



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

LETICIA ALANA BERTOLDO

**POLÍMERO IONICAMENTE IMPRESSO POLI(ALILTIOUREA)
COM ACESSO RESTRITO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CHUMBO**

Londrina
2024

LETICIA ALANA BERTOLDO

**POLÍMERO IONICAMENTE IMPRESSO POLI(ALILTIOUREA)
COM ACESSO RESTRITO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CHUMBO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da Universidade Estadual de Londrina -
UEL, como requisito para a obtenção do título de
Doutora.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina

2024

LETICIA ALANA BERTOLDO

**POLÍMERO IONICAMENTE IMPRESSO POLI(ALILTIOUREA)
COM ACESSO RESTRITO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CHUMBO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da Universidade Estadual de Londrina -
UEL, como requisito para a obtenção do título de
Doutora.

Área de concentração: Química Inorgânica

BANCA EXAMINADORA

Prof. César Ricardo Teixeira Tarley
(Orientador)
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Arnaldo César Pereira
Universidade Federal de São João Del Rei-
UFSJ

Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Londrina, 12 de Abril de 2024.

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

Bertoldo, Leticia Alana .

POLÍMERO IONICAMENTE IMPRESSO POLI(ALILTIOUREA) COM ACESSO RESTRITO SUPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CHUMBO / Leticia Alana Bertoldo. - Londrina, 2024.
170 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Iniferter - Tese. 2. Material de acesso restrito - Tese. 3. polímero ionicamente impresso - Tese. 4. íons Pb - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

AGRADECIMENTOS

Á Deus, digno de toda honra e toda glória, O grande responsável pelo desenvolvimento e finalização deste trabalho. Aquele que me fortaleceu, me animou, capacitou colocou diversas pessoas no meu caminho para me proporcionar a realização deste grande sonho. Ao Prof. Dr. César R. T. Tarley por todo o apoio e orientação, por me desafiar constantemente a crescer profissionalmente e estudar cada detalhe desta tese. Aos colegas do grupo LADEMA e GMPC pelo apoio nos momentos difíceis e companhia no laboratório. Ao meu marido, Carlos, melhor amigo e conselheiro, apoiador, que acreditou em mim em todo o tempo. Aos meus pais Dorvilio e Marisa, e a minha irmã Kawana pelo investimento e compreensão. Aos amigos e amigas que estiveram comigo durante todo o tempo da pós-graduação. Aos meus pastores, Pedro e Raquel, líderes, Renan, Suzana, Matheus e Isabela, e a todos os amigos da célula, que oraram por mim e foram instrumento de consolo ao meu coração. A todos que mesmo sem ser citados especificamente colaboraram no desenvolvimento deste trabalho. A CAPES, Finep, CNPq e UEL pela concessão da bolsa e suporte financeiro.

¹*O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.*

²*Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.*

³*Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.*

⁴*Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.*

⁵*Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.*

⁶*Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias.*

Salmos 23. Versão Almeida corrigida e fiel

BERTOLDO, Letícia Alana. **Polímero ionicamente impresso poli(aliltiourea) com acesso restrito suportado em nanotubos de carbono para pré-concentração de íons chumbo.** 2024. (170) 170 f. Defesa de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO GERAL

O desenvolvimento de novos adsorventes em ciências de separação de íons metálicos tem sido amplamente investigado nos últimos anos. Ênfase é dada na obtenção de materiais adsorventes com elevada seletividade, capacidade adsorptiva e, principalmente, tratando de fluídos biológicos, capazes de excluir macromoléculas. Portanto, procedimentos de digestão ácida das amostras podem ser evitados. Estudos recentes têm reportado que polímeros ionicamente impressos com acesso restrito (IIP-RAM) podem, em parte, atender essas características, pois evitam a adsorção de macromoléculas. Entretanto, apresentam notável diminuição na seletividade. Assim, este trabalho teve como principal objetivo avaliar a síntese de poli(aliltiourea-ATU) ionicamente impressa (IIP) contendo 1,2-piridilazo-naftol (PAN) como agente complexante auxiliar, suportado sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) *via* reação radicalar controlada *iniferter* (IIP-PAN_{MWCNT}), para pré-concentração de Pb²⁺ e simultânea exclusão de proteína. Os agentes modificadores 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e albumina soro bovina (BSA) foram inseridos no processo de obtenção do IIP e avaliados para exclusão de BSA, proteína modelo no estudo. Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia ATR-FTIR e RAMAN, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero e ângulo de contato. Os estudos de pré-concentração, realizados usando a extração em fase sólida dispersiva em seringa (ISd-SPE) assistida por ultrassom foram realizados em seringas de polipropileno contendo 50,0 mg do adsorvente e 10,0 mL de solução de Pb²⁺ 20,0 ugL⁻¹, em pH 6,00 e tampão acetato/ácido acético. Os resultados da pré-concentração demonstraram a relevância do PAN, MWCNT e ATU na síntese, atribuindo melhor desempenho ao IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, ao passo que a inserção de HEMA interferiu negativamente na pré-concentração dos íons Pb²⁺. Além disso, observou-se uma melhoria considerável na adsorção de Pb²⁺ realizando a extração com o auxílio do ultrassom. Um importante resultado observado é que o IIP-PAN_{MWCNT} apresentou igual perfil de adsorção de íons Pb²⁺ na ausência e presença de BSA em solução mesmo sem a inserção de BSA. Portanto, evidenciando sua capacidade de excluir a BSA e adsorver Pb²⁺ com seletividade simultaneamente, conforme demonstrado pelos coeficientes de seletividade. Ao se empregar o IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, a adsorção de Pb²⁺ na ausência de BSA foi superior àquela na sua presença, indicando exclusão dos íons Pb²⁺ juntamente à BSA. Assim, nesta tese é apresentada a síntese de um IIP seletivo com acesso restrito sem a necessidade do uso de agentes modificadores, como HEMA e BSA. O método de pré-concentração usando a técnica TS-FF-AAS, apresentou limite de detecção de 0,25 µg L⁻¹ sendo aplicado em amostras de leite com etapas mínimas de preparo de amostra (ajuste de pH, diluição e filtração), fazendo uso de curva analítica com calibração externa.

Palavras-chave: *Iniferter*; Material de acesso restrito; polímero ionicamente impresso; íons Pb²⁺.

BERTOLDO, Letícia Alana. **Restricted access-ion-imprinted polymer poly(allylthiourea) grafted on carbon nanotubes to Pb preconcentration**. 2024. (170) 170 pp. PhD defense (PhD's degree in Chemistry) – Londrina State University, Londrina, 2024.

GENERAL ABSTRACT

The development of new adsorbents in metal ion separation sciences has emerged in recent years. The high selectivity, adsorptive capacity, and macromolecule exclusion are essential to obtaining an adsorbent for biological fluids analysis, aiming to avoid acid digestion procedures. The restricted access-chemically imprinted polymers are worthy and applicable despite being little explored. In addition, the effect of modifying agents on chemical imprinting has not yet been investigated, especially concerning metal ions. Therefore, this research evaluated the performance of a poly(allylthiourea-ATU) ion-imprinted polymer (IIP) grafted on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), obtained iniferter controlled synthesis for Pb^{2+} preconcentration and concomitantly bovine serum albumin (BSA) exclusion. Also, were evaluated the effect of 1,2-pyridyl azo-naphthol (PAN), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and bovine serum albumin (BSA) as IIP-modifying agents to exclude BSA. For characterization, ATR-FTIR and RAMAN spectroscopy, X-ray diffractogram, scanning and transmittance microscopy, thermogravimetric analysis, zero-point charge, and contact angle. The preconcentration studies were carried out using the in-syringe dispersive solid phase extraction in polypropylene syringes of 20 mL containing 50.0 mg of the adsorbent and 10.0 mL of a $20.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} solution, pH 6.00 and $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOO}^-$ buffer. The preconcentration results pointed to the crucial role of PAN, MWCNT, and ATU in the synthesis, assigning the IIP-PAN_{MWCNT} and IIP-PAN-BSA_{MWCNT} the best performance. Meantime, HEMA decreases the sorbent preconcentration. Furthermore, ultrasound-assisted extraction improves Pb^{2+} adsorption. What stands out is the ability of IIP-PAN_{MWCNT} to adsorb Pb^{2+} ions without interference in the presence of BSA and exclude it simultaneously, even without a hydrophilic co-monomer nether BSA covering, with selectivity, as shown by selectivity coefficients. In addition, the IIP-PAN-BSA_{MWCNT} exhibits higher Pb^{2+} adsorption in the absence of BSA, showing that BSA insertion avoids protein adsorption onto the adsorbent surface while decreasing Pb^{2+} adsorption. Therefore, this thesis demonstrates the possibility of synthesizing a selective IIP-RAM without modifier agents, such as HEMA and BSA. Another remarkable outcome is the limit of detection of $0.25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, and satisfactory application for Pb^{2+} ions determination in milk samples by minimal pretreatment steps (pH adjustment, dilution, and filtration) using an external analytical curve.

Key-words: *Iniferter*; Restricted-access material; Ion-imprinted polymer; Pb^{2+} ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Ilustração do processo de síntese de um IIP.....	19
Figura 2-2 - Ilustração dos processos de graftização: grafting from e grafting to.	24
Figura 2-3 - Ilustração da estrutura do grafeno (G), grafeno oxidado (GO) e grafeno reduzido (rGO).....	26
Figura 2-4 - Ilustração das estruturas poltrona, zigue-zague e quiral para os SWCNT, DWCNT e MWCNT.....	28
Figura 2-5 - Estruturas cristalinas das fases de óxido de ferro, hematita, magnetita e maghemita.....	30
Figura 2-6 - Mecanismo geral das reações na FRP.	34
Figura 2-7 – Ilustração dos mecanismos de síntese controlada (a) NMP, (b) ATRP e (c) RAFT.	36
Figura 2-8 - Ilustração do mecanismo de reação envolvido na síntese iniferter.	38
Figura 2-9 – (1) Ilustração do mecanismo de exclusão nos RAM; (2) Ilustração dos tipos de RAM: (a) Fase física unimodal, (b) Fase física bimodal, (c) Fase química unimodal, (d) Fase química bimodal.....	41
Figura 2-10 – Etapas do recobrimento com BSA: (1) Interação entre o glutaraldeído e a molécula de BSA, (2) efeito do glutaraldeído sobre a BSA com formação da camada reticulada e (3) Adição do NaBH ₄ para reduzir os grupos imino.....	42
Figura 2-11 – Ilustração das etapas do procedimento de SPE. (1) condicionamento do adsorvente; (2) percolação da amostra; (3) eluição de interferências e (4) eluição da amostra.....	45
Figura 2-12 – Ilustração dos formatos de SPE (a) em disco (WROBEL et al., 2003), (b) em cartucho, (c) DPX, (d) em mini coluna, (e) em seringa e (f) dispersiva.....	47
Figura 2-13 – Ilustração do Procedimento de ISd-SPE realizado por Zhu et. al. (2014) (adaptado).	48
Figura 2-14 – Ilustração do procedimento de ISd-SPE realizado por Tang et. al. (2014) (adaptado).	49
Figura 4-1 - Fotografia do sistema de pré-concentração de íons Pb ²⁺ usando ISd-SPE...63	
Figura 4-2 - Esquema representativo da síntese iniferter para IIP-PAN _{MWCNT}	66
Figura 4-3 – Diagrama esquemático do sistema FIA acoplado com o sistema TS-FF-AAS.	69
Figura 4-4 – Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração usando a técnica de ISd-SPE.....	70
Figura 4-5 – Fotografia do banho ultrassônico com as posições indicadas pelos números de 1 a 13.....	78
Figura 4-6 - Ilustração do preparo da amostra usando digestão ácida assistida por micro-ondas.....	81
Figura 4-7 Ilustração do preparo da amostra usando o método proposto.	81
Figura 5-1 – Espectros ATR-FTIR para as etapas das modificações dos MWCNT.....	83
Figura 5-2 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros suportados em MWCNT.	84
Figura 5-3 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros suportados em MWCNT com BSA.....	84
Figura 5-4 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros sem MWCNT.	85
Figura 5-5 - Espectros Raman para MWCNT, modificações e polímeros suportados em MWCNT.....	87
Figura 5-6 - Espectros DRX do MWCNT, funcionalizações e polímeros sintetizados.	88

Figura 5-7 – Curvas termogravimétricas (a) e derivada DTG (b) para MWCNT e modificações.....	90
Figura 5-8 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada DTG para polímeros suportados em MWCNT.....	91
Figura 5-9 - Curvas termogravimétricas (a) e derivada DTG (b) para os polímeros suportados em MWCNT com recobrimento pela BSA.....	92
Figura 5-10 - Imagens de MET, à esquerda, e MEV, à direita, do MWCNT e modificações; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm	95
Figura 5-11 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do MWCNT _{DDTC} e IIP-PAN _{MWCNT} ; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm	96
Figura 5-12 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do IIP _{MWCNT} , IIP-PAN-HEMA _{MWCNT} e NIP-PAN _{MWCNT} ; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm	97
Figura 5-13 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do IIP-PAN-BSA _{MWCNT} , IIP-PAN-HEMA-BSA _{MWCNT} e NIP-PAN-BSA _{MWCNT} ; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm	98
Figura 5-14 - Imagens de MET, à direita e MEV, à esquerda do IIP e IIP-PAN; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm	99
Figura 5-15 – Microanálise por EDS para o (a) MWCNT, (b) MWCNT _{ox} , (c) MWCNT _{CTPMS} e (d) MWCNT _{DDTC} , em % atômica.	101
Figura 5-16 – Curvas de determinação do PCZ dos materiais em 0,10 mol L ⁻¹ de KCl; cada ponto corresponde à média (n=3) $\pm$ DP.	104
Figura 5-17 - Fotografias (plano transversal) da gota de água estática sobre a superfície dos adsorventes (a) IIP-PAN _{MWCNT} e (b) IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	105
Figura 5-18 - Otimização das condições de análise de chumbo no TS-FF-AAS; (a) volume da alça da amostra e (b) vazão da solução carregadora.....	107
Figura 5-19 – Estudos de pré-concentração comparativos entre os adsorventes. Pré-concentração com 10,0 mL de solução de Pb ²⁺ em pH 5,00, tampão H ₃ CCOO ⁻ /H ₃ CCOOH 20 mmol L ⁻¹ e eluição com 1,0 mL de HCl 1,0 mol L ⁻¹	109
Figura 5-20 - Estudo de pré-concentração em função do pH para IIP-PAN _{MWCNT} e IIP-PAN-BSA _{MWCNT} . Condições de pré-concentração: 10,0 mL de solução de Pb ²⁺ 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, tampão H ₃ CCOO ⁻ /H ₃ CCOOH 0,02 mol L ⁻¹ ; eluição: 1,0 mL de HCl 1,0 mol L ⁻¹	111
Figura 5-21 - Estudo do tipo e concentração do tampão para IIP-PAN _{MWCNT} e IIP-PAN-BSA _{MWCNT} . Condições de pré-concentração: 10,0 mL de solução de Pb ²⁺ 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; eluição: 1,0 mL de HCl 1,0 mol L ⁻¹	111
Figura 5-22 – Formas tautoméricas da (a) ATU e a estrutura do b) PAN, obtidas com auxílio do programa ChemSketch.....	112
Figura 5-23 – Previsão das espécies de Pb ²⁺ na concentração de 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em função do pH e na presença do tampão H ₃ COOH/H ₃ CCOO ⁻ , obtido com auxílio do programa Hydra-Medusa.	112
Figura 5-24 - Espectros UV-Vis dos efluentes nos estudos de pré-concentração de Pb ²⁺ na presença de BSA 0,5 g L ⁻¹ para IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	115
Figura 5-25 - Espectros UV-Vis dos efluentes nos estudos de pré-concentração de Pb ²⁺ na presença de BSA 0,5 g L ⁻¹ para IIP-PAN _{MWCNT}	116

Figura 5-26 - Estudos de pré-concentração de íons Pb^{2+} para (a) IIP-PAN _{MWCNT} e (b) IIP-PAN-BSA _{MWCNT} em diferentes valores de pH na presença e na ausência de BSA 0,50 g L ⁻¹ . Condições: 10,0 mL de solução de Pb^{2+} 20,0 µg L ⁻¹ para pré-concentração e 1,0 mL de HCl 1,0 mol L ⁻¹ para eluição.	117
Figura 5-27 - Dados da cinética de sorção ajustados segundo o modelo de pseudo-primeira ordem (10 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , 10,0 mL solução Pb^{2+} 3,00 mg L ⁻¹ , ácido acético/acetato de sódio pH 6,00).	121
Figura 5-28 - Dados da cinética de sorção ajustados segundo o modelo de pseudo-segunda ordem. (10 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , 10,0 mL solução Pb^{2+} 3,00 mg L ⁻¹).	122
Figura 5-29 – Dados do estudo cinético ajustados segundo o modelo de Elovich (10 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , 10,0 mL solução Pb^{2+} 3,00 mg L ⁻¹ , ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00).	122
Figura 5-30 - Dados do estudo cinético ajustados segundo o modelo de difusão intrapartícula (10 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , 10,0 mL solução Pb^{2+} 3,00 mg L ⁻¹ , ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00).	123
Figura 5-31 – Gráfico de Van't Hoff para sorção de íons Pb^{2+} e BSA no IIP-PAN _{MWCNT} (10,0 mg do adsorvente, Pb^{2+} 3,00 mg L ⁻¹ e BSA 0,5 g L ⁻¹ , tampão ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00, 25 a 50°C).	125
Figura 5-32 - Isotermas de adsorção para íons Pb^{2+} no IIP-PAN _{MWCNT} ; em tampão ácido acético/acetato de sódio pH 6,00.	127
Figura 5-33 – Avaliação das variáveis massa (mg), tempo de eluição e pré-concentração, concentração e volume do eluente, e volume da amostra no processo pré-concentração dos íons Pb^{2+} . Condições de pré-concentração e eluição apresentadas em cada gráfico.	128
Figura 5-34 - Resposta da pré-concentração de íons Pb^{2+} em função da posição do ultrassom para IIP-PAN _{MWCNT} (Pb^{2+} 20,0 µg L ⁻¹ , ácido acético/acetato de sódio pH 6,00).	130
Figura 5-35 - Curva analítica obtidas na ausência da etapa de pré-concentração. (40 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L ⁻¹).	131
Figura 5-36 - Curva analíticas obtidas na presença da etapa de pré-concentração com inserção do LQ (40 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L ⁻¹).	131
Figura 5-37 - Efeito dos possíveis íons interferentes na porcentagem de recuperação do sinal analítico de íons Pb^{2+} nas proporções Pb^{2+} /interferente 1:1, 1:10, 1:50, 1:100 e 1:1000. (40 mg de IIP-PAN _{MWCNT} , Pb^{2+} 20,0 µg L ⁻¹ tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L ⁻¹).	135
Figura 5-38 – Preparo das amostras de leite por meio do processo de filtração em membrana de nylon 0.45 µm	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 - Descrição geral dos polímeros sintetizados neste estudo.....	67
Tabela 5-1 - Dados de posição e intensidade das bandas D, G e 2D dos espectros de Raman para os materiais sintetizados.....	86
Tabela 5-2 – Temperaturas onset e massas residuais obtidas pelas curvas termogravimétricas para os adsorventes sintetizados.....	93
Tabela 5-3 Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros dos nanomateriais sintetizados.	101
Tabela 5-4 – Porcentagem de exclusão de BSA usando a absorbância dos efluentes de pré-concentração na presença de BSA 0,5 g L ⁻¹ em 278 nm para os materiais avaliados.	114
Tabela 5-5 – Coeficientes de seletividade e seletividade relativa para IIP-PAN _{MWCNT} e IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	119
Tabela 5-6 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de íons chumbo no IIP-PAN _{MWCNT} usando os modelos de pseudo-primera ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.....	120
Tabela 5-7 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Pb ²⁺ e BSA na superfície do IIP-PAN _{MWCNT}	124
Tabela 5-8 - Parâmetros ajustáveis (k, b, n, R ² e RMSE) das isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips simples e duplo.	126
Tabela 5-9 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos no método proposto com outros métodos analíticos usando IIPs como adsorventes em SPE para íons Pb ²⁺	133
Tabela 5-10 – Determinação de Pb ²⁺ em amostras de leite usando digestão assistida por micro-ondas e o método proposto no sistema ISd-SPE.	137
Tabela 5-11 – Concentrações de chumbo encontradas em leite bovino de diversas regiões do mundo, em µg L ⁻¹	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrophotometer</i>)
AIBN	Azobisisobutironitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR-FTIR	Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância total Atenuada (do inglês <i>Attenuated total Reflectance-Fourier Transformed Infrared</i>)
ATRP	Polimerização radicalar por transferência atômica (do inglês <i>Atomic Transfer Reversible Polymerization</i>)
ATU	N-Aliltiourea
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BHJ	Barret, Joyner e Halenda
BSA	Albumina sérica bovina (do inglês <i>bovine serum albumin</i>)
CAS	Caseína
CCE	Centro de Ciências Exatas
CRP	Polimerização Radicalar Controlada (do inglês <i>Controlled Radical Polymerization</i>)
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTA	Agente de Transferência de Cadeia (do inglês <i>Chain Transfer Agent</i>)
CTPMS	3-Cloropropiltrimetoxissilano
d-SPE	Extração em fase sólida dispersiva
DDTC	Dietilditiocarbamato de sódio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DPX	Extração de ponta de pipeta descartável (do inglês <i>disposable pipette tip extraction</i>)
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
DWCNT	Nanotubos de carbono com paredes duplas (do inglês <i>Double Walled Carbon Nanotubes</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês <i>Spectroscopy Dispersive Energy</i>)

EDXRF	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>)
EF	Eficiência de concentração
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia da UEL
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (do inglês <i>Flame Absorption Atomic Spectrometer</i>)
FA	Frequência Analítica
FDA	Administração de alimentação e drogas (do inglês <i>Food and Drug Administration</i>)
FIA-TS-FF-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com formação de aerossol térmico e análise por injeção em fluxo (do inglês <i>Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Flow Injection Analysis</i>)
FPC	Fator de pré-concentração
FPR	Polimerização radicalar livre (do inglês <i>Free Radical Polymerization</i>)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Formo de Grafite (do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HEMA	1,2-hidroxietil metacrilato
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com plasma indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometer</i>)
CI	Índice de consumo (do inglês <i>consumption index</i>)
IC	Intervalo de confiança
IIP	Polímeros Ionicamente Impressos (do inglês <i>Ion-imprinted Polymer</i>)
<i>Iniferter</i>	Do inglês, <i>Initiator-transfer-agent-terminator</i>
IS-SPE	Extração em fase sólida em seringa (do inglês <i>In-syringe solid phase extraction</i>)
ISd-SPE	Extração em fase sólida dispersiva em seringa (do inglês <i>In-syringe dispersive solid phase extraction</i>)
IUPAC	União Internacional de Química pura e Aplicada (do inglês

International Union of Pure and Applied Chemistry)

LADEMA	Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos
LD	Limite de Detecção
LMEM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
LQ	Limite de Quantificação
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Polímeros Molecularmente Impressos (do inglês <i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)
MOF	Redes metaloorgânicas, do inglês <i>Metal Organic Framework</i>
MWCNT	Nanotubos de Carbono com paredes Múltiplas (do inglês <i>Multi-walled Carbon Nanotubes</i>)
NMP	Polimerização mediada por nitróxidos (do inglês <i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>)
PAN	1,2-piridilazo-naftol
PAR	2,4-piridilazo-resorcinol
PCZ	Ponto de carga zero
RAB	Resorcinol-p-ácido aminobezóico
RAFT	Transferência de Cadeia por Adição/Fragmentação Reversível (do inglês <i>Reversible Addition/Fragmentation Transfer</i>)
RAM	Materiais de Acesso Restrito (do inglês <i>Restricted-Access Material</i>)
RMSE	Raiz do erro quadrático médio (do inglês, <i>Root Mean Squared Error</i>)
RX	Haletos de Alquila
SDBS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SPE	Extração em fase sólida (do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>)
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples (do inglês <i>Single Walled Carbon Nanotubes</i>)
TGA/TG	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TRIM	Trimetilolpropano trimetacrilato
TS-FF-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Aerossol Térmico

VA	Análise Voltamétrica
VP	Vinilpiridina
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Polímeros Quimicamente Impressos	18
2.2	Superfícies sólidas usadas como suportes para a síntese de polímeros Impressos	25
2.3	Polimerização Radicalar Livre	34
2.4	Polimerização Radicalar Controlada	35
2.5	Materiais De Acesso Restrito	39
2.6	Extração Em Fase Sólida	44
2.7	Toxicidade E Determinação De Chumbo Em Leite	50
2.8	Polímeros impressos para íons Pb^{2+}	53
3	OBJETIVOS	59
3.1	Objetivo Geral	59
3.2	Objetivos específicos	59
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	Materiais e Reagentes	60
4.2	Instrumentação	61
4.3	Síntese dos nanocompósitos	64
4.4	Sistema de pré-concentração e determinação de íons Pb^{2+}	68
4.5	Composição da solução tampão	71
4.6	Avaliação da impressão química nos materiais IIP-PAN _{MWCNT} e IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	72
4.7	Cinética de Adsorção	72
4.8	Determinação dos parâmetros termodinâmicos	74
4.9	Estudos de isotermas de Adsorção	75
4.10	Otimização das condições de pré-concentração	77
4.11	Parâmetros Analíticos	78
4.12	Estudo de Interferentes	79
4.13	Aplicação em amostras reais	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1	Caracterização dos Materiais	82
5.1.1	Espectroscopia do Infravermelho Por Transformada de Fourier com Reflectância Atenuada	82
5.1.2	Espectroscopia Raman	85
5.1.3	Difração de Raios-X	87

5.1.4	Análise Termogravimétrica	89
5.1.5	Análises morfológicas	94
5.1.6	Microanálise por EDS	100
5.1.7	Adsorção de Gás N ₂ segundo os métodos BET e BJH.....	100
5.1.8	Ponto de carga zero.....	103
5.1.9	Determinação da Molhabilidade.....	105
5.2	Otimização das condições do sistema FIA-TS-FF-AAS	106
5.3	Estudo de pré-concentração comparativo	107
5.4	Composição da solução tampão	110
5.5	Estudo de pré-concentração com exclusão de macromoléculas.....	114
5.6	Avaliação da impressão Química nos materiais IIP-PAN _{MWCNT} e IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	118
5.7	Estudos de isotermas de Adsorção	120
5.8	Otimização das condições de pré-concentração	127
5.9	Parâmetros analíticos	130
5.10	Estudo de Interferentes	134
5.11	Aplicação em amostras reais.....	136
6	CONCLUSÃO.....	140
7	PERSPECTIVAS.....	142
	REFERÊNCIAS.....	143
	ANEXO A.....	168
	ANEXO B.....	169
	ANEXO C.....	170
	ANEXO D.....	171

1 INTRODUÇÃO

O crescente uso dos materiais adsorventes na separação de íons metálicos tem impulsionado o aprimoramento de suas propriedades físicas e químicas visando melhorar seu desempenho adsorptivo. Neste sentido, a tecnologia de impressão química tem recebido atenção pela sua elevada seletividade. Seu mecanismo de reconhecimento pauta-se em interações seletivas semelhantes ao sistema biológico enzima-substrato (KAMYAB et al., 2022; WANG et al., 2023).

Os polímeros ionicamente impressos (IIP) têm sido amplamente usados para fins de pré-concentração, remoção de poluentes e contaminantes, liberação controlada de nutrientes, fármacos e desenvolvimento de sensores eletroquímicos, apresentando desempenho notável devido às cavidades seletivas (BELBRUNO, 2019; ISLAM; JAVED, 2022; ISLAM; RAIS, 2023; MA et al., 2023; SALA et al., 2022; TOLKOU; KYZAS; KATSOYIANNIS, 2022; ZHOU; WANG; WANG, 2022).

O uso de suportes na síntese dos IIP, como os nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNT), confere maior área superficial, estabilidade térmica e um maior número de sítios de ligação. A síntese de polímeros sobre a superfície dos MWCNT convencionalmente é realizada por meio da polimerização radicalar livre (FRP, do inglês *Free Radical Polymerization*). Neste processo, o iniciador radicalar encontra-se disperso no solvente junto aos demais reagentes, promovendo a polimerização na superfície e no seio da solução (CAPELARI et al., 2021; ISLAM; RAIS, 2023; KASIRI et al., 2022). Assim, o adsorvente formado usualmente apresenta sítios de impressão internos e parcialmente indisponíveis, dificultando a cinética de adsorção e tornando a maceração necessária (PRETE et al., 2019; YUAN; LEE, 2013).

Por outro lado, a síntese controlada *iniferter* (*initiator-transfer agent-terminator*) possibilita a formação de polímeros com características mais acentuadas do suporte, como maior área superficial, disponibilidade dos sítios de impressão, estabilidade térmica e menor agregação entre as partículas (PRETE et al., 2019). Esta estratégia é baseada na ligação C-S e pode ser iniciada usando radiação ultravioleta. Em um processo de graftização usando a síntese *iniferter*, a parte ativa do iniciador radicalar é ancorada na superfície, enquanto a porção que atinge o seio

da solução é praticamente inativa (BOKELOH et al., 2022; SONG et al., 2022; ZHANG et al., 2022).

Embora a tecnologia de impressão química seja amplamente utilizada e proporcione um aumento de seletividade e desempenho analítico, a determinação de íons metálicos em matrizes complexas é dificultada pelo recobrimento dos sítios seletivos por proteínas, carboidratos e outras macromoléculas (SHAKERIAN et al., 2016; WANG et al., 2022a). Uma das estratégias para contornar este problema é o uso dos materiais de acesso restrito (RAM) (HAGESTAM; PINKERTON, 1985).

As propriedades de um RAM usualmente são alcançadas mediante a adição de um co-monômero hidrofílico ao adsorvente polimérico, como 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) ou glicerol monometacrilato, ou pelo recobrimento com a proteína de soro albumina bovino (BSA) (DUTRA et al., 2020). A incorporação de monômeros hidrofílicos promove exclusão de macromoléculas por uma barreira de difusão, na qual apenas moléculas pequenas e com propriedades hidrofílicas são capazes de adentrar o sítio de ligação. Por outro lado, o recobrimento com BSA promove a repulsão eletrostática entre as proteínas da amostra e da superfície do adsorvente quando o pH está acima ou abaixo do ponto isoelétrico da proteína (DUTRA et al., 2020; WANG et al., 2022a). Neste sentido, o mecanismo de exclusão é pautado na formação de uma barreira química, envolvendo hidrofilicidade e repulsão eletrostática. Adicionalmente, cabe salientar que apenas três trabalhos sobre IIP-RAM são reportados na literatura: dois para cobre (CUI et al., 2013; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018) e um para cádmio (DE OLIVEIRA et al., 2019c).

Os IIP-RAM encontrados na literatura demonstram que a modificação de IIP com co-monômero hidrofílico ou BSA leva a perda de seletividade do adsorvente. Este fato ocorre pelo recobrimento de algumas cavidades impressas, bem como inserção de sítios pouco seletivos provenientes da BSA. Neste aspecto, o desempenho do IIP é, por sua vez, prejudicado, tornando necessário o estudo e desenvolvimento de IIP-RAM usando estratégias que preservem a seletividade e desempenho adsorptivo, simultaneamente à exclusão de macromoléculas (DE OLIVEIRA et al., 2019c; SUQUILA; TARLEY, 2019).

Um aspecto fundamental para maximizar o desempenho dos IIP em métodos de pré-concentração é a modalidade de extração a ser empregada. O uso de extração em fase sólida em colunas abertas, microcolunas fechadas acopladas com sistemas em fluxo, extração em batelada, extração dispersiva e extração dispersiva magnética são estratégias que fazem o uso de IIP (ARABI et al., 2020; ÖZTÜRK ER et al., 2022; SEIDI et al., 2019).

A extração em fase sólida dispersiva em seringa (ISd-SPE) é uma variação da extração em fase sólida (SPE) na qual o adsorvente é mantido na seringa sobre um pedaço de algodão ou frit. O adsorvente é disperso na solução contendo o analito usando um vórtex ou ultrassom e expelido com auxílio do êmbolo da seringa. Por consequência, há economia de tempo no processo, uma vez que a centrifugação/filtração não é necessária, bem como o uso de injetores e bombas peristálticas. Adicionalmente, há um aumento da eficiência de extração devido à dispersão do adsorvente (CHEN et al., 2017; DUGHERI et al., 2021; ZHU et al., 2014), especialmente no caso de polímeros suportados em materiais carbonáceos nanoestruturados, como o adsorvente investigado nesta tese.

Em relação ao analito, optou-se pelo chumbo por ser usado amplamente na indústria e ser considerado tóxico a níveis traço, $\mu\text{g L}^{-1}$. Ocupa a segunda posição no ATSDR 2017 Substance Priority List (ATSDR, 2017; DUFFUS, 2007), podendo causar graves danos à saúde humana, afetando o sistema nervoso e causando fraqueza nos dedos e tornozelos (ATSDR, 2017). Além disso, do ponto de vista analítico, a determinação de chumbo por técnicas espectrométricas com custo relativamente baixo, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e sua variante, a espectrometria de absorção atômica com aerossol térmico (TS-FF-AAS), ainda é um desafio devido às baixas concentrações de chumbo associado a complexidade de matrizes biológicas, como o leite, justificando o desenvolvimento de etapas de pré-concentração inovadoras com o emprego de IIP com acesso restrito (ABDELNABY et al., 2023; DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019; RAMEZANPOUR et al., 2020).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é investigar de forma sistemática o efeito do agente complexante PAN, dos agentes modificadores HEMA e BSA no desempenho da poli(alitiurea) ionicamente impressa suportada sobre MWCNT,

visando a adsorção de chumbo e simultânea capacidade de exclusão de proteína. Além disso, a tese tem como objetivo desenvolver um novo método analítico para a pré-concentração de Pb^{2+} em amostras de leite na ausência de digestão ácida, usando a ISd-SPE assistida por ultrassom e a TS-FF-AAS como técnica de detecção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Quimicamente Impressos

O desenvolvimento de novos adsorventes contendo a tecnologia de impressão química tem recebido atenção na ciência de materiais. Tal mecanismo é inspirado no reconhecimento molecular e iônico presente em funções biológicas, tais como: receptor-ligante, antígeno-anticorpo, açúcar-lectina, DNA-proteína e RNA-ribossomo. A especificidade molecular é dada por ligações de hidrogênio, ligações coordenadas, forças de Van der Waals, interações π - π ou interações eletrostáticas, bem como pela complementariedade espacial. Entretanto, a baixa estabilidade, dificuldade no isolamento e purificação, levou os cientistas a desenvolverem formas mais duráveis e robustas de reconhecimento molecular (CHEN et al., 2020; HASANAH et al., 2021).

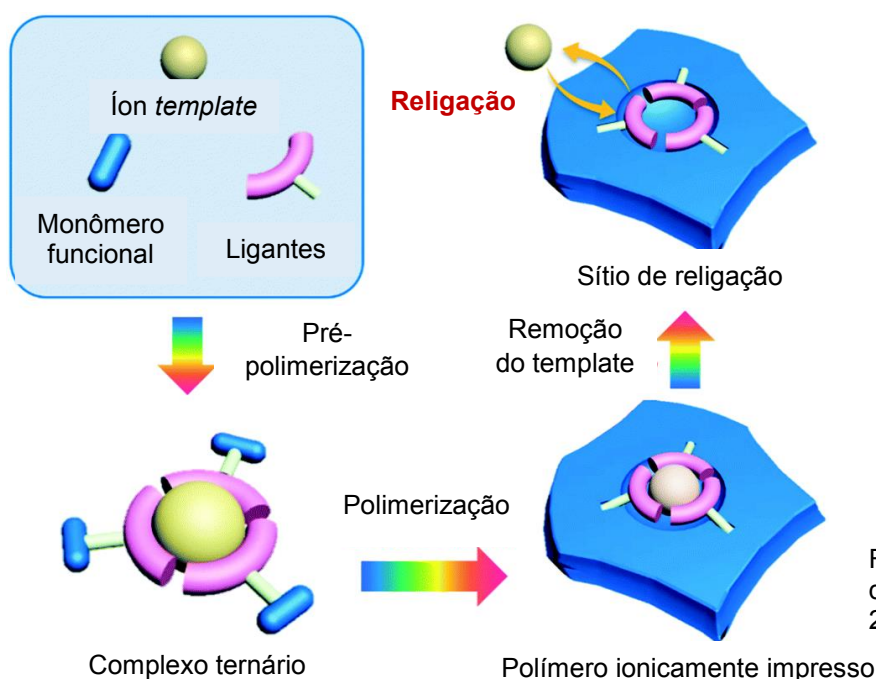
Neste sentido, o desenvolvimento de materiais poliméricos pautados na técnica de impressão molecular auxilia na criação de receptores sintéticos com desempenho comparável aos naturais. As interações envolvidas no processo de adsorção, aliadas a complementariedade espacial, proporcionam o reconhecimento molecular/iônico em matrizes sintéticas, mais estáveis e com maior tempo de vida útil (CHEN et al., 2020; HASANAH et al., 2021).

O primeiro estudo envolvendo materiais adsorventes com retenção seletiva do analito por meio da impressão molecular consiste nos experimentos de Franck Dickey (1949), que sintetizaram sílica gel na presença de alaranjado de metila. Ao remover o corante da sílica, concluíram que os sítios de ligação complementares proporcionavam maior afinidade da sílica pelo corante, em comparação aos seus homólogos. Alguns anos depois, dois pesquisadores Wulff e Sarhan (1972) e Takagishi e Klotz (1972) trabalharam de forma independente na síntese de polímeros molecularmente impressos (MIP), usando monômeros vinílicos orgânicos com grupos funcionais capazes de ligar-se ao alaranjado de metila. Ambos confirmaram a alta seletividade para as respectivas moléculas molde (TAKAGISHI; KLOTZ, 1972; WUFF; SARHAN, 1972).

A contar dos estudos de Franck Dickey (1949), o reconhecimento molecular tem sido aplicado para diversas moléculas, macromoléculas e íons (CHEN et al., 2020). O primeiro trabalho usando a impressão química no reconhecimento de espécies iônicas foi desenvolvido por Nishide e Colaboradores (1976), com a reticulação da resina quelante poli(4-vinilpiridina) na presença de íons metálicos. Observaram maior seletividade da resina para o íon Cu^{2+} , atribuindo-a a estabilidade do complexo formado na polimerização e a presença do íon metálico durante a síntese (NISHIDE; TSUCHIDA, 1976). Surgiram, então, os IIP.

A Figura 2-1 ilustra a representação esquemática do preparo de um polímero quimicamente impresso e o processo de religação da molécula/íon molde à matriz polimérica. Os componentes de um IIP envolvem o *template* (íon), monômero funcional, iniciador radicalar, solvente e reticulante. Sua formação se baseia na complexação do *template* com o monômero funcional na presença de reticulante em excesso, gerando uma cadeia polimérica tridimensional. Após a retirada do *template* o polímero resultante apresenta cavidades seletivas complementares ao mesmo em formato e tamanho. Adicionalmente, apresentam elevada resistência física e química, a temperatura, pressão, ácidos e álcalis (CHEN et al., 2020; KUSUMKAR et al., 2021).

Figura 2-1 – Ilustração do processo de síntese de um IIP.



Fonte: Adaptado de (LU et al., 2019)

O desempenho de um polímero impresso depende de vários fatores, principalmente, o efeito da impressão química e a interação entre *template* e monômero, tornando a seleção dos constituintes fundamental. Neste sentido, o monômero deve apresentar grupos funcionais capazes de interagir efetivamente com o *template*, pois estas interações dirigem o processo de reconhecimento iônico. Por outro lado, o reticulante é responsável pelas características físicas, como a morfologia, estrutura tridimensional e durabilidade. Adicionalmente, o solvente porogênico deve dissolver todos os reagentes iniciais, promovendo interação adequada sem proteger o sítio de ligação e enfraquecer as interações (HASANAH et al., 2021; KUSUMKAR et al., 2021; ZHOU; WANG; WANG, 2022).

A eficiente coordenação do íon metálico ao monômero funcional do IIP é fundamental para promover uma religação adequada. Neste sentido, íons metálicos são tratados como ácidos de Lewis, enquanto os monômeros (ligantes), como bases de Lewis, tornando o uso de ligantes específicos doadores de pares eletrônicos, como S e N, fundamental para o desempenho do IIP (ZHANG et al., 2021; ZHOU et al., 2019a). Adicionalmente, íons metálicos considerados duros segundo a teoria de Pearson apresentam maior afinidade por monômeros contendo grupos funcionais carbonila, álcoois e ácidos carboxílicos (bases duras). Em contrapartida, íons metálicos com propriedades moles têm preferência pela coordenação a grupos sulfonados, amino, tióis e tio ésteres (bases moles) (ALAMRANI et al., 2023; ELSAYED; ALATAWI; MONIER, 2021).

Diversos monômeros funcionais tem sido propostos para a religação de íons metálicos, com propriedades ácidas, alcalinas ou neutras. Alguns exemplos são: ácido acrílico (LIANG et al., 2019), aliltiourea (ABU SAMAH et al., 2020; DE OLIVEIRA et al., 2019c; LIANG et al., 2019; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018), ácido metacrílico (MSAADI et al., 2019), 2-hidroxietil-metacrilato (YU et al., 2019), 4-vinil piridina (DAHAGHIN; KILMARTIN; MOUSAVI, 2020), assim como os polímeros quitosana (ELSAIED; ALATAWI; MONIER, 2021; KARRAT et al., 2020) e álcool polivinílico (ZHOU et al., 2022a).

A adição de complexantes do tipo azo, como 1,2-piridilazo-naftol (PAN), 2,4-piridilazo-resorcinol (PAR), resorcinol-p-ácido aminobezóico (RAB) e azobenzeno também é usualmente empregada para aprimorar a performance dos polímeros

impressos. Tais complexantes auxiliares tendem a aumentar a afinidade do *template* ao sítio de impressão química, melhorando o desempenho do IIP (DAKOVA; MITREVA; KARADJOVA, 2022; ELSAYED et al., 2022; ESKANDARPOUR et al., 2020; KUMAR BISWAS et al., 2020; ZHANG et al., 2023).

O preparo de um polímero ionicamente impresso ocorre em três etapas: (1) complexação do íon metálico com o monômero; (2) polimerização do complexo e (3) remoção do íon metálico usando um solvente apropriado. Existem diferentes métodos propostos para a síntese de IIP, incluindo polimerização em *bulk*, emulsão, precipitação e suspensão (JAKAVULA et al., 2022). Dentre elas, a polimerização via *bulk* é amplamente usada devido à simplicidade de operação e aparato. Neste caso, o monômero é dissolvido no solvente porogênico junto ao *template*, reticulante e iniciador em um balão durante várias horas. A massa polimérica formada consiste em um monólito fisicamente rígido, havendo necessidade de triturar e peneirar o material para obter partículas de tamanho adequado. Logo, estas possuem tamanho e formato irregular, causando baixo acesso da molécula ao sítio de ligação e limitando o seu desempenho. Adicionalmente, o desempenho do adsorvente em termos de cinética e remoção do *template* costuma ser inferior, quando comparado às demais estratégias de síntese (JAKAVULA et al., 2022; RATHORE et al., 2018; SAJINI; GIGIMOL; MATHEW, 2019; SHARMA; KANDASUBRAMANIAN, 2020)

A síntese por polimerização em suspensão é um sistema heterogêneo contendo duas fases, uma contínua e outra dispersa. A fase contínua normalmente é água e contém algum estabilizante. A fase dispersa normalmente contém o monômero, *template* e iniciador radicalar dissolvidos no solvente, promovendo a polimerização a partir das gotas insolúveis que geram os grânulos do polímero. É necessária agitação contínua para manter as partículas dispersas e promover a polimerização. Além disso, o método é mais rápido e o tamanho das partículas varia de 0,5 a 10 μm (JAKAVULA et al., 2022; MOTAHARIAN; HOSSEINI; NASERI, 2019; ZHOU; WANG; WANG, 2022). Entretanto, é uma estratégia pouco vantajosa quando *template* e monômero apresentam elevadas polaridades, como os IIP, devido a maior interação com a fase contínua (água), comparada à fase dispersa, na qual ocorre a polimerização.

A polimerização via emulsão também é um método heterogêneo composto por duas fases. As gotas da fase contendo o monômero são dispersas na fase contínua pela formação de uma emulsão óleo em água usando um surfactante disperso. A fase contínua normalmente é água e contém o iniciador radicalar, promovendo uma interface óleo-água crescente conforme a polimerização ocorre. Esta técnica apresenta um bom controle do tamanho das partículas pela formação das micelas (0,1-1 μm). A remoção do *template* é simples e as partículas formadas possuem tamanho e formato homogêneo, tornando este método amplamente usado na síntese de polímeros impressos (JAKAVULA et al., 2022; ZHOU; WANG; WANG, 2022; ZHU et al., 2021). Todavia, de maneira similar ao método de suspensão, a fase aquosa dificulta a polimerização usando monômero e *template* polares, tornando-a pouco vantajosa para a síntese de IIP.

O método por precipitação ocorre em uma única fase na qual o monômero, *template* e iniciador são dissolvidos no solvente porogênico. O polímero formado é insolúvel e precipita, diferenciado do método em bulk pelo excesso de solvente usado (aproximadamente 90 %), formando fases poliméricas mais dispersas e menos reticuladas. Dessa forma, o tamanho das partículas depende da proporção entre o monômero e o solvente, variando de 0,3-10 μm . Embora o rendimento desta síntese seja maior comparado ao método em bulk, o excesso de solvente inibe a presença do reticulante nos grânulos do oligômero, prejudicando a rigidez do polímero formado e do sítio de impressão. Por consequência, há perda de seletividade e a sua performance pode ser inferior. Adicionalmente, o elevado consumo de solventes e a dificuldade para separar o polímero do solvente diminuem a viabilidade desta estratégia de síntese (BRANGER; MEOUCHE; MARGAILLAN, 2013; JAKAVULA et al., 2022; ZHOU; WANG; WANG, 2022).

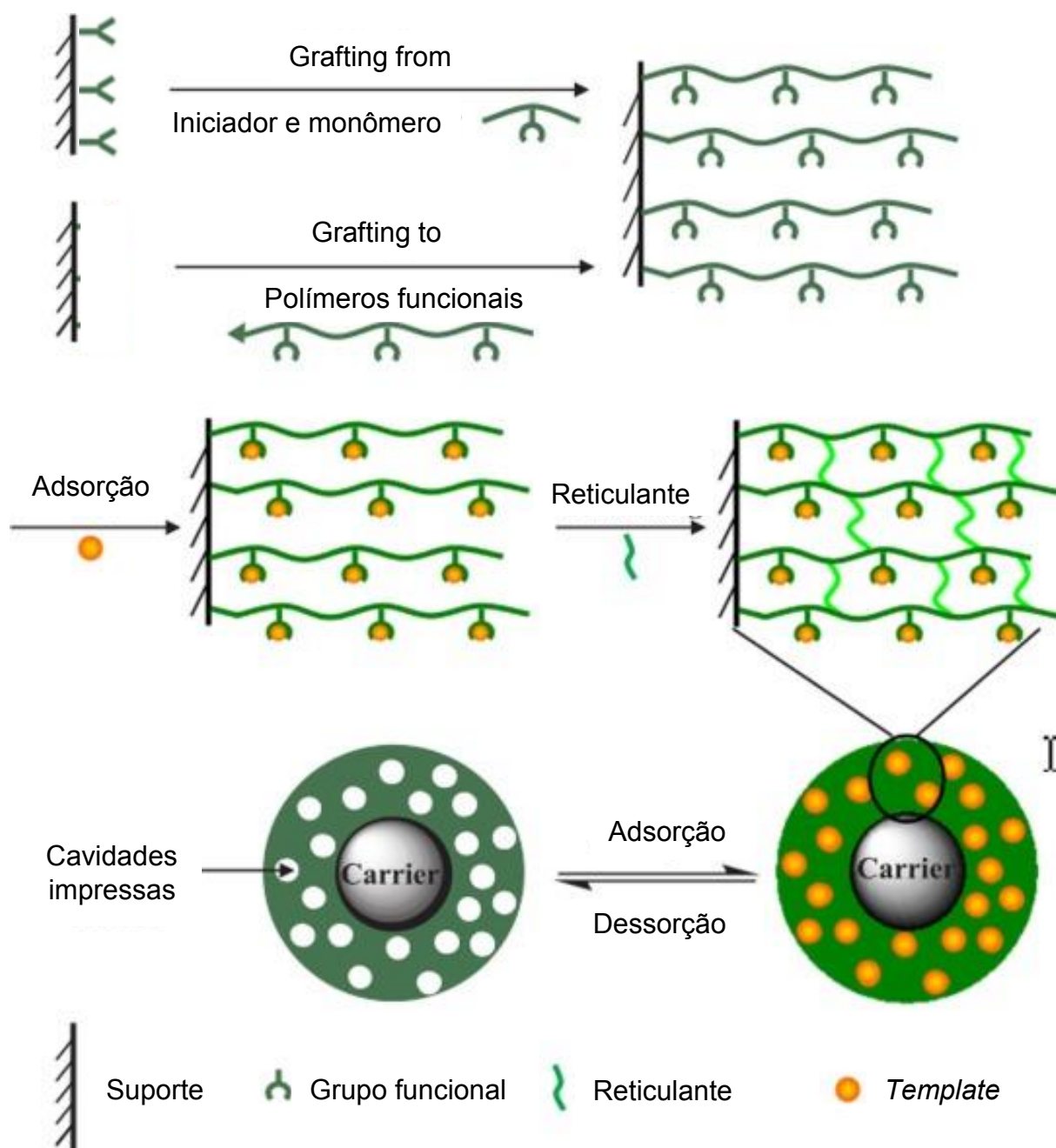
Os polímeros obtidos pelas estratégias de síntese descritas anteriormente costumam apresentar sítios de recuperação intrínsecos a matriz polimérica (JAKAVULA et al., 2022). Por conseguinte, eluição, regeneração, seletividade, cinética e afinidade monômero-*template* são desfavorecidas (JAKAVULA et al., 2022; ZHOU; WANG; WANG, 2022). Em contrapartida, a tecnologia de impressão em superfície promove sítios de ligação na superfície do polímero após a remoção do *template*, tornando-os mais uniformes, acessíveis para religação e aumentando a

eficiência de separação. Esta estratégia é amplamente usada no desenvolvimento de sensores, separação, purificação, catálise e área biomédica para proteínas, células e microrganismos (ARABI et al., 2020; DONG et al., 2021; HASANAH et al., 2021; MOTAHARIAN; HOSSEINI; NASERI, 2019).

A impressão molecular em superfície se refere às reações de polimerização que ocorrem na superfície de matrizes sólidas. Os IIP usualmente são sintetizados sobre o suporte usando graftização química por meio de duas estratégias: *grafting to* e *grafting from*, conforme demonstrado na Figura 2-2. A primeira se refere ao acoplamento de reações entre a cadeia polimérica pré-formada e os grupos funcionais do substrato via ligação covalente ou adsorção. O processo ocorre misturando o suporte aos demais reagentes da polimerização (DONG et al., 2021; WANG et al., 2021). Uma desvantagem é o aumento do impedimento estérico conforme a cadeia polimérica cresce, tornando as reações entre os grupos terminais do polímero na superfície do substrato menos eficientes (ESKANDARI et al., 2019). Em contrapartida, a polimerização por *grafting from* envolve a fixação do iniciador na superfície do substrato e, em seguida, mantê-lo sob agitação na presença de todos os reagentes da polimerização (DONG et al., 2021; YU et al., 2019). Os polímeros resultantes costumam ser altamente controlados, com elevada densidade e espessura (ESKANDARI et al., 2019).

Finalmente, os polímeros impressos têm atraído atenção devido à elevada seletividade, reutilização e capacidade adsortiva, quando comparados aos demais adsorventes (JAKAVULA et al., 2022). Foram propostos para inúmeras aplicações, dentre elas: monitoramento ambiental de poluentes orgânicos e metálicos, análise de alimentos, como leite e água potável, diagnósticos biomédicos (usado como receptor artificial), liberação controlada de fármacos e nutrientes (HASANAH et al., 2021; ORBAY et al., 2022), determinação, especiação, pré-concentração e adsorção de metais traço, aumento da seletividade na SPE, bem como no desenvolvimento de sensores (BELBRUNO, 2019; JAKAVULA et al., 2022).

Figura 2-2 - Ilustração dos processos de graftização: *grafting from* e *grafting to*.



Fonte: Adaptado de (DONG et al., 2021).

2.2 Superfícies sólidas usadas como suportes para a síntese de polímeros Impressos

O desenvolvimento de polímeros usando substratos sólidos tem recebido grande atenção pela possibilidade de aprimorar o desempenho do adsorvente devido às propriedades do substrato. Dentre elas, está a melhora na transferência de massa e um processo de adsorção mais rápido, uma vez que os sítios de ligação tendem a se concentrar na superfície. Neste sentido, a escolha do suporte é uma etapa crítica na síntese de adsorventes poliméricos, interferindo na eficiência da liberação do analito (MA et al., 2023; VEGA-HERNÁNDEZ et al., 2021). Diversos materiais carbonáceos, nanopartículas magnéticas, argilosas, metais preciosos, materiais contendo silício, redes metaloorgânicas (MOF, do inglês *metal organic framework*), carbon *dots*, e partículas poliméricas sólidas têm sido propostos como suportes na obtenção de polímeros impressos (DONG et al., 2021; MA et al., 2023; ZHOU; WANG; WANG, 2022).

Desde sua descoberta, os materiais nanoestruturados de carbono despertam interesse para diversas aplicações, como materiais analíticos para pré-concentração e substrato para polímeros. Tais aplicações se devem as suas propriedades, como dimensão em escala nanométrica, resultando em elevada área superficial, boa resistência mecânica e estabilidade térmica até 2800°C (IIJIMA, 1991; SALAVAGIONE et al., 2014; ZARBIN).

O grafeno é o componente básico estruturas carbonáceas como fulereno, nanotubos e grafite. Apresenta-se como uma folha bidimensional de carbonos ligados covalentemente com hibridação sp^2 e estrutura similar a um favo de mel, conforme apresentado na Figura 2-3. Devido a sua elevada área superficial ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e as conjugações π presentes, o grafeno apresenta excelente condutividade elétrica, estabilidade térmica, tornando-o amplamente estudado e aplicado como suporte na síntese de polímeros impressos (KAMEL et al., 2019; TIWARI et al., 2020).

Figura 2-3 - Ilustração da estrutura do grafeno (G), grafeno oxidado (GO) e grafeno reduzido (rGO).



As variações do grafeno são o óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). O primeiro se refere as folhas de grafeno modificadas com grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, epóxi, carbonilas, carboxilas e fenóis. Uma vez que estes grupos estão em diferentes proporções, a estrutura exata do GO é desconhecida. Embora os processos de oxidação possam alterar as propriedades do grafeno, aumentam sua dispersividade e reatividade em solventes polares, como a água, viabilizando seu uso como substrato para a síntese de adsorventes poliméricos. Os métodos mais usados para a oxidação do grafeno consistem na reação com de nitrato de potássio (NaNO_3), permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Adicionalmente, a quebra demasiada das redes sp^2 prejudica a resistência mecânica, a condutividade do suporte e sua consequente aplicação no desenvolvimento de sensores poliméricos (RAZAQ et al., 2022).

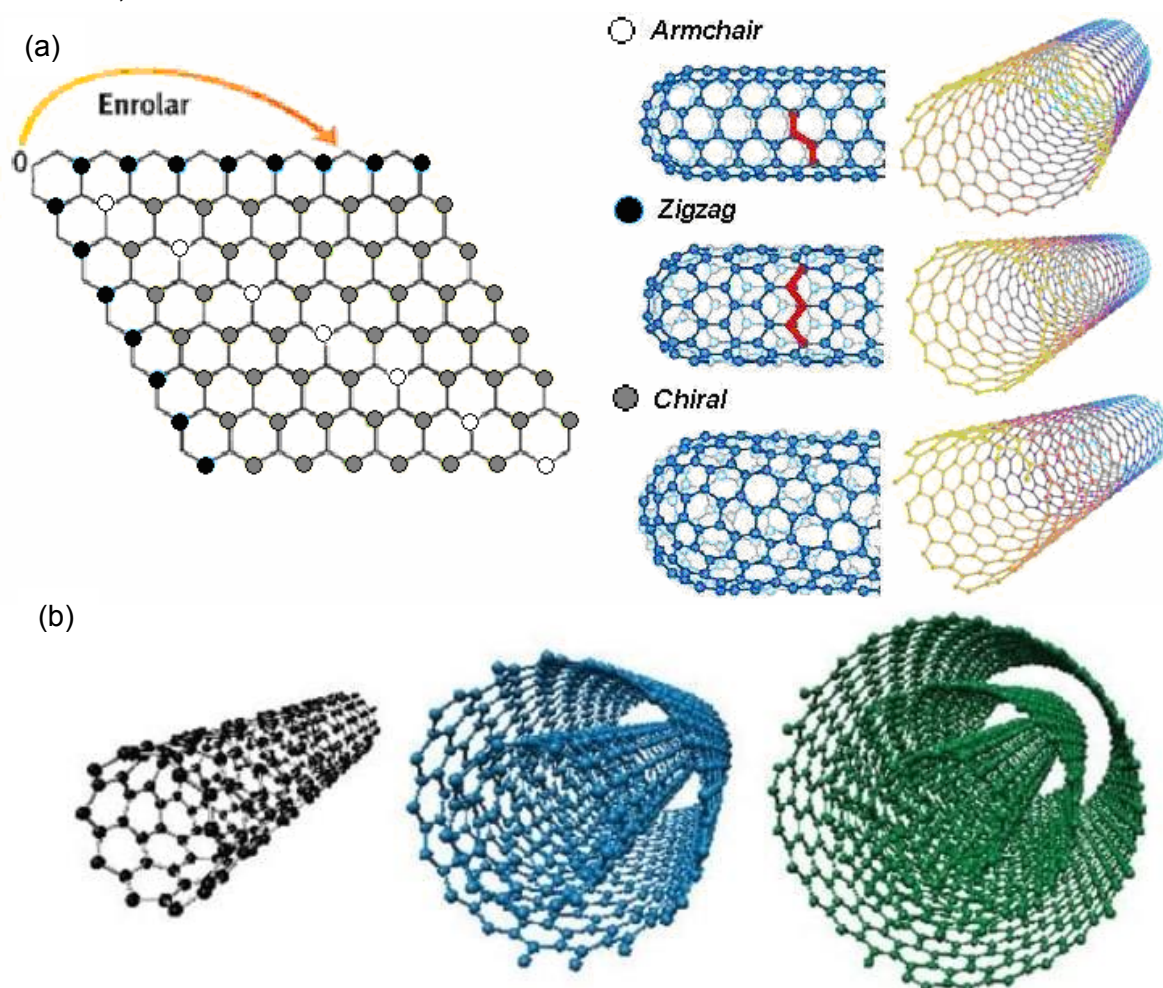
Por outro lado, as partículas de GO podem ser submetidas a processos de redução, restaurando parcialmente as redes sp^2 e obtendo o rGO. A redução química é uma rota viável e os redutores usualmente empregados são hidrazina (N_2H_4), borohidreto de sódio (NaBH_4), hidroxilamina (NH_2OH), ácido iodídrico (HI), hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4), ácido ascórbico, hidroquinonas e uréia (RAZAQ et al., 2022). Embora a condutividade e resistência mecânica sejam aprimoradas, há uma diminuição na disponibilidade de sítios oxigenados, podendo interferir na incorporação de matrizes poliméricas.

Neste contexto Hu et. al. (2021) desenvolveram um sensor a base de IIP-rGO para Cd^{2+} com elevada seletividade e sensibilidade, com LD de 0,83 partes por bilhão. O sensor foi aplicado para determinação de Cd^{2+} em amostras de água de torneira, lagos e rios, apresentando resultados satisfatórios (HU et al., 2021). Adicionalmente, Abdallah et. al. (2021) desenvolveram um sensor eletroquímico a

base de IIP-GO para detecção de Cd^{2+} em amostras biológicas, alcançando limites de detecção extremamente baixos ($7.10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$) (ABDALLAH et al., 2021). Outro estudo desenvolvido por Zhu et. al. 2023 sintetizou um IIP sobre GO para determinação de urânio em amostras de água do mar. O IIP-GO apresentou elevada capacidade adsortiva ($806,45 \text{ mg g}^{-1}$), bem como seletividade frente aos íons U^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , V^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} (ZHU et al., 2023a). Finalmente, os trabalhos citados demonstram o potencial da combinação de polímeros impressos aos compostos de grafeno para o desempenho de adsorventes.

Outra classe de compostos importantes derivados do grafeno são os nanotubos de carbono, constituídos por folhas de grafeno enroladas, formando tubos em nano escala. Os átomos de carbono são orientados em arranjos hexagonais com hibridação sp^2 , diâmetro de até dezenas de nanômetros, e comprimento de alguns centímetros, com terminação em estruturas abertas ou de fulereno (NORIZAN et al., 2020; RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021; STOBINSKI et al., 2010; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Podem ser classificados de acordo com o comprimento, curto ou longo, terminação aberta ou fechada, estrutura cristalográfica e número de folhas concêntricas, conforme apresentado na Figura 2-4. A cristalografia pode ser zigue-zague, poltrona ou quiral, dependendo da forma que a folha de grafeno está enrolada (FIYADH et al., 2019; GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019). Em relação ao número de folhas concêntricas, podem ser divididos em nanotubos de carbono com paredes simples (SWCNT), duplas (DWCNT) ou múltiplas (MWCNT) (RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021; STOBINSKI et al., 2010). Os MWCNT são estabilizados por forças de Van der Waals com uma distância mínima de $3,44 \text{ \AA}$ entre cada folha de SWCNT e maior resistência interna a tensão, uma vez que são mais protegidas de interações químicas. Adicionalmente, grande parte das aplicações usa MWCNT ao invés de SWCNT, devido a maior viabilidade de fabricação em larga escala (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019).

Figura 2-4 - Ilustração das estruturas poltrona, zigue-zague e quiral para os SWCNT, DWCNT e MWCNT.



Fonte: (a) (KHAN et al., 2018) e (b) (DUMÉ, 2023).

Em função da orientação cristalográfica, as propriedades dos nanotubos de carbono são distintas. As estruturas do tipo poltronas apresentam condutividade metálica, (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019), enquanto a resistência mecânica é maior para os estilos quiral e poltrona (TAKAKURA et al., 2019). Adicionalmente, o formato zigue zague pode favorecer a hidratação dos compósitos (FAKHARPOUR; GHOLIZADEH ARASHTI, 2023; FAKHARPOUR; KARIMI, 2020). Também cabe ressaltar a interferência da orientação nas propriedades adsorptivas, exibindo as estruturas zigue-zague maiores capacidades de adsorção para compostos orgânicos hidrofóbicos (LI; MI, 2021), complexos de lantanídeos com bisftalocianina (BOLÍVAR-PINEDA; MENDOZA-DOMÍNGUEZ; BASIUK, 2023) e diversos amino ácidos (AZ'HARI; GHAYEB, 2014).

Apesar das suas notáveis propriedades citadas acima, os MWCNT puros não podem ser processados, formam aglomerados e são difíceis de dispersar em solventes orgânicos. Entretanto, as estruturas apresentam inúmeros defeitos, exibindo uma mistura de arranjos dos átomos de carbono, com configuração de grafite, sp^2 , e diamante, sp^3 (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019; RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021), permitindo sua modificação visando aprimorar sua dispersão em diversos solventes, reatividade, solubilidade e compatibilidade no processamento com outros materiais (LAVAGNA et al., 2021; NORIZAN et al., 2020).

Os tratamentos podem ser químicos ou físicos. O primeiro consiste em um processo de oxidação química, usando ácidos nítrico, sulfúrico e/ou clorídrico, resultando na formação de grupos carboxila e hidroxila em sua superfície. Entretanto, pode levar à deterioração e fragmentação dos nanotubos em porções menores (CASTRO et al., 2019; KOBASHI et al., 2021; LAVAGNA et al., 2021). Por outro lado, as modificações físicas consistem no uso de dispersantes atuando nos grupos π - π , CH- π , e NH- π , ou surfactantes, como dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). São viáveis para preservar a estrutura dos nanotubos e para o recobrimento por moléculas de baixo peso molecular (LAVAGNA et al., 2021; NORIZAN et al., 2020; ZHOU; FANG; RAMASAMY, 2019).

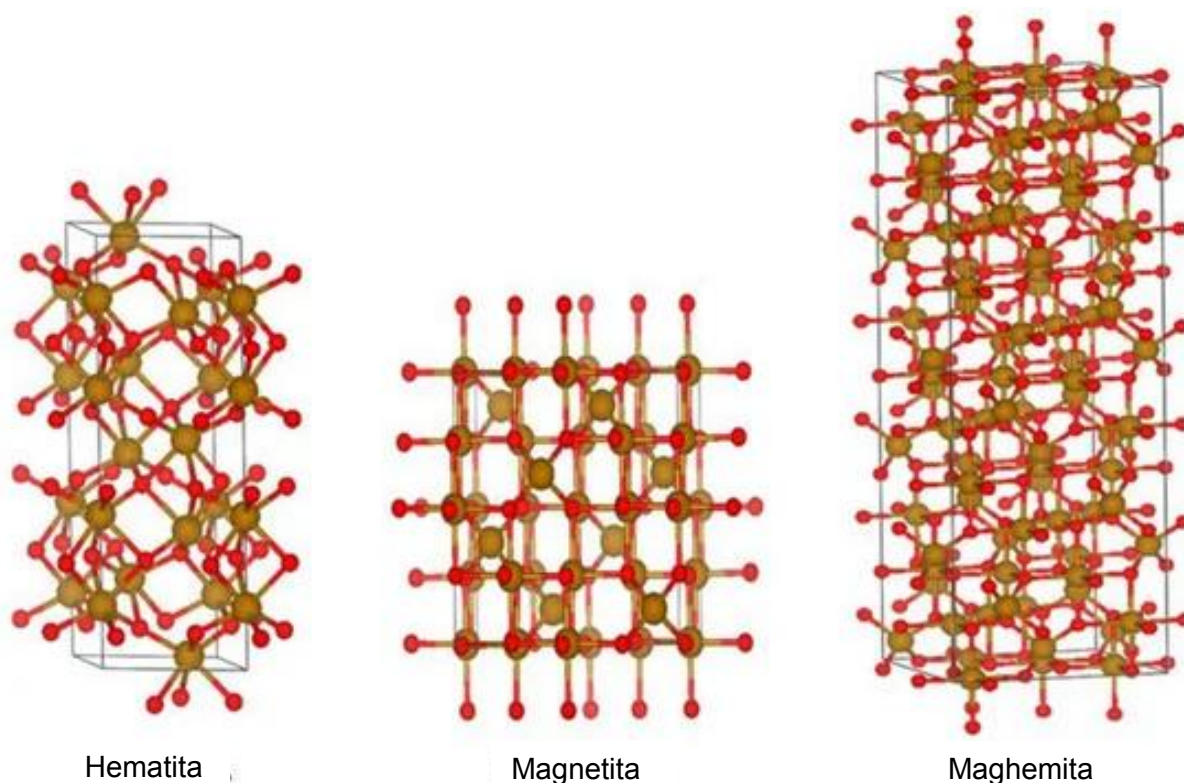
Devido a suas propriedades, como elevada área superficial, condutividade, estabilidade mecânica e térmica, e potencial de funcionalização, os nanotubos de carbono têm um papel importante na síntese de nanocompósitos poliméricos (NURAZZI et al., 2021) e incorporação de propriedades de acesso restrito (BARBOSA et al., 2015) visando melhorar a seletividade e desempenho do adsorvente.

Os polímeros suportados em MWCNT tendem a apresentar maior área superficial, estabilidade térmica e um maior número de sítios de ligação (CAPELARI et al., 2021; TARLEY; PILAR; KUBOTA, 2005). Um polímero a base de poli(vinilpiridina) foi sintetizado para Cd^{2+} sob a superfície de MWCNT modificados com viniltrimetoxissilano. O material foi usado para determinação de íons Cd^{2+} em amostras de água, cigarros, chocolate e Ginkgo biloba usando extração em fase

sólida (BASAGLIA et al., 2017). Outro estudo usou quitosana, HEMA e acrilamida como monômeros para aumentar a capacidade adsortiva de íons chumbo, além do MWCNT como substrato, demonstrando seu potencial (WANG et al., 2020). Também há outros relatos de trabalhos que usam MWCNT como substrato para polímeros na detecção de íons metálicos, como Pb^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} (ARDALANI; SHAMSIPUR; BESHARATI-SEIDANI, 2020; ROUSHANI et al., 2017; SEBASTIAN; MATHEW, 2018).

Um terceiro suporte amplamente aplicado na síntese de polímeros impressos é o óxido de ferro nas formas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), constituídos por planos cristalinos de ânions de oxigênio com cátions de ferro em sítios intersticiais octaédricos ou tetraédricos, conforme apresentado na Figura 2-5.

Figura 2-5 - Estruturas cristalinas das fases de óxido de ferro, hematita, magnetita e maghemita.



Fonte: Adaptado de (KUCHMA; KUBRIN; SOLDATOV, 2018)

A hematita é amplamente usada em pesquisas científicas, devido à estabilidade em condições ambientais e corrosivas, resistência das propriedades magnéticas em amplas temperaturas, bem como ao custo relativamente baixo. Sua estrutura cristalina é romboédrica, com os cátions Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos confinados por uma rede hexagonal de ânions O^{2-} . Por outro lado, a maghemita apresenta estrutura cúbica, na qual os cátions Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto os ânions O^{2-} distribuem-se em um arranjo cúbico. Ambas as formas são semicondutoras do tipo n, nas quais a banda de condução é constituída por orbitais d vazios, enquanto a banda de valência se refere aos orbitais 3d e 2p ocupados (CODURI et al., 2020; KARMAKAR et al., 2021; TADIC et al., 2021).

A estrutura da magnetita é do tipo espinélio cúbico inverso empacotada ao longo do plano [1,1,1], no qual os íons Fe^{2+} ocupam parte dos sítios octaédricos, os Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos e tetraédricos, enquanto os ânions O^{2-} são distribuídos em arranjo cúbico. Dessa forma, pode ser um semicondutor do tipo n ou p, sendo amplamente usado devido ao baixo custo e toxicidade, bem como facilidade de preparação. Assim como os demais óxidos de ferros, suas propriedades condutoras e magnéticas se devem aos orbitais 3d (GANAPATHE et al., 2020; NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022), permitindo sua separação usando um campo magnético externo, facilitando o processo e reduzindo etapas de centrifugação ou filtração. Entretanto, as partículas magnéticas tendem a formar agregados entre si (ÖZTÜRK ER et al., 2022), diminuindo o rendimento nas etapas de funcionalização e polimerização.

Neste contexto, Lee et. al. (2019) sintetizaram um IIP sobre magnetita para determinação de Co^{2+} em águas radioativas, observando um aumento notável na capacidade adsortiva e seletividade após a incorporação do IIP sobre as nanopartículas magnéticas (LEE; CHOI; CHOI, 2020). Outro estudo desenvolvido por Rais et. al. (2021) obteve um IIP para Cu^{2+} sobre magnetita usando cloreto de alila como monômero, também relatando melhora na performance do adsorvente com a incorporação do IIP sobre a magnetita. O adsorvente foi aplicado em amostras de água, descarte de baterias, leite infantil, entre outros alimentos (RAIS et al., 2021). Adicionalmente, Xie et. al. (2020) recobriram nanopartículas de Fe_3O_4 com sílica (SiO_2) e usaram como substrato na síntese de um IIP com duplo template

para determinação de Pb^{2+} e Cd^{2+} . O adsorvente apresentou capacidade adsortiva satisfatória e foi aplicado em amostras de solo e alimentos (XIE et al., 2020).

As partículas magnéticas também podem ser usadas como recobrimento de outros suportes visando aprimorar seu desempenho como substrato na síntese de polímeros impressos. Como exemplo, têm-se os trabalhos desenvolvidos por Islam et. al. Em 2021 obtiveram um IIP sobre GO magnetizado para Ni(II) usando a impressão sobre superfícies. O adsorvente apresentou seletividade satisfatória e potencial para ser aplicado em amostras de água e alimentos (ISLAM et al., 2021). Em 2022, desenvolveram um IIP sobre GO modificado com magnetita para determinação de Cu^{2+} (ISLAM; JAVED, 2022); em 2023 sintetizaram um IIP magnético sobre MWCNT para Cd^{2+} (ISLAM; RAIS, 2023).

Os materiais argilosos são substratos importantes devido a sua elevada capacidade de troca iônica e área superficial, podendo aprimorar o desempenho de polímeros impressos. Diante disso, Qin et. al. desenvolveram um IIP para Cu^{2+} usando montmorilonita como substrato, relatando o efeito sinérgico entre as folhas de montmorilonita e o IIP, bem como melhora da performance de troca catiônica (QIN et al., 2020). Outro estudo realizado por Zhou et. al. (2022) magnetizou nanopartículas de bentonita com Fe_3O_4 , usando-o como substrato na síntese de um IIP de elevada seletividade para Ni^{2+} (ZHOU et al., 2022a). Complementarmente, caulinita modificada com quitosana foi usada por Yu et. al. (2022) como suporte na síntese de IIP para íons urânio (YU et al., 2022).

As nanopartículas de sílica também são suportes notórios, devido aos grupos hidroxila em sua superfície, bem como aumento da estabilidade química, baixa toxicidade e biocompatibilidade. Mahmoud et. al. (2018) sintetizaram um IIP para Hg^{2+} e Cu^{2+} sobre nanopartículas de SiO_2 , obtendo um adsorvente com capacidade adsortiva e seletividade comparáveis, aplicado satisfatoriamente em amostras de água de torneira (MAHMOUD et al., 2018). Ainda, Li et. al. (2011) obtiveram um IIP a base de polietilenoimina para ânions cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) sobre SiO_2 com elevada seletividade e recuperação (LI; GAO; DU, 2011). Diversos autores usaram a sílica como recobrimento de outros substratos, especialmente Fe_3O_4 (LEE; CHOI; CHOI, 2020; WEI et al., 2020; XIE et al., 2020; YE et al., 2023).

Os MOF são materiais porosos e cristalinos, com área superficial, condutividade elétrica e capacidade adsortiva elevadas, tornando-se suportes atraentes para IIP. YU et. al. (2023) desenvolveram um IIP sobre o MOF zircônio 1,4-dicarboxibenzeno (UIO-66) para determinação de Co-60, aplicando o adsorvente em água radioativa simulada. Os autores relatam uma capacidade adsortiva e seletividade notáveis frente aos íons competitivos. Yuan et. al. (2018) também sintetizaram um IIP sobre o MOF UiO-66 para íons Co (YUAN et al., 2018). Adicionalmente, outro estudo realizado por Ma et. al. (2021) sintetizou um IIP para Cl^- sobre o MOF UiO-66, aplicado no desenvolvimento de um eletrodo para análise de Cl^- em água residuais (MA et al., 2021).

Suportes metálicos, como ouro, prata e platina, podem ser atrativos no desenvolvimento de sensores poliméricos devido a excelente condutividade elétrica. Entretanto, tendem a aglomerar-se e são pouco resistentes às condições ácidas. Um estudo desenvolvido por Gong et. al. (2023) usou nanopartículas de ouro como suporte para a síntese de um IIP para cobre a base de quitosana tiolada (GONG et al., 2023).

Algumas partículas poliméricas, como quitosana e celulose também são suportes importantes, devido a sua elevada área superficial, morfologia, estabilidade química e biocompatibilidade. Como o trabalho desenvolvido por Elsayed et. al. (2021), no qual a quitosana foi o substrato na síntese de um IIP para íons urânio (ELSAYED; ALATAWI; MONIER, 2021).

Carbon *dots* são nanopartículas com diâmetro de até 10 nm. Sua estrutura interna carbonácea contendo grupos funcionais em sua superfície os tornam interessantes como substratos poliméricos, aumentando a área superficial e disponibilidade dos sítios dos IIP (FAN et al., 2023). Neste sentido, Bai et. al. (2023) sintetizaram dois IIPs para Cu^{2+} usando ácido metacrílico como monômero, obtendo partículas com tamanho médio de 5 nm uma capacidade adsortiva e seletividade comparáveis (BAI et al., 2023).

Como demonstrado pelos estudos citados, o uso de suportes para a síntese de IIPs permite o preparo de adsorventes multifuncionais, incorporando algumas propriedades do suporte e aprimorando o desempenho do adsorvente, tornando-o cada vez mais atrativo e viável. O aumento da resistência térmica, mecânica e área

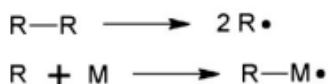
superficial, bem como os grupos funcionais, propriedades magnéticas e a forma nanoestruturada são alguns dos atributos que os tornam um campo rico para ser explorado.

2.3 Polimerização Radicalar Livre

A produção de materiais poliméricos é efetuada principalmente por meio da FRP (POONIA et al., 2022). Conduzida sob condições brandas, como temperatura ambiente e pressão atmosférica, seu mecanismo consiste em três etapas: (1) iniciação – formação dos radicais livres a partir do iniciador radicalar, atacando a ligação dupla do monômero, (2) propagação – etapa principal, na qual há o crescimento da cadeia devido à adição de monômeros ao oligômero, e (3) terminação – ocorre por recombinação de dois macro radicais ou desproporcionamento, formando ligações C=O e C-H, como ilustrado na Figura 2-6 (WLOCH; DATTA, 2019).

Figura 2-6 - Mecanismo geral das reações na FRP.

Etapa 1. INICIAÇÃO

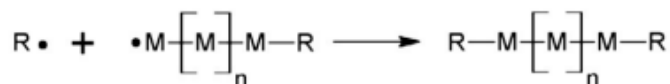


Etapa 2. PROPAGAÇÃO

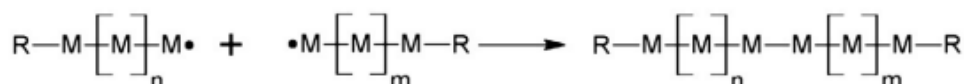


Etapa 3. TERMINAÇÃO

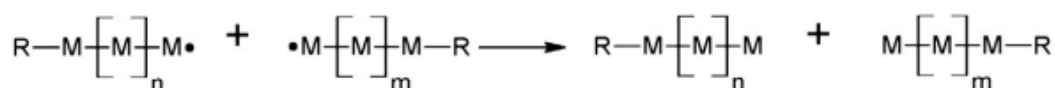
Acoplamento do iniciador radicalar e macro radical



Acoplamento de dois macro radicais



Terminação por desproporcionamento



Fonte: Adaptado de (WLOCH; DATTA, 2019).

Esta técnica é eficiente para a produção de homopolímeros em larga escala, porém não permite o controle do tamanho, morfologia e número de macromoléculas em crescimento. A cadeia formada na FRP reflete as condições momentâneas, apresentando características diferentes em cada etapa da polimerização. Por conseguinte, a produção de co-polímeros definidos é inviável, uma vez que a incorporação dos monômeros depende das condições instantâneas e da reatividade relativa (FLORENZANO, 2008; PAN et al., 2016). A elevada reatividade de propagação dos radicais favorece a terminação reversível e a transferência de cadeia, impedindo o controle sobre a morfologia e propriedades do polímero final. Entretanto, há uma ampla variedade de monômeros disponíveis e flexibilidade quanto à pureza dos reagentes na FPR, atribuindo-a um papel crucial na história dos polímeros impressos (MONTAGNA; HAUPT; GONZATO, 2020).

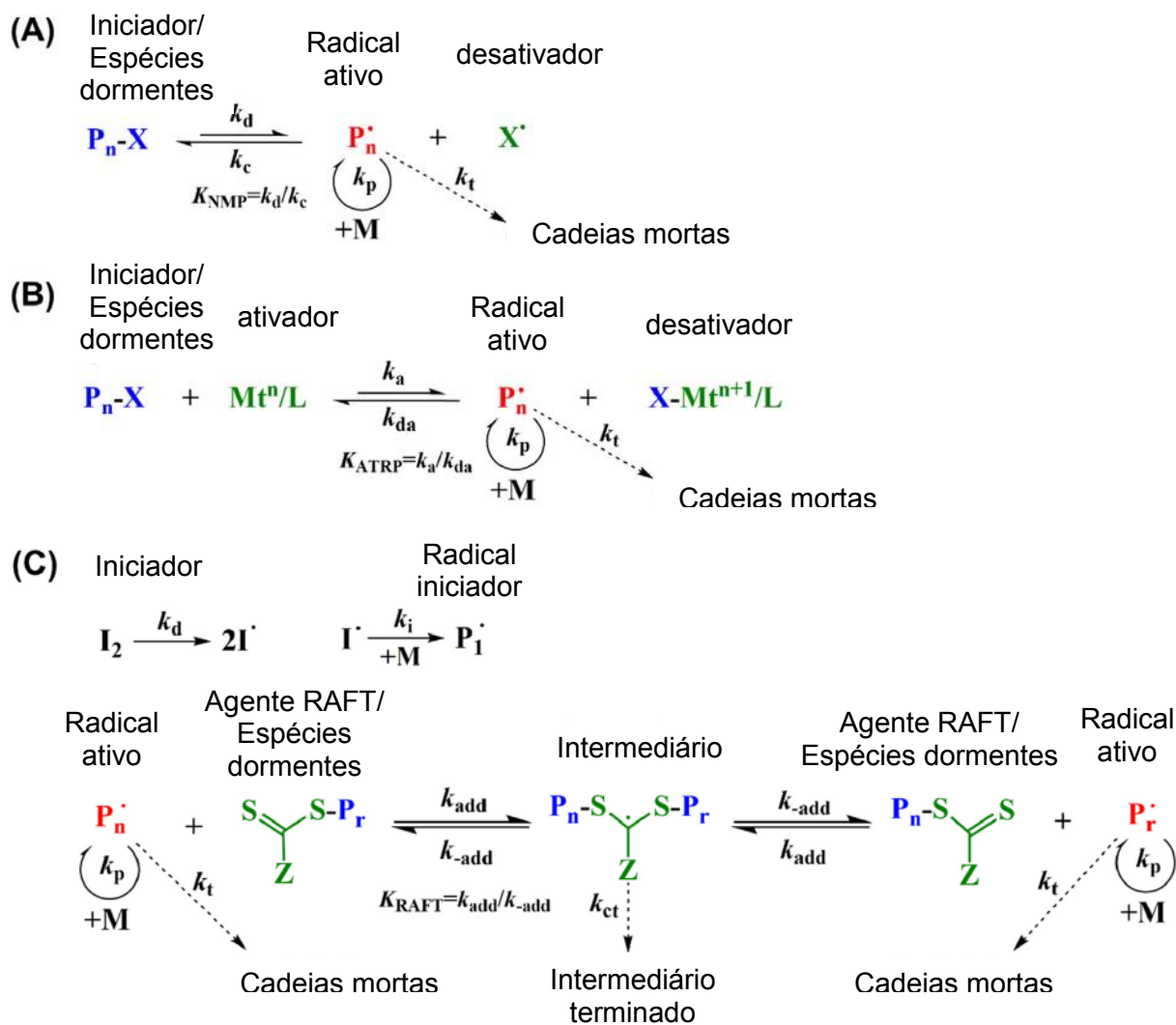
2.4 Polimerização Radicalar Controlada

Diante das limitações apresentadas pela FRP, o surgimento de modalidades de polimerização radicalar controlada (CRP, do inglês *Controlled Radical Polymerization*) vem para suprir tais deficiências, sendo capaz de prever o peso molecular médio e a morfologia. O mecanismo CRP é alcançado mediante um equilíbrio dinâmico entre espécies dormentes e radicais em crescimento, promovendo iniciação rápida, longo tempo de vida das cadeias em crescimento e baixa fração de cadeias terminadas (FLORENZANO, 2008; PAN et al., 2016). Pode ser realizada por polimerização mediada por nitróxido (NMP), polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP), transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível (RAFT) e polimerização *iniferter* (WLOCH; DATTA, 2019; ZHOU et al., 2022b). A CRP também é conhecida como um processo de *grafting from*. Os mecanismos são apresentados nas Figuras 2-7 e 2-8.

Na polimerização NMP, a dissociação homolítica da ligação C-ON presente em alcóxiaminas produz um radical ativo e um radical nitróxido estável a temperaturas elevadas. As espécies ativas podem reagir com os monômeros vinílicos, formando cadeias poliméricas, ou, se recombinar com radicais nitróxido, formando alcóxiaminas dormentes. A terminação entre dois radicais em propagação

leva a acumulação de radicais nitróxido, favorecendo a reação reversa. Dessa forma, a terminação bimolecular é suprimida pela baixa concentração de radicais em propagação. Não requer um catalisador adicional, nem um agente de transferência de cadeia (CTA), apenas o iniciador é suficiente para ativar o controle da reação. Entretanto, necessita de elevadas temperaturas durante o processo e sua eficácia é altamente dependente da estrutura da alcoxiamina (CORRIGAN et al., 2020; WLOCH; DATTA, 2019; ZHOU et al., 2022b). Há apenas um trabalho usando NMP para a síntese de um polímero impresso na literatura (BOONPANGRAK et al., 2006).

Figura 2-7 – Ilustração dos mecanismos de síntese controlada (a) NMP, (b) ATRP e (c) RAFT.



Fonte: Adaptado de (ZHOU et al., 2022b).

A polimerização por ATRP é a mais habitual na síntese de polímeros com estrutura controlada. Pauta-se no uso de compostos de coordenação de metais de transição com baixo estado de oxidação como catalisadores, dentre eles, compostos de Co, Cu, Fe, Ru, Ni e Os. A ativação-desativação da cadeia ocorre por meio de reações redox entre os haletos de alquila (RX) e o complexo, possibilitando um amplo controle sobre o crescimento e uniformidade da cadeia. Há um equilíbrio rápido entre as moléculas dormentes (RX) e as ativas (radicais). Usualmente é preciso de uma carga alta do complexo no estado de oxidação mais baixo (ativadores). Uma desvantagem é o número limitado de monômeros que pode ser usado neste método (CORRIGAN et al., 2020; LORANDI; FANTIN; MATYJASZEWSKI, 2022; WLOCH; DATTA, 2019; ZHOU et al., 2022b). Além disso, há diversos trabalhos para MIP e IIP (CUI et al., 2023; RAMAKERS et al., 2019; ZHOU et al., 2022a)

O sistema RAFT consiste em um iniciador, monômero, o solvente porogênico e um CTA. Os ditiocompostos são excelentes agentes de transferência, cessando a polimerização e consumindo a fonte de radicais. A transferência degenerativa da cadeia ocorre por meio do CTA, promovendo o controle da cadeia formada. Os monômeros usados na FRP normalmente são viáveis para as estratégias de síntese de suspensão, emulsão e precipitação. Adicionalmente, é amplamente usada na polimerização por impressão em superfícies de MIP (WLOCH; DATTA, 2019).

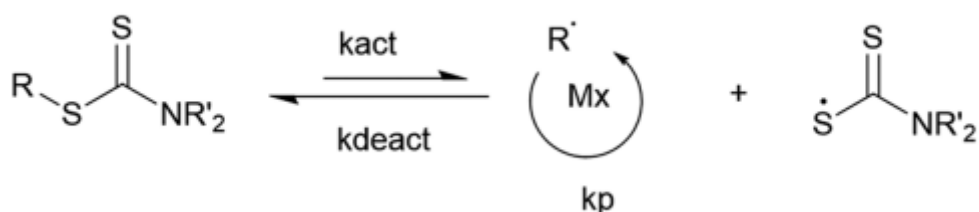
Para iniciar a reação e manter o equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas, é preciso adicionar uma quantidade considerável de iniciador radicalar. Conforme exibido na Figura 2-7(c), após a ativação do radical, ele é adicionado ao agente RAFT, formando espécies intermediárias. Em seguida, há a fragmentação da cadeia, retornando à propagação radicalar, na qual o grupo tiocarboníltio não é perdido e o número de cadeias dormentes é o mesmo ao longo do processo (ZHOU et al., 2022b). Adicionalmente, a síntese controlada RAFT é amplamente aplicada aos polímeros em geral, bem como aos polímeros impressos (HU et al., 2021; PIRYAEI; ABOLGHASEMI; JODATVAND, 2023; SHAO et al., 2023).

Dentre os tipos citados acima, polimerização controlada RAFT é a mais utilizada devido a maior robustez, necessidade de temperaturas mais baixas que

NMP, e inerente presença de metais ou co-iniciadores utilizados na ATRP (PAN et al, 2016; Florenzano, 2006).

A síntese controlada do tipo *iniferter* surgiu com estudos sobre o comportamento de sulfetos orgânicos, usados como fonte de radical na polimerização vinílica (OTSU, 2000). Um agente *iniferter* atua na iniciação, transferência e terminação da polimerização, bem como retardatário da reação. Monômeros contendo grupos tio éster ou tio éter são bons agentes *iniferter*, tais como: benzil N,N-ditiocarbamato, ácido 4-ciano [(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanóico, N,N dietilaminoditiocarbamoilpropil-(trimetoxi)silano. A primeira etapa envolve a dissociação do agente *iniferter* em um radical alquila, ativo para iniciação, e outro radical ditiocarbamato, ativo para terminação, conforme exibido na Figura 2-8. Em seguida, a cadeia polimérica cresce a partir do radical ativo e é encapsulada reversivelmente na etapa de terminação (ELUGOKE et al., 2021; PAN et al., 2016; WLOCH; DATTA, 2019).

Figura 2-8 - Ilustração do mecanismo de reação envolvido na síntese iniferter.



Fonte (PARULI et al., 2021)

Usualmente a etapa de iniciação ocorre mediante estímulo externo da luz UV sobre a ligação C-S do agente, pois, o aquecimento prejudica o controle do crescimento da cadeia devido à terminação bimolecular considerável (SUWIER et al., 2002). Portanto, uma grande vantagem desta técnica é a possibilidade de conduzir a polimerização em condições brandas de temperatura, possibilitando o uso de compostos termicamente sensíveis, como, fármacos, enzimas, peptídeos ou proteínas. Além disso, a taxa de iniciação e polimerização pode ser controlada pelo ajuste da intensidade da irradiação ou concentração dos compostos fotossensíveis. Tal controle tempo-espacial é ideal para a manipulação de superfícies, pois a taxa

de graftização é proporcional ao tempo de irradiação. Assim, os substratos poliméricos se tornam prontamente disponíveis após uma modificação da superfície com dietilditiocarbamato (PAN et al., 2016).

Desde o surgimento da síntese *iniferter*, diversos substratos têm sido usados para polímeros impressos, tais como: sílica modificada (BARAHONA et al., 2010; GUTIÉRREZ-CLIMENTE et al., 2016; SELLERGREN; RÜCKERT; HALL, 2002), compostos carbonáceos (LEE; S. KIM, 2009; LIU et al., 2014; PATHAK; KUMAR; PRASAD, 2019; PRETE et al., 2019)(Liu, 2014), lamina de vidro (BOKELOH et al., 2022) e argila (MSAAD I et al., 2019). Adicionalmente, trabalhos acoplando a síntese *iniferter* à precipitação também tem sido desenvolvidos (LI et al., 2010; SONG et al., 2022)

2.5 Materiais De Acesso Restrito

O uso de adsorventes para pré-concentração de matrizes complexas, como sangue, leite e urina, é dificultado devido à presença de alguns componentes, como carboidratos, proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos. Tais macromoléculas são adsorvidas pela superfície, recobrando os sítios de ligação e tornando a capacidade adsortiva e seletividade insatisfatórias. Além disso, as amostras biológicas podem prejudicar o uso dos equipamentos, como AAS e cromatógrafos usados na detecção devido ao entupimento da coluna. Assim, etapas adicionais precisam ser realizadas no preparo da amostra (DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019; ZHOU et al., 2022b).

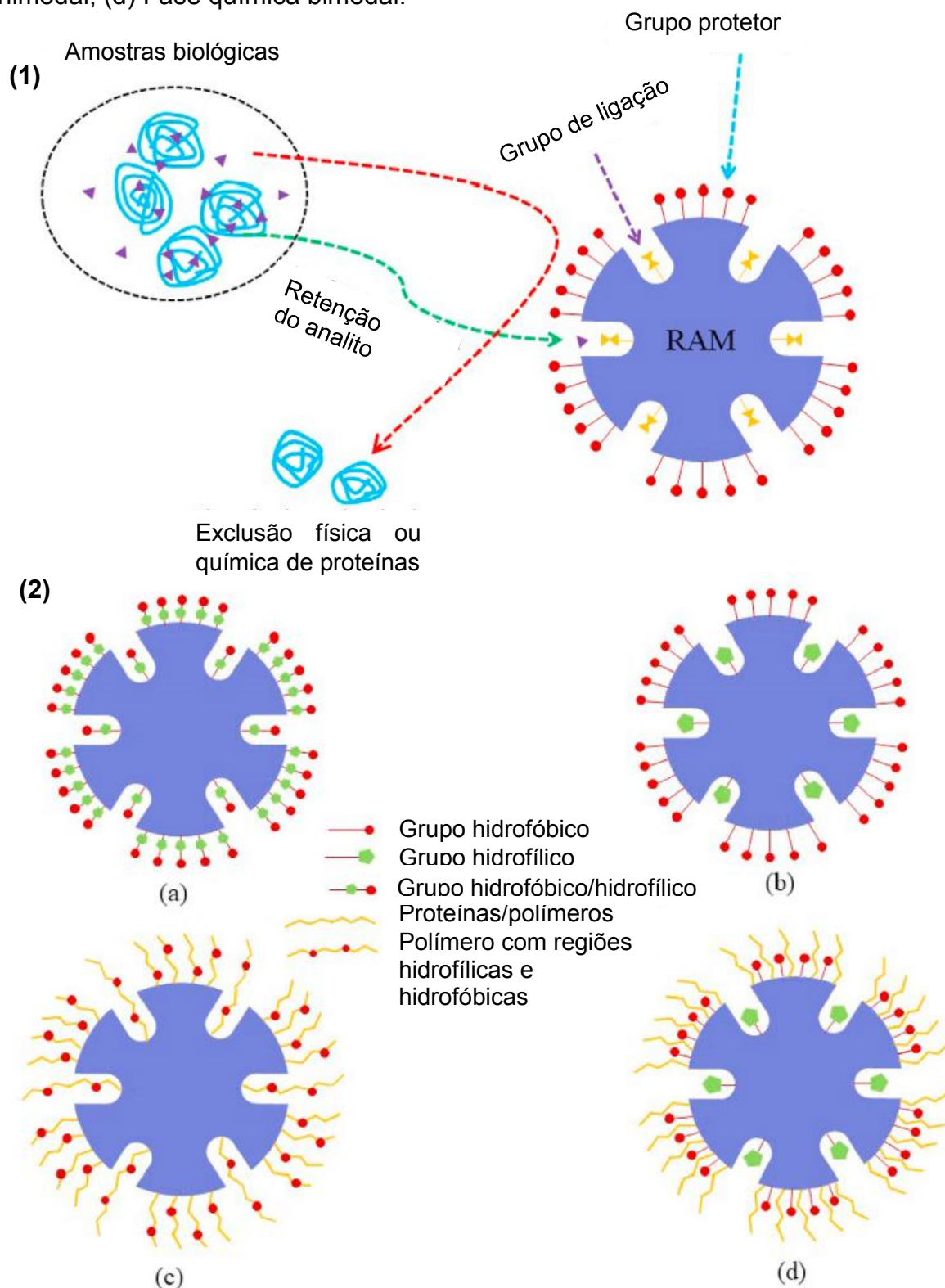
Neste cenário, os meios de acesso restrito (RAM) foram propostos por Desilets e colaboradores (1991) para descrever um grupo de fases que permite injeção direta de amostras biológicas em colunas cromatográficas. Estes materiais podem excluir macromoléculas e adsorver as moléculas pequenas por meio de interações hidrofílicas e mecanismos de exclusão por tamanho em sua superfície (DESILETS; ROUNDS; REGNIER, 1991). Alguns anos depois, Haginaka e colaboradores (1999) sintetizaram o primeiro RAMIP, um MIP com uma capacidade de excluir macromoléculas (HAGINAKA et al., 1999). Posteriormente, os IIP também foram modificados para obter IIP-RAM para cobre (CUI et al., 2013; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018) e cádmio (DE OLIVEIRA et al., 2019c).

Historicamente, os RAM foram classificados de acordo com o mecanismo de exclusão das macromoléculas e a composição da superfície. De maneira geral, existem dois mecanismos repulsivos para RAM: uma barreira química criada por uma camada hidrofílica, e uma barreira de difusão física relacionada ao tamanho do poro para prevenir adsorção das macromoléculas (CASSIANO et al., 2006; DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019). O primeiro exclui macromoléculas por evitar a adsorção de grupos funcionais hidrofóbicos, tornando-se efetivo para moléculas de baixa polaridade. Por outro lado, o segundo permite moléculas pequenas adentrarem no poro, enquanto moléculas maiores não se enquadram ao tamanho desse. Em relação ao tipo de ligação na superfície, conceitua-se um RAM unimodal o adsorvente contendo grupos funcionais iguais interna e externamente ao poro, do contrário, o material é considerado bimodal. As diferentes classificações são apresentadas na Figura 2-9 (DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019; DE FARIA et al., 2017a; MENDES; ROSA; DE FIGUEIREDO, 2021).

Em relação aos mecanismos de exclusão presentes nos RAMIP, Faria e colaboradores os classificaram de acordo com o recobrimento da superfície: co-monômero hidrofílico, co-monômero hidrofílico após modificação (abertura do anel), co-monômero hidrofílico associado à BSA e co-monômeros que se tornam hidrofílicos associados à BSA (DE FARIA et al., 2017a).

A adição do co-monômero hidrofílico ocorre no meio reacional, normalmente após a etapa de pré-polimerização. Neste caso, há a formação de uma região densa de grupos hidroxila na superfície do polímero, evitando a acumulação das macromoléculas devido a barreira de difusão química. Uma vez que as proteínas usualmente são adsorvidas em superfícies hidrofóbicas, elas são eliminadas e os sítios de ligação permanecem disponíveis para o analito. Adicionalmente, a formação da camada externa pode ser influenciada pelo comprimento do co-monômero (DE OLIVEIRA et al., 2019a; MENDES; ROSA; DE FIGUEIREDO, 2021).

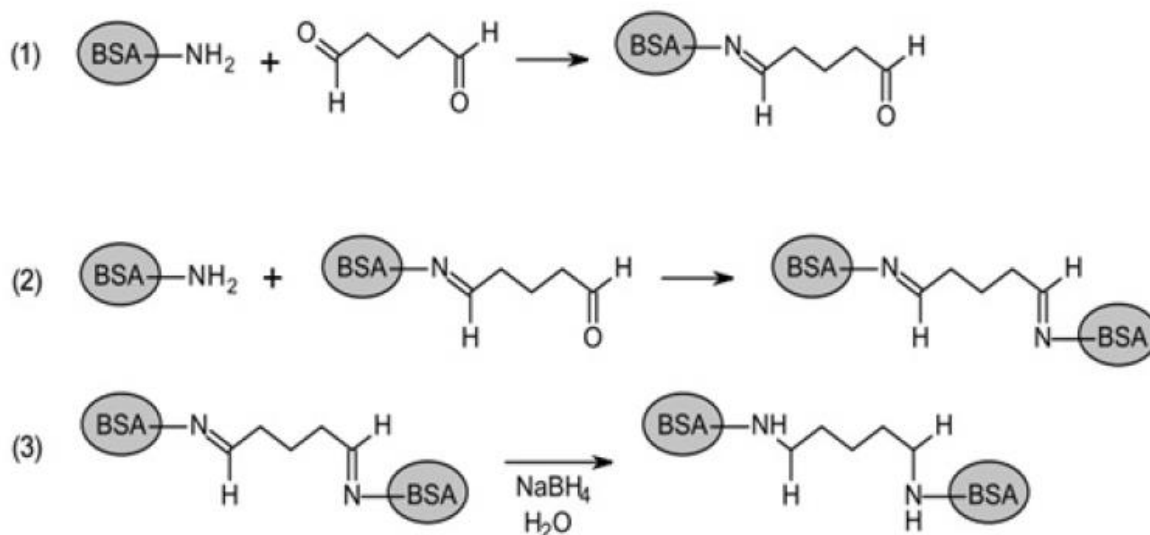
Figura 2-9 – (1) Ilustração do mecanismo de exclusão nos RAM; (2) Ilustração dos tipos de RAM: (a) Fase física unimodal, (b) Fase física bimodal, (c) Fase química unimodal, (d) Fase química bimodal.



Fonte: Adaptado de Wang, 2022

O primeiro RAMIP recoberto com BSA foi desenvolvido por Figueiredo e colaboradