à  $6,96 \pm 0,41$ . Esta condição foi reproduzida experimentalmente, em triplicata ( $n=3$ ), sendo obtida uma resposta múltipla igual a  $6,62 \pm 0,34$ . Esta resposta foi obtida a partir da aplicação do mesmo fator de normalização utilizado na geração do modelo de regressão. Para confirmação, foi utilizado o teste t para médias experimentais, com o valor crítico considerado foi de 2,776, considerando um grau de liberdade agregado de 4. A partir do teste, foi obtido um valor de t calculado de 1,09, um valor menor do que o crítico, confirmando assim a ausência de diferença entre os resultados. É importante ressaltar que, o planejamento de misturas foi realizado utilizando-se o FAAS, devido ao ICP-OES estar fora de operação durante o estudo. Assim, não foi avaliado respostas do REE na construção do modelo de regressão obtido.

Com a composição do hidrogel determinada, foi realizado em seguida a otimização do procedimento de SPE, com a utilização do planejamento Box-

Behnken. Esta abordagem foi aplicada de maneira separada, sendo realizado planejamentos isolados para o grupo multielementar, que contém Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, como também para o grupo REE, que possui Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb e Y. A **Tabela 8** contém a matriz experimental utilizada neste planejamento, que possui os fatores: massa de hidrogel (unidades), pH e tempo de agitação (min), com os níveis dos fatores estando representada em seu valor real e codificado.

**Tabela 8** - Matriz experimental do planejamento Box-Behnken, contendo os fatores, seus níveis reais e codificados, além das respostas múltiplas dos grupos multielementar e REE

Experimento	Massa de hidrogel (unidade)	pH	Tempo de agitação	Resposta múltipla multielementar	Resposta múltipla REE
1	1 (-1)	4 (-1)	30 (0)	1,67	3,81
2	5 (1)	4 (-1)	30 (0)	6,01	9,02
3	1 (-1)	8 (1)	30 (0)	2,10	4,12
4	5 (1)	8 (1)	30 (0)	7,13	10,70
5	1 (-1)	6 (0)	15 (-1)	0,65	0,92
6	5 (1)	6 (0)	15 (-1)	4,16	8,60
7	1 (-1)	6 (0)	45 (1)	2,10	4,58
8	5 (1)	6 (0)	45 (1)	8,00	12,99
9	3 (0)	4 (-1)	15 (-1)	2,83	5,29
10	3 (0)	8 (1)	15 (-1)	2,97	4,64
11	3 (0)	4 (-1)	45 (1)	7,46	8,73
12	3 (0)	8 (1)	45 (1)	6,65	9,09
13	3 (0)	6 (0)	30 (0)	2,99	11,26
14	3 (0)	6 (0)	30 (0)	5,58	10,06
15	3 (0)	6 (0)	30 (0)	4,03	11,21

Fonte: o autor (2025)

Para o grupo multielementar foi gerada uma equação de regressão quadrática, que é descrita como:

$$\begin{aligned}
 RM = & 3,04723 + 1,23628 * Massa - 1,76089 * pH + 0,0640104 * Tempo\ de\ agitação \\
 & + 0,0432167 * Massa \times pH + 0,0198366 * Massa \times Tempo\ de\ agitação \\
 & - 0,00792025 * pH \times Tempo\ de\ agitação - 0,152988 * Massa^2 + 0,16033 \\
 & * pH^2 + 0,000622163 * Tempo\ de\ agitação^2
 \end{aligned}$$

, enquanto que para o grupo dos REE foi gerada uma equação quadrática igual a:

$$\begin{aligned}
 RMETR = & -25,0665 + 4,11942 * Massa + 5,25356 * pH + 0,603485 \\
 & * Tempo\ de\ agitação + 0,0854282 * Massa \times pH + 0,00612806 \\
 & * Massa \times Tempo\ de\ agitação + 0,00840904 * pH \times Tempo\ de\ agitação \\
 & - 0,512321 * Massa^2 - 0,471313 * pH^2 - 0,00899075 \\
 & * Tempo\ de\ agitação^2
 \end{aligned}$$

, onde **RM** é a resposta múltipla, e os fatores Massa, pH e Tempo de agitação estão descritos em suas unidades originais.

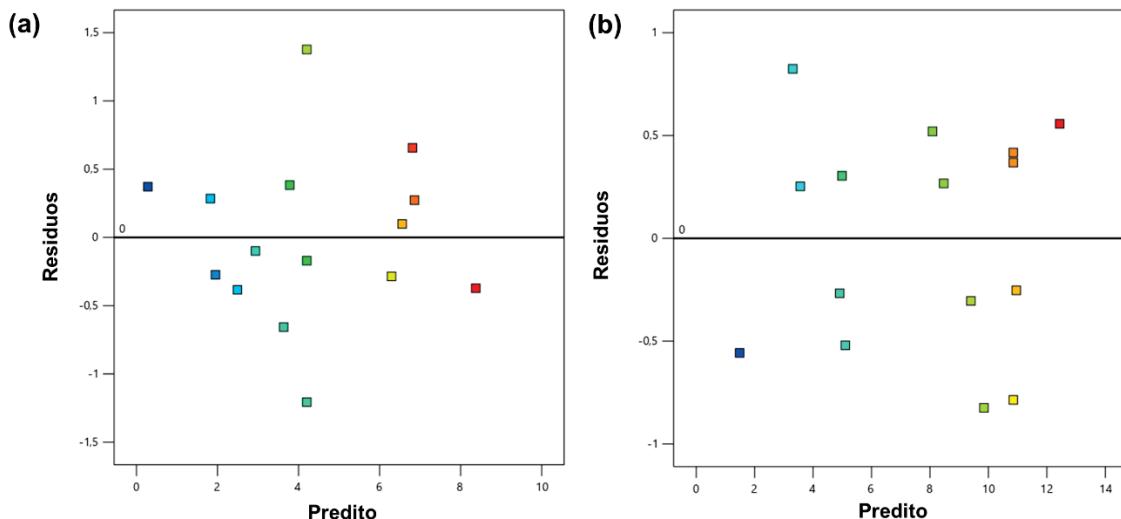
Os valores presentes na ANOVA, que se encontra na **Tabela 9**, demonstraram que os modelos de regressão obtidos, para ambos os grupos, foram significativos, com o grupo dos multielementares apresentando um *p*-valor de 0,017 e o grupo do REE um valor de 0,0014. Além disso, os modelos também não apresentaram falta de ajuste, com os *p*-valores associados iguais a 0,799 e 0,334 para o primeiro e segundo grupo, respectivamente, valores superiores a 0,05. Os modelos também apresentaram um  $R^2$  ajustado de 0,813, para os multielementares, e 0,936 para os REE, além de apresentar gráficos de resíduos com uma distribuição aleatória, com ambos os gráficos de resíduos estando presentes na **Figura 28**. A partir destas informações, foi possível afirmar que os modelos apresentaram bom ajuste, estando adequados para serem utilizados como modelos de predição.

**Tabela 9** - Tabela ANOVA gerada para os modelos de regressão obtidos pelos planejamentos Box-Behnken para os elementos do grupo multielementares (M) e REE

Fonte de variação	Soma quadrática		G.L.		Média quadrática		F calculado	p-valor	
	M	REE	M	REE	M	REE		M	REE
<b>Regressão</b>	72,20	168,02	9	9	8,02	18,67	7,80	23,90	0,0179 0,0014
<b>Resíduos</b>	5,15	3,91	5	5	1,03	0,78			
<b>Falta de ajuste</b>	1,76	2,98	3	3	0,5881	0,9927	0,3479	2,14	0,7992 0,3341
<b>Erro puro</b>	3,38	0,92	2	2	1,69	0,46			
<b>Total</b>	77,35	171,92	14	14					

Fonte: o autor (2025)

**Figura 28** - Gráficos de resíduos gerados pelos modelos de regressão do planejamento Box-Behnken, onde (a) é relacionado com o grupo multielementar e (b) é relacionado com o grupo REE

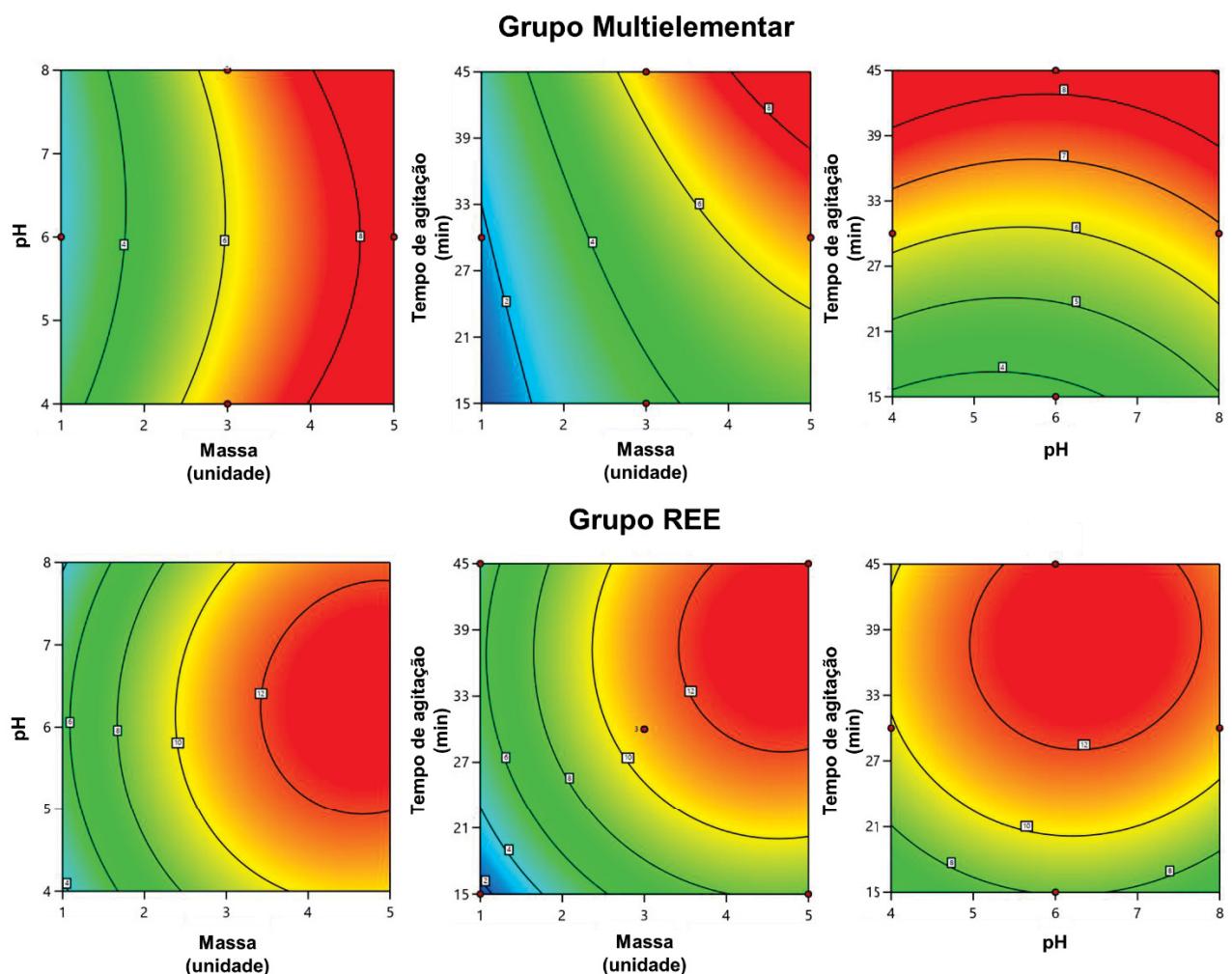


Fonte: o autor (2025)

A ANOVA também forneceu os *p*-valores para os fatores do planejamento, sendo que apenas a Massa e o tempo de agitação apresentaram *p*-valores inferiores a 0,05 em ambos os planejamentos, sendo assim, estes fatores foram considerados como significativos, com exceção do pH.

As superfícies de resposta obtidas com os Box-Behnken's se encontram na **Figura 29**. Pelas superfícies obtidas, observa-se que em maiores quantidades e maior tempo de agitação se obtém resposta maiores, assim como é observado na literatura (GOUDA; GHANNAM, 2016; XU *et al.*, 2023). Isto pode estar relacionado com o fato de haver mais sítios ativos disponíveis para os analitos se ligarem, além de um maior tempo de contato favorecer a migração dos analitos para o interior do hidrogel.

**Figura 29** - Gráficos de contorno obtidos pelo planejamento Box-Behnken para as espécies dos grupos multielementar (acima) e REE (abaixo)



Fonte: o autor (2025)

Os modelos de regressão gerados permitiram determinar as condições teóricas que fornecem as melhores respostas. Como o pH se trata de um fator não-significativo, foram utilizadas as condições máximas dos fatores de massa e tempo de agitação se tratando de 5 unidades de hidrogel e 45 min de agitação. Ao realizar a fortificação das amostras (água ultrapura), o pH medido ficou em torno de 5,65, sendo que neste pH e nas condições máximas descritas, a resposta teórica esperada para o grupo multielementar seria de  $8,38 \pm 1,01$ , sendo obtido um valor experimental de  $9,52 \pm 0,60$ . Pelo teste t para médias experimentais, não foi comprovada diferença estatística entre os valores experimental e teórico, com o valor de t calculo sendo igual a 1,68, valor inferior ao t crítico (2,776, para G.L. = 4).

Para o grupo dos REE, ao fortificar as amostras de água ultrapura, o valor de pH medido era de 6,1, sendo que neste pH, e nas condições máximas (5 unidades e 45 min de agitação), a resposta prevista pelo modelo era igual a  $12,47 \pm 0,88$ , sendo obtido um valor experimental igual a  $13,13 \pm 1,91$ . A partir do teste t para médias experimentais, não foi evidenciada diferença significativa entre os valores previsto e obtido experimentalmente ( $t$  crítico = 2,776, G.L. = 4).

A literatura reporta diversos trabalhos que aplicam a SPE para extração de espécies metálicas, sendo evidenciados nestes trabalhos que o pH é um fator determinante (FARAJI *et al.*, 2010; RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA *et al.*, 2022; ZANG *et al.*, 2024), o que causou estranhamento com os resultados obtidos no presente trabalho pelo fato deste fator ter sido considerado não-significativo pelo modelo gerado. Assim, foi realizado um experimento onde o procedimento de SPE foi aplicado em soluções branco (água ultrapura), com os valores de pH ajustados para 4, 5 e 8, utilizando NH<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub>. Após o procedimento de extração, os valores de pH foram medidos novamente, com os valores obtidos presentes na **Tabela 10**. É possível observar que os valores de pH durante o procedimento diminuem drasticamente. Uma possibilidade é que o hidrogel, durante o procedimento de extração, libere alguma espécie química na amostra, sendo que entre as possibilidades, se tem a liberação de ácido cítrico, ou até mesmo o DES. Em ambas as situações tem-se compostos ácidos, o que explicaria a diminuição do pH do meio. Porém, não foi realizada uma investigação mais aprofundada frente ao ajuste de pH causado pela fase sólida desenvolvida.

**Tabela 10** - Valores de pH de brancos antes e depois de serem submetidos ao procedimento de SPE utilizando hidrogéis modificados com DES

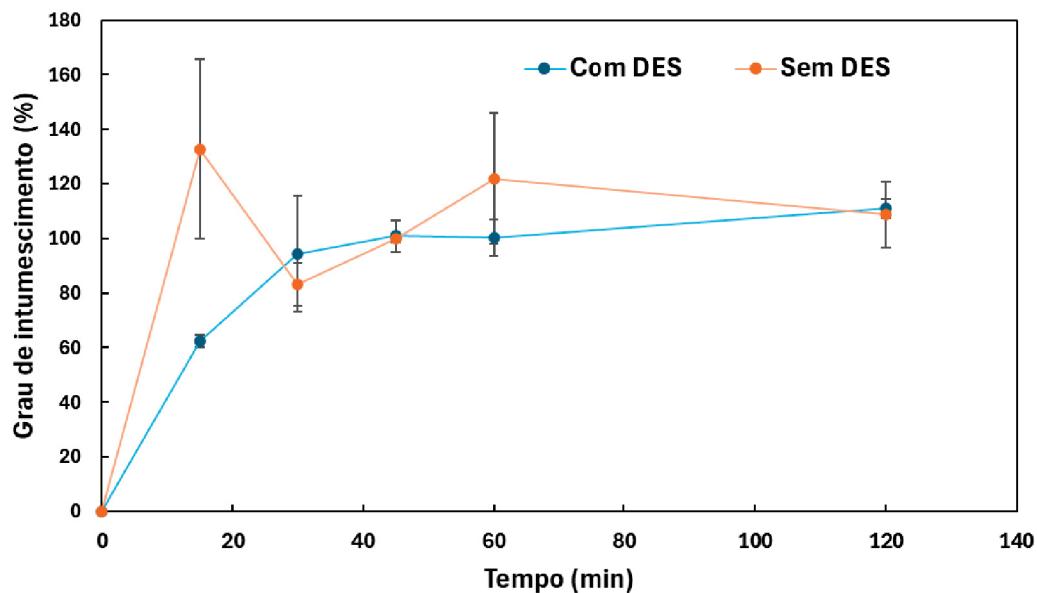
pH antes	pH depois
$4,05 \pm 0,08$	$3,14 \pm 0,13$
$5,25 \pm 0,03$	$4,14 \pm 0,02$
$8,76 \pm 0,04$	$4,30 \pm 0,09$

Fonte: o autor (2025)

### 5.2.3.3 GRAU DE INTUMESCIMENTO

Foi avaliado o grau de intumescimento do hidrogel produzido, sendo comparada a quantidade e a velocidade de absorção de água pelo hidrogel modificado com DES e o hidrogel sem modificação. A **Figura 30** contém os valores de intumescimento para o hidrogel nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 120 min. Foi observado na figura que o hidrogel sem modificação absorveu uma grande quantidade de água logo nos primeiros 15 min de contato, com o teste t entre os dois tipos de géis, neste tempo, apresentando diferença significativa. Já no tempo de 30 min, os dois tipos de géis apresentaram intumescimentos iguais, não sendo observado diferença significativa. Após isso, nos tempos de 45, 60 e 120 min não foram observadas diferenças significativas no intumescimento de ambos os tipos de géis. Assim, apenas nos 15 min iniciais foi observado um maior intumescimento do hidrogel sem modificação.

**Figura 30** - Grau de intumescimento para hidrogéis com DES (azul) e sem DES (laranja)



Fonte: o autor (2025)

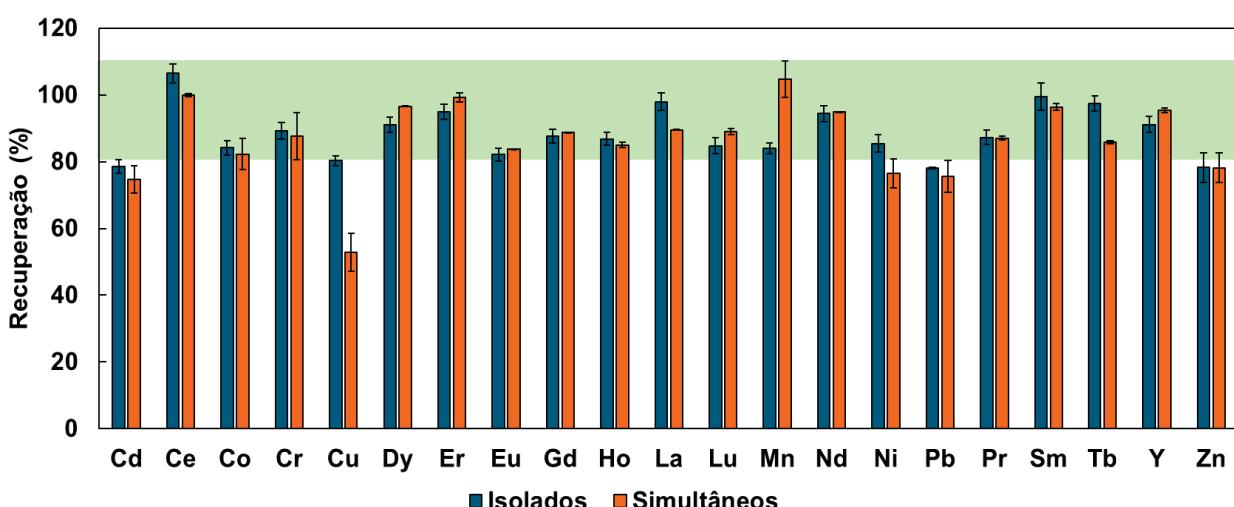
Segundo a literatura, o intumescimento de hidrogéis está diretamente ligado à capacidade do hidrogel de extrair diferentes espécies (KASHAUDHAN *et al.*, 2025). Contudo, se o intumescimento ocorrer em uma taxa elevada, pode ocorrer a diluição dos sítios ativos, reduzindo a densidade de grupos funcionais disponíveis para a captura de espécies, diminuindo a eficiência de extração (TOHAMY *et al.*, 2023).

Porém, apenas nos minutos iniciais é observada uma diferença entre o intumescimento dos dois tipos de hidrogel, indicando que ambos possuem capacidade de absorção de água equivalentes.

#### 5.2.3.4 TESTE DE INTERFERÊNCIA ENTRE ESPÉCIES MULTIELEMENTARES CONVENCIONAIS E REE

Até o momento, os elementos do grupo multielementar convencionais e REE foram medidos de forma isolada, já que os REE sofrem interferências com metais de transição. Assim, para se avaliar tais interferências, foi realizado um experimento no qual água ultrapura foi fortificada com todos os elementos de ambos os grupos, em uma concentração de  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ , com os resultados obtidos apresentados na **Figura 31**. Através do teste t, foi observado diferenças significativas entre as recuperações para os elementos Ce, Cu, Dy, La, Mn, Ni e Tb. Contudo, as recuperações destes elementos ainda permaneceram dentro da faixa aceitável segundo o INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, 2020) (entre 80 e 110%), para o nível de fortificação utilizado ( $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ), com exceção das espécies de Cu, que apresentou um decréscimo considerável na recuperação, e Ni.

**Figura 31** - Recuperação obtida para elementos multielementares e REE de maneira isolada (em azul) e simultânea (laranja). Fortificação em  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ . Intervalo de recuperação em verde representa a faixa aceitável segundo o INMETRO para o nível de fortificação utilizado



Fonte: o autor (2025)

### 5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO EXTERNA E DO MÉTODO

Como mencionado anteriormente, foram utilizados dois equipamentos distintos na leitura das amostras, sendo utilizado o FAAS e ICP-OES. As curvas analíticas construídas para o FAAS possuíam faixa entre  $0,25$  e  $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ , com todas apresentando coeficiente de correlação ( $R^2$ ) superiores a  $0,99$ , com a **Tabela 11** contendo os valores de LOD e LOQ obtidos para o FAAS.

**Tabela 11** - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumentais do FAAS calculados a partir de 10 leituras do branco analítico

	FAAS	
	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>Cd</b>	56	169
<b>Co</b>	206	623
<b>Cu</b>	110	333
<b>Fe</b>	392	1187
<b>Mn</b>	184	556,
<b>Ni</b>	318	965
<b>Pb</b>	334	1012
<b>Zn</b>	28	84

Fonte: o autor (2025)

Na **Tabela 12** é demonstrado os coeficientes angulares, o  $R^2$ , o LOD e LOQ para todos os elementos estudados, assim como os valores obtidos para o instrumento (ICP-OES) e o método. Pela tabela, foi observado um ganho de sensibilidade para a maioria dos elementos, com apenas Er e Zn apresentando uma maior sensibilidade instrumental.



**Tabela 12 - Coeficientes de inclinação, R<sup>2</sup>, LOD e LOQ obtidos para ICP-OES (instrumental) e método SPE**

	<b>ICP-OES</b>				<b>SPE com hidrogel modificado com DES</b>			
	Inclinação	R <sup>2</sup>	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Inclinação	R <sup>2</sup>	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>Cd</b>	1,4546	0,997	0,17	0,52	11,1052	0,999	0,10	0,31
<b>Ca</b>	1,0526	0,992	1,70	5,16	39,2854	0,990	0,25	0,75
<b>Co</b>	1,6990	0,996	0,43	1,30	15,9356	0,999	0,10	0,31
<b>Cr</b>	2,4296	0,981	1,69	5,11	19,4099	0,995	1,11	3,37
<b>Cu</b>	9,4192	0,994	0,48	1,45	114,8384	0,997	0,33	1,02
<b>Dy</b>	33,9822	0,999	0,21	0,65	320,7099	0,993	0,02	0,06
<b>Er</b>	31,8081	0,999	0,38	1,14	274,8214	0,995	1,22	3,72
<b>Eu</b>	81,6185	0,999	0,15	0,46	761,3267	0,990	0,01	0,04
<b>Gd</b>	3,5488	0,998	6,79	20,59	38,6805	0,991	0,16	0,48
<b>Ho</b>	17,0452	0,994	0,42	1,27	133,9029	0,994	0,04	0,14
<b>La</b>	8,1790	0,997	0,74	2,24	90,1439	0,985	0,07	0,22
<b>Lu</b>	9,3579	0,999	0,50	1,53	74,7749	0,994	0,04	0,14
<b>Mn</b>	10,9364	0,998	0,11	0,34	79,4634	0,999	0,05	0,15
<b>Nd</b>	9,5177	0,999	0,95	2,88	77,3123	0,987	0,16	0,50
<b>Ni</b>	1,1343	0,994	1,29	3,92	10,9955	0,999	0,32	0,99
<b>Pb</b>	0,2150	0,992	1,96	5,94	3,51811	0,977	0,40	1,23
<b>Pr</b>	2,3696	0,962	2,82	8,55	80,0345	0,990	0,15	0,47

<b>Sc</b>	153,7420	0,999	0,37	1,12	1606,8849	0,996	0,01	0,03
<b>Sm</b>	7,7550	0,998	1,10	3,32	63,8386	0,993	0,16	0,51
<b>Tb</b>	11,0615	0,999	0,95	2,89	119,6075	0,993	0,07	0,21
<b>Y</b>	69,3156	0,999	0,13	0,40	684,8547	0,994	0,01	0,05
<b>Zn</b>	3,5955	0,952	0,24	0,74	15,9668	0,952	0,98	2,97

Fonte: o autor (2025)

### 5.3.1 PARÂMETROS DE DESEMPENHO

Após a otimização da SPE, a performance do método foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação, sendo estudada a eficiência de extração da fase sólida nas matrizes de água de rio e mar, através da fortificação das amostras em dois níveis, iguais à  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , com os testes realizados em triplicata. A **Tabela 13** contém os resultados obtidos, assim como o desvio padrão e RSD associado à cada análise. Pela tabela, observou-se que em água de rio, no nível de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , todas as espécies apresentaram recuperações entre 40 e 120 %, faixa aceitável de recuperação no nível utilizado, segundo INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, 2020). Os valores de RSD obtidos nesta matriz, e neste nível concentração, também estão aceitáveis segundo o INMETRO, com valores de RSD abaixo de 45% sendo aceitáveis para concentrações de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  ou abaixo. As espécies de Ce, Gd, Pb e Sm apresentaram valores de RSD de 179, 93, 103 e 50%, valores não satisfatórios. Estes valores elevados podem estar relacionados ao fato de que os LOQ instrumentais destes elementos (**Tabela 12**) são maiores do que o nível de fortificação utilizado ( $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Os valores obtidos no nível de fortificação de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , quando comparados com o menor nível, são consideravelmente menores para praticamente todos os elementos, com Cr e Zn apresentando recuperação abaixo da faixa aceitável. A diminuição na recuperação pode estar relacionada à presença de compostos orgânicos na matriz de água de rio, sendo possível a ocorrência de competição pelos sítios ativos da fase sólida (WANG *et al.*, 2018), além poder ocorrer alterações no equilíbrio de adsorção, causando perdas de eficiência durante procedimentos de extração.

Já as recuperações obtidas em água de mar, no nível de fortificação de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , foram satisfatórias para diversos elementos, com exceção de Ce, Cu, Dy, Ho, Mn, Tb e Y, que apresentaram valores de 188, 29, 9, 33, 32, 35 e 31%, respectivamente. Os valores de RSD de Ce, Cu, Dy, Ni, Pb, Tb e Zn ficaram acima do valor aceitável de 45%, indicando a ocorrência de efeitos matriciais, devido a matriz conter alta salinidade e presença de sólidos dissolvidos. Assim como anteriormente, é observado uma diminuição na recuperação de diversos elementos, quando comparados os níveis de fortificação de  $0,2$  e  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , indicando a ocorrência de competição entre os analitos e espécies presentes na matriz, assim como a saturação dos sítios da fase extratora.

**Tabela 13 - Resultados do teste de adição e recuperação em matrizes de água de Rio e água de Mar, em dois níveis de fortificação**

	Água de Rio				Água de Mar			
	0,2 µg L <sup>-1</sup>		1,0 µg L <sup>-1</sup>		0,2 µg L <sup>-1</sup>		1,0 µg L <sup>-1</sup>	
	REC (%)	RSD (%)						
<b>Cd</b>	88 ± 21	23,84	92 ± 13	14,10	111 ± 67	60,61	112 ± 31	27,31
<b>Ce</b>	74 ± 133	179,50	72 ± 58	80,81	188 ± 205	109,28	106 ± 80	75,27
<b>Co</b>	106 ± 13	12,86	64 ± 8	13,17	98 ± 26	26,44	63 ± 18	27,86
<b>Cr</b>	47 ± 6	13,07	20 ± 8	38,91	62 ± 24	38,96	18 ± 10	52,33
<b>Cu</b>	80 ± 5	6,34	63 ± 3	4,43	29 ± 14	50,41	11 ± 5	47,81
<b>Dy</b>	85 ± 12	14,07	57 ± 12	21,20	9 ± 9	99,88	3 ± 7	247,81
<b>Er</b>	86 ± 10	11,98	43 ± 4	9,80	67 ± 16	24,28	34 ± 12	36,65
<b>Eu</b>	95 ± 6	6,68	78 ± 3	4,04	103 ± 16	15,37	37 ± 6	16,19
<b>Gd</b>	88 ± 82	93,24	70 ± 17	23,90	91 ± 4	4,54	92 ± 15	15,91
<b>Ho</b>	101 ± 5	5,04	76 ± 1	1,75	33 ± 12	36,63	13 ± 3	24,32
<b>La</b>	101 ± 26	25,72	79 ± 3	4,16	110 ± 14	13,03	42 ± 15	36,46
<b>Lu</b>	95 ± 20	21,52	51 ± 7	16,82	91 ± 2	2,31	45 ± 9	19,81
<b>Mn</b>	91 ± 11	11,70	58 ± 4	6,41	32 ± 5	15,93	10 ± 7	68,83
<b>Nd</b>	127 ± 7	5,51	86 ± 21	24,38	71 ± 7	9,87	119 ± 64	54,21
<b>Ni</b>	128 ± 10	8,16	56 ± 8	15,00	69 ± 37	54,12	81 ± 23	28,94
<b>Pb</b>	104 ± 108	103,48	96 ± 29	30,47	73 ± 167	230,74	110 ± 90	81,51
<b>Sm</b>	103 ± 51,3	49,93	61 ± 8,6	14,14	78 ± 11,7	15,15	23 ± 19,6	84,18

<b>Tb</b>	103 ± 16,0	15,53	72 ± 17,8	24,66	35 ± 25,2	72,11	11 ± 7,4	70,71
<b>Y</b>	83 ± 11,5	13,91	56 ± 0,2	0,41	31 ± 3,7	12,06	16 ± 0,3	2,10
<b>Zn</b>	84 ± 28,4	33,89	29 ± 7,9	27,90	96 ± 193,8	201,09	50 ± 5,6	11,31

Fonte: o autor (2025)

### 5.3.2 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

O método otimizado foi aplicado em amostras reais da Baía do Almirantado, Antártica, com as amostras possuindo valores de pH entre 7,06 e 7,66, valores de pH dentro da faixa otimizada do método. Contudo, para cada amostra o método de SPE foi aplicado apenas uma vez, não havendo réplicas, por limitação de amostras. Além disso, serão apresentados apenas os resultados obtidos para os elementos Cd, Co, Gd, La, Lu e Ni. O critério utilizado na seleção destes elementos levou em consideração as recuperações e valores de RSD obtidos nos testes de adição e recuperação em água de mar, e se o elemento apresentou recuperação e RSD satisfatórios nos dois níveis de fortificação avaliados. Os valores de concentração obtidos nas 5 amostras analisadas apresentaram um pequeno desvio, sendo que na **Tabela 14** estão apresentados os valores de concentração médio destas amostras, juntamente com valores obtidos em um trabalho da literatura. Neste trabalho também foi analisado amostras da Baía do Almirantado, com a diferença de terem sido coletadas próximas à estação de pesquisa Polonesa Henryk Arctowski, no ano de 2016 (POTAPOWICZ *et al.*, 2020).

**Tabela 14** - Concentrações obtidas em amostras reais de água de mar superficial da Baía do Almirantado, Antártica utilizando o método SPE deste trabalho e valores reportado na literatura

	Este trabalho		Literatura	
	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração	LOQ
			( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>Cd</b>	6,2 ± 0,52	0,31	0,02 ± 0,01	0,006
<b>Co</b>	3,08 ± 0,25	0,31	< LOQ	0,09
<b>Gd</b>	10,86 ± 1,12	0,48	-	-
<b>La</b>	1,20 ± 0,12	0,22	0,01 ± 0,01	0,009
<b>Lu</b>	1,59 ± 0,24	0,14	-	-
<b>Ni</b>	11,23 ± 0,84	0,99	0,06 ± 0,02	0,09

Fonte: o autor (2025)

Pela tabela, foi possível observar que no presente trabalho foram encontradas concentrações muito superiores ao trabalho de referência. Segundo a literatura, concentrações superiores a 3, 5 e 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd, Co e Ni, respectivamente, já são

considerados níveis tóxicos para organismos (AL-KAHTANY; EL-SOROGY; ALHARBI, [s. d.]), sendo encontrado um valor superior ao permitido para Ni. Contudo, o método de SPE não foi completamente validado, fazendo com que as concentrações obtidas possam apresentar uma menor confiabilidade.

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo foi realizado o preparo de diversas combinações de DES utilizando diferentes compostos como HBA e HBD, com estes solventes sendo aplicados em testes preliminares para se determinar sua potencialidade de aplicação em extração de espécies metálicas em amostras aquosas. Das combinações de DES formadas, os solventes TIM/DEC (1:1 e 1:2) e ETA/o-CRE, que se trata de HDES e sDES respectivamente, foram os que apresentaram maior potencial de aplicação, sendo possível obter recuperações entre 70 e 120% para diversos metais em condições de meio aquoso e de alta força iônica. Além disso, o ETA/o-CRE apresentou a particularidade de ser solúvel em meio de HNO<sub>3</sub> 1% v/v, não sendo possível realizar a sua remoção do extrato final, com estas soluções sendo introduzidas diretamente no FAAS e ICP-OES, diminuindo o número de etapas e aumentando a frequência analítica do método. Por conta da não remoção da fase extratora, o método apresentou efeitos de matriz, que foram contornados através da utilização de curvas de compatibilização de matriz. Contudo, a utilização destes solventes causou contaminação de ambos os equipamentos, sendo que para o ICP-OES foi necessário realizar uma limpeza de todo o sistema após a aspiração de amostras que passaram pelo procedimento de extração líquido – líquido.

Por conta da dificuldade de se trabalhar com DES em extrações líquido – líquido, foi realizada a imobilização de DES em hidrogéis de PVA / PEC. A utilização de outro tipo de hidrogel, como agarose, não foi possível, devido a dificuldades de formação do hidrogel. Além disso, para os hidrogéis de PVA / PEC foi possível imobilizar apenas o solvente CHCL/OX, com outras combinações de DES afetando as características do hidrogel, impossibilitando a utilização em extrações em meio aquoso. A capacidade de extração do hidrogel modificado foi testada em diferentes experimentos, sendo utilizado abordagens multivariadas para se realizar a otimização da composição do hidrogel e as condições de extração. Após a otimização, foi possível obter valores de recuperação na faixa de 80 a 110 % para diversos elementos, tanto do grupo multielementar (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) quanto os REE (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb e Y). A sensibilidade obtida com o método SPE é mais elevada, quando comparada com os LOD e LOQ instrumentais, demonstrando um ganho de sensibilidade. Contudo, em testes de adição e recuperação, realizados

em matrizes como água de rio e mar, foram obtidos valores de RSD elevados, apontando a ocorrência de efeitos de matriz para diferentes elementos.

A fase sólida desenvolvida apresentou grande potencial, frente a aplicação em extrações multielementares. Além disso, o hidrogel foi desenvolvido com componentes biodegradáveis, atóxicos e baratos, além de possuir um método de preparo simples, demonstrando assim um avanço na aplicabilidade dos DES na extração de espécies metálicas em matrizes aquosas.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications.**, n. 1, p. 70–71, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- ADEEL, M. et al. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. **Environment International**, v. 127, p. 785–800, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.022>
- AHMAD ADLIE SHAMSURI, A. A. S.; RUSLI DAIK, R. D. Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic-based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 4760–4775, 2012. Disponível em: DOI:10.15376/biores.7.4.4760-4775
- AL-KAHTANY, K.; EL-SOROGY, A. S.; ALHARBI, T. Ecological risk assessment and potential source of As, Cd, Co, and Ni in Al Qunfudhah seawater, Red Sea coast, Saudi Arabia. **Journal of King Saud University – Science**, v. 36, p. 103560, [s. d.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103560>
- ANTHEMIDIS, A.; ZACHARIADIS, G.; STRATIS, J. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v. 58 5, p. 831–840, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00373-9)
- ARAIN, M. B.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 538–543, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.005>
- ARRUTI, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; IRABIEN, Á. Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Cantabria region (Northern Spain). **Journal of Environmental Monitoring.**, v. 12, n. 7, p. 1451–1458, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B926740A>
- ASADOLLAHI, T.; DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H. Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 208–212, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.020>
- BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17, p. 2096–2180, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>
- BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C.; NOVAES, C. G.; DOS SANTOS, A. M. P.; VALASQUES, G. S.; DA MATA CERQUEIRA, U. M. F.; DOS SANTOS ALVES, J. P. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. **Talanta**, v. 194, p. 941–959, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.088>

- BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; DE JESUS, R. M.; FILHO, H. R. S.; ARAÚJO, S. A.; ALVES, J. P. S. Application of mixture design in analytical chemistry. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104336, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104336>
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- BIELMYER, G. K.; GROSELL, M.; BHAGOOLI, R.; BAKER, A. C.; LANGDON, C.; GILLETTE, P.; CAPO, T. R. Differential effects of copper on three species of scleractinian corals and their algal symbionts (*Symbiodinium* spp.). **Aquatic Toxicology**, v. 97, n. 2, p. 125–133, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.12.021>
- CAI, C.; WANG, Y.; YU, W.; WANG, C.; LI, F.; TAN, Z. Temperature-responsive deep eutectic solvents as green and recyclable media for the efficient extraction of polysaccharides from *Ganoderma lucidum*. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123047>
- CASTRO, D. P. D. E.; SANTANA, R. M. C. Influence of Chemical Nature of Citric and Tartaric Acids on Reaction Time of the Crosslinking of Polyvinyl Alcohol Hydrogels. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 96, 2024.
- CATOIRA, M. C.; FUSARO, L.; DI FRANCESCO, D.; RAMELLA, M.; BOCCAFOSCHI, F. Overview of natural hydrogels for regenerative medicine applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 30, n. 10, p. 115, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6318-7>
- CELUS, M.; KYOMUGASHO, C.; KERMANI, Z. J.; ROGGEN, K.; VAN LOEY, A. M.; GRAUWET, T.; HENDRICKX, M. E. Fe<sup>2+</sup> adsorption on citrus pectin is influenced by the degree and pattern of methylesterification. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 101–109, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.021>
- CHEN, Q.; LI, X.; TANG, C.; CAO, Y.; WEN, J. Assessment of trace metals in an aquifer with river-groundwater interaction: The influence of colloidal redistribution and porous matrix change on the migration of metals. **Chemosphere**, v. 223, p. 588–598, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.184>
- CHOI, Y. H.; VAN SPRONSEN, J.; DAI, Y.; VERBERNE, M.; HOLLMANN, F.; ARENDSD, I. W. C. E.; WITKAMP, G.-J.; VERPOORTE, R. Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? **Plant Physiology**, v. 156, n. 4, p. 1701–1705, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1104/pp.111.178426>
- CHOI, Y. J.; KIM, J.-H.; LEE, D. Toxic effects of waterborne cadmium exposure on hematological parameters, oxidative stress, neurotoxicity, and heat shock protein 70 in juvenile olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. **Fish & shellfish immunology**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2022.02.022>
- COBELO-GARCÍA, A.; FILELLA, M.; CROOT, P.; FRAZZOLI, C.; DU LAING, G.; OSPINA-ALVAREZ, N.; RAUCH, S.; SALAUN, P.; SCHÄFER, J.; ZIMMERMANN, S. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 19, p. 15188–15194, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5221-0>

CORREIA, D. M.; FERNANDES, L. C.; FERNANDES, M. M.; HERMENEGILDO, B.; MEIRA, R. M.; RIBEIRO, C.; RIBEIRO, S.; REGUERA, J.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano11092401>

COSTA, F. S.; MOREIRA, L. S.; LUDOVICO, L. L.; VOLPE, J.; DE OLIVEIRA, A. C.; DOS SANTOS, M. P.; DA SILVA, E. G. P.; SOUTO, D. E. P.; GRASSI, M. T.; GONZALEZ, M. H.; AMARAL, C. D. B. Microwave-assisted extraction based on emulsion breaking with natural deep eutectic solvent for vegetable oil sample preparation prior to elemental determination by ICP OES. **Talanta**, v. 266, p. 125108, 2024. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125108>

COSTA, F. S.; MOREIRA, L. S.; SILVA, A. M.; SILVA, R. J.; DOS SANTOS, M. P.; DA SILVA, E. G. P.; GRASSI, M. T.; GONZALEZ, M. H.; AMARAL, C. D. B. Natural deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction in the medicinal herb sample preparation and elemental determination by ICP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 109, p. 104510, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104510>

CREMA, A. P. S.; SCHAEFFER, N.; BASTOS, H.; SILVA, L. P.; ABRANCHES, D. O.; PASSOS, H.; HESPAÑHOL, M. C.; COUTINHO, J. A. P. New family of Type V eutectic solvents based on 1,10-phenanthroline and their application in metal extraction. **Hydrometallurgy**, v. 215, p. 105971, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105971>

DADFARNIA, S.; HAJI SHABANI, A. M.; SHIRANI BIDABADI, M.; JAFARI, A. A. A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1, p. 534–538, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.118>

DAI, Y.; VAN SPRONSEN, J.; WITKAMP, G.-J.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, v. 766, p. 61–68, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>

DEVI, M.; MORAL, R.; THAKURIA, S.; MITRA, A.; PAUL, S. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques. **ACS Omega**, v. 8, n. 11, p. 9702–9728, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07684>

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; SALEH, A.; REZAEE, M.; GHAMBARIAN, M.; HASSANI, R. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1, p. 172–177, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.053>

FENG, S.; YI, J.; MA, Y.; BI, J. The role of amide groups in the mechanism of acid-induced pectin gelation: A potential pH-sensitive hydrogel based on hydrogen bond interactions. **Food Hydrocolloids**, v. 141, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108741>

FILELLA, M.; RODRÍGUEZ-MURILLO, J. C. Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? **Chemosphere**, v. 182, p. 605–616, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.024>

Final Report on the Safety Assessment of Sodium p -Chloro- m -Cresol, p -Chloro- m -Cresol, Chlorothymol, Mixed Cresols, m -Cresol, o -Cresol, p -Cresol, Isopropyl Cresols, Thymol, o -Cymen-5-ol, and Carvacrol1. **International Journal of Toxicology**, v. 25, n. 1\_suppl, p. 29–127, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10915810600716653>

FISCHER, L.; HANN, S.; WORSFOLD, P.; MIRÓ, M. On-line sample treatment coupled with atomic spectrometric detection for the determination of trace elements in natural waters. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 643–670, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ja00403c>

FRAUENKRON, M.; MELDER, J.; RUIDER, G.; ROSSBACHER, R.; HÖKE, H. Ethanolamines and Propanolamines. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S. l.]: Wiley, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/14356007.a10\\_001](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_001)

FU, J.; HU, X.; TAO, X.; YU, H.; ZHANG, X. Risk and toxicity assessments of heavy metals in sediments and fishes from the Yangtze River and Taihu Lake, China. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1887–1895, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.061>

GARTMAN, A.; FINDLAY, A. J. Impacts of hydrothermal plume processes on oceanic metal cycles and transport. **Nature Geoscience**, v. 13, n. 6, p. 396–402, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0579-0>

GHORBANI, M.; MOHAMMADI, P.; KESHAVARZI, M.; SAGHI, M. H.; MOHAMMADI, M.; SHAMS, A.; AGHAMOHAMMADHASAN, M. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides residues in vegetable, fruit juice, and milk samples with magnetic dispersive micro solid-phase extraction and chromatographic method; recruitment of simplex lattice mixture design for optimization of novel sorbent composites. **Analytica Chimica Acta**, v. 1178, p. 338802, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338802>

GONÇALVES, A. R. P.; PAREDES, X.; CRISTINO, A. F.; SANTOS, F. J. V.; QUEIRÓS, C. S. G. P. Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms22115612>

GOUDA, A.; GHANNAM, S. Al. 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, p. 409–416, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.006>

GU, Y. Risk assessment of eight metals and their mixtures to aquatic biota in sediments with diffusive gradients in thin films (DGT): a case study in Pearl River intertidal zone. **Environmental Sciences Europe**, v. 33, p. 1–11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00564-1>

HATHORNE, E. C.; STICHEL, T.; BRÜCK, B.; FRANK, M. Rare earth element distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean: The balance between particle scavenging and vertical supply. **Marine Chemistry**, v. 177, p. 157–171, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.03.011>

HERRMANN, H.; NOLDE, J.; BERGER, S.; HEISE, S. **Aquatic ecotoxicity of lanthanum - A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria.** [S. l.]: Academic Press, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 18–23, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>

HOLBREY, J. D. et al. Physicochemical Properties. In: **Ionic Liquids in Synthesis**. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p. 57–174. E-book. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527621194.ch3>

HUA, L.; LI, B.; HAN, C.; GAO, P.; WANG, Y.; YUAN, D.; YAO, Y. Synthesis of Homo- and Heteronuclear Rare-Earth Metal Complexes Stabilized by Ethanolamine-Bridged Bis(phenolato) Ligands and Their Application in Catalyzing Reactions of CO<sub>2</sub> and Epoxides. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 13, p. 8775–8786, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01169>

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, C. G. de A. (INMETRO). **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos (DOQ-CGC-008)**. [S. l.: s. n.]

IVANOV, D.; KOSAREV, A.; KAMENETS, A. The effect of manganese ions (II) on representatives of aquatic biota. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 949, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/949/1/012013>

KASHAUDHAN, K.; PANDE, P.; SHARMA, J.; CHAURASIYA, A.; SHANKAR, R.; NATH, A. Facile synthesis of XGX-based hydrogel and its application for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Porous Materials**, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-025-01749-2>

KAUL, M. J.; MANDELLA, V.; DIETZ, M. L. Systematic evaluation of hydrophobic deep eutectic solvents as alternative media for the extraction of metal ions from aqueous solution. **Talanta**, v. 243, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123373>

KUMAR, V.; DWIVEDI, S. K. Mycoremediation of heavy metals: processes, mechanisms, and affecting factors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 9, p. 10375–10412, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11491-8>

LA COLLA, N. S.; DOMINI, C. E.; MARCOVECCHIO, J. E.; BOTTÉ, S. E. **Latest approaches on green chemistry preconcentration methods for trace metal determination in seawater - A review**. [S. l.]: Academic Press, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.030>

LIU, X.; BIAN, Y.; ZHAO, J.; WANG, Y.; ZHAO, L. Menthol-based deep eutectic solvent in dispersive liquid-liquid microextraction followed by solidification of floating organic droplet for the determination of three bisphenols with UPLC-MS/MS. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105438, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105438>

LOUGH, A. J. M.; HOMOKY, W. B.; CONNELLY, D. P.; COMER-WARNER, S. A.; NAKAMURA, K.; ABYANEH, M. K.; KAULICH, B.; MILLS, R. A. Soluble iron conservation and colloidal iron dynamics in a hydrothermal plume. **Chemical Geology**, v. 511, p. 225–237, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.001>

MAJIDI, B.; SHEMIRANI, F. Salt-assisted liquid-liquid microextraction of Cr(VI) ion using an ionic liquid for preconcentration prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 176, n. 1, p. 143–151, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0711-3>

MARINHO, A.; DA SILVA, B. J. G. Polyvinyl Alcohol/Pectin-Based Hydrogel as Sorptive Phase for the Determination of Freely Dissolved Parabens in Urine Samples by LC-DAD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 11, p. 1641–1651, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230093>

MIN, J. H.; HERING, J. G. Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. **Water Research**, v. 32, n. 5, p. 1544–1552, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00349-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00349-7)

MOHAMMADI, P.; GHORBANI, M.; KESHAVARZI, M.; RASTEGAR, A.; PAKSERESHT, M.; MOHAMMADI, M. Dispersive micro solid-phase extraction as a green procedure for extracting prostate anti-cancer drugs in real water and biological samples and optimization of sorbent composite with an optimal mixture design. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 104, n. 8, p. 1699–1718, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2045588>

MUHAMMAD AMJAD SAJJAD H. SUMRRA, M. S. A.; CHOHAN, Z. H. Metal-based ethanolamine-derived compounds: a note on their synthesis, characterization and bioactivity. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 31, n. sup4, p. 88–97, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14756366.2016.1220375>

NINAYAN, R.; MARKOVA, U.; NIZOV, E.; MELESOVA, M.; NOVIKOV, A. S.; SHISHOV, A. Deep eutectic solvents vs. Aqueous acids in metal extraction from animal tissues. **Microchemical Journal**, v. 200, p. 110252, 2024. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110252>

NIZAMANI, S.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I. Ultrasonic-energy enhance the ionic liquid-based dual microextraction to preconcentrate the lead in ground and stored rain water samples as compared to conventional shaking method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 265–270, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.024>

NOOR ATIYAH MD RAFFE, S.; YUSOF, R.; MOHAMED HANAPHI, R.; AMIN WAN CHIK, M. Enhanced water absorption in pectin-chitosan hydrogel via modification with deep eutectic solvent: Optimisation and characterisation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 413, p. 125963, 2024. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125963>

NUNES, P. et al. Copper Complexes with 1,10-Phenanthroline Derivatives: Underlying Factors Affecting Their Cytotoxicity. **Inorganic chemistry**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00925.s001>

PANHWAR, A. H.; TUZEN, M.; KAZI, T. G. Deep eutectic solvent based advance microextraction method for determination of aluminum in water and food samples: Multivariate study. **Talanta**, v. 178, p. 588–593, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.079>

PESAVENTO, M.; ALBERTI, G.; BIESUZ, R. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: a review. **Analytica chimica acta**, v. 631 2, p. 129–141, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.046>

PIARULLI, S.; HANSEN, B. H.; CIESIELSKI, T.; ZOCHER, A. L.; MALZAHN, A.; OLSVIK, P. A.; SONNE, C.; NORDTUG, T.; JENSSEN, B. M.; BOOTH, A. M.; FARKAS, J. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. **Environmental Pollution**, v. 291, p. 118230, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118230>

PINHEIRO, F. C.; AGUIRRE, M. Á.; NÓBREGA, J. A.; GONZÁLEZ-GALLARDO, N.; RAMÓN, D. J.; CANALS, A. Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1185, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339052>

POTAPOWICZ, J.; SZUMIŃSKA, D.; SZOPIŃSKA, M.; BIALIK, R. J.; MACHOWIAK, K.; CHMIEL, S.; POLKOWSKA, Ż. Seashore sediment and water chemistry at the Admiralty Bay (King George Island, Maritime Antarctica) – Geochemical analysis and correlations between the concentrations of chemical species. **Marine Pollution Bulletin**, v. 152, p. 110888, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110888>

PRIYA, V. S.; BASHA, S. K.; KUMARI, V. S. Sustainable removal of hexavalent chromium using graphene oxide - Iron oxide reinforced pectin/polyvinyl alcohol magnetic gel beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 257, p. 128542, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128542>

PYTLAKOWSKA, K.; KOZIK, V.; DABIOCH, M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. **Talanta**, v. 110, p. 202–228, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>

RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, D.; MBAYA, R.; MAVHUNGU, M. L.; NOMNGONGO, P. N. Ultrasonic assisted dispersive-solid phase extraction for preconcentration of trace metals in wastewater samples. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108187, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108187>

SANTANA, A. P. R.; ANDRADE, D. F.; MORA-VARGAS, J. A.; AMARAL, C. D. B.; OLIVEIRA, A.; GONZALEZ, M. H. Natural deep eutectic solvents for sample preparation prior to elemental analysis by plasma-based techniques. **Talanta**, v. 199, p. 361–369, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.083>

SANTOS, A.; DE OLIVEIRA, F. W. F.; SILVA, F. H. A.; MARIA, D. A.; ARDISSON, J. D.; MACÊDO, W. A. de A.; PALMIERI, H. E. L.; FRANCO, M. B. Synthesis and characterization of iron-PVA hydrogel microspheres and their use in the arsenic (V) removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 432–443, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.078>

SCHAEFFER, N.; MARTINS, M. A. R.; NEVES, C. M. S. S.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals. **Chemical Communications**, v. 54, n. 58, p. 8104–8107, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cc04152k>

SERESHTI, H.; KHOJEH, V.; SAMADI, S. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta**, v. 83, n. 3, p. 885–890, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.052>

SERESHTI, H.; SERAJ, M.; SOLTANI, S.; RASHIDI NODEH, H.; HOSSEIN SHOJAEE ALIABADI, M.; TAGHIZADEH, M. Development of a sustainable dispersive liquid–liquid microextraction based on novel hydrophobic and hydrophilic natural deep eutectic solvents for the analysis of multiclass pesticides in water. **Microchemical Journal**, v. 175, p. 107226, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107226>

SERVAIS, A.-C.; FILLET, M.; CHIAP, P.; ABUSHOFFA, A. M.; HUBERT, P.; CROMMEN, J. Optimization of the separation of  $\beta$ -blockers by ion-pair capillary electrophoresis in non-aqueous media using univariate and multivariate approaches. **Journal of Separation Science**, v. 25, n. 15–17, p. 1087–1095, 2002. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20021101\)25:15/17<1087::AID-JSSC1087>3.0.CO;2-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1615-9314(20021101)25:15/17<1087::AID-JSSC1087>3.0.CO;2-A)

SHALLA, A. H.; YASEEN, Z.; BHAT, M. A.; RANGREEZ, T. A.; MASWAL, M. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 89–100, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1503307>

SHAO, Z.; LU, J.; DING, J.; FAN, F.; SUN, X.; LI, P.; FANG, Y.; HU, Q. Novel green chitosanpectin gel beads for the removal of Cu(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 176, p. 217–225, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.037>

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr300162p>

SOUSSI, M.; FADIL, M.; YAAGOUBI, W. AI; BENJELLOUN, M.; EL GHADRAOUI, L. Simultaneous Optimization of Phenolic Compounds and Antioxidant Abilities of Moroccan Pimpinella anisum Extracts Using Mixture Design Methodology. **Processes**, v. 10, n. 12, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr10122580>

SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 737–742, 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.007>

STARK, J. S.; SNAPE, I.; RIDDLE, M. J. Abandoned Antarctic waste disposal sites: Monitoring remediation outcomes and limitations at Casey Station. **ECOLOGICAL MANAGEMENT & RESTORATION**, v. 7, n. 1, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1442-8903.2006.00243.x>

SULJKANOVIĆ, M.; SULJAGIĆ, J.; BJELIĆ, E.; PRKIĆ, A.; BOŠKOVIĆ, P. Chemical Characterization of Terpene-Based Hydrophobic Eutectic Solvents and Their Application for Pb(II) Complexation during Solvent Extraction Procedure. **Molecules**, v. 29, n. 9, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules29092122>

TOHAMY, H.-A.; EL-SAKHAWY, M.; STRACHOTA, B.; STRACHOTA, A.; PAVLOVA, E.; BARBOSA, S. M.; KAMEL, S. Temperature- and pH-Responsive Super-Absorbent Hydrogel Based on Grafted Cellulose and Capable of Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions. **Gels**, v. 9, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/gels9040296>

TRAN, H. V.; TRAN, L. D.; NGUYEN, T. N. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 2, p. 304–310, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.008>

TRENFIELD, M. A.; VAN DAM, J. W.; HARFORD, A. J.; PARRY, D.; STRETEN, C.; GIBB, K.; VAN DAM, R. A. Aluminium, gallium, and molybdenum toxicity to the tropical marine microalga Isochrysis galbana. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 34, n. 8, p. 1833–1840, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.2996>

VAN OSCH, D. J. G. P.; PARMENTIER, D.; DIETZ, C. H. J. T.; VAN DEN BRUINHORST, A.; TUINIER, R.; KROON, M. C. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents. **Chemical Communications**, v. 52, n. 80, p. 11987–11990, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6cc06105b>

VAN OSCH, D. J. G. P.; ZUBEIR, L. F.; VAN DEN BRUINHORST, A.; ROCHA, M. A. A.; KROON, M. C. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. **Green Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 4518–4521, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5gc01451d>

WACHESKI, T.; HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; DA SILVA, B. J. G.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. O-DGT devices for the determination of emerging contaminants in aqueous matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 1, p. 72–82, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200157>

WANG, J.; YANG, Q.; ZHANG, L.; LIU, M.; HU, N.; ZHANG, W.; ZHU, W.; WANG, R.; SUO, Y.; WANG, J. A hybrid monolithic column based on layered double hydroxide-alginate hydrogel for selective solid phase extraction of lead ions in food and water samples. **Food chemistry**, v. 257, p. 155–162, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.143>

WANG, R.; ZHU, X.; QIAN, W.; YU, Y.; XU, R. Effect of pectin on adsorption of Cu(II) by two variable-charge soils from southern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 24, p. 19687–19694, 2015 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5150-y>

WERNER, J. Ionic liquid ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of the aqueous phase for preconcentration of heavy metals ions prior to determination by LC-UV. **Talanta**, v. 182, p. 69–73, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.060>

WILLNER, J.; FORNALCZYK, A.; JABLONSKA-CZAPLA, M.; GRYGOYC, K.; RACHWAL, M. Studies on the Content of Selected Technology Critical Elements (Germanium, Tellurium and Thallium) in Electronic Waste. **Materials**, v. 14, n. 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14133722>

WYSOCKA, I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. **Talanta**, v. 221, p. 121636, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121636>

XIAO, M.; XU, S.; YANG, B.; ZENG, G.; QIAN, L.; HUANG, H.; REN, S. Contamination, Source Apportionment, and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils Surrounding a Typical Copper Tailings Pond. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 21, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph192114264>

XIONG, D.; ZHANG, Q.; MA, W.; WANG, Y.; WAN, W.; SHI, Y.; WANG, J. Temperature-switchable deep eutectic solvents for selective separation of aromatic amino acids in water. **Separation and Purification Technology**, v. 265, p. 118479, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118479>

XU, L.; ZHAO, L.; WANG, X.; ZHAO, R. Determination of Sb(V) in water samples via solid-phase extraction based on Mg-Al layered double hydroxide sorbents prior to ICP-MS.

**Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2023. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.cjac.2023.100333>

ZANG, X.; JIANG, R.; ZHU, H.-Y.; WANG, Q.; FU, Y.-Q.; ZHAO, D.-X.; LI, J.-B.; LIU, H. A review on the progress of magnetic chitosan-based materials in water purification and solid-phase extraction of contaminants. **Separation and Purification Technology**, v. 330, p. 125521, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125521>

ZHANG, J.; LI, S.; YAO, L.; YI, Y.; SHEN, L.; LI, Z.; QIU, H. Responsive switchable deep eutectic solvents: A review. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 5, p. 107750, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107750>

ZHANG, J.; WANG, K.; YI, Q.; ZHANG, T.; SHI, W.; ZHOU, X. Transport and partitioning of metals in river networks of a plain area with sedimentary resuspension and implications for downstream lakes. **Environmental Pollution**, v. 294, p. 118668, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118668>

ZHANG, Q.; DE OLIVEIRA VIGIER, K.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 21, p. 7108–7146, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>

ZHAO, L.; ZHONG, S.; FANG, K.; QIAN, Z.; CHEN, J. Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 206–212, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.066>

ZHAO, Y. et al. Rare Earth Elements Lanthanum and Praseodymium Adversely Affect Neural and Cardiovascular Development in Zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 2, p. 1155–1166, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06632>

ZORODDU, M. A.; AASETH, J.; CRISPONI, G.; MEDICI, S.; PEANA, M.; NURCHI, V. M. The essential metals for humans: a brief overview. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 195, p. 120–129, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.03.013>

ZOUGAGH, M.; GARCÍA DE TORRES, A.; VEREDA ALONSO, E.; CANO PAVÓN, J. M. Automatic on line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn. **Talanta**, v. 62, n. 3, p. 503–510, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.08.033>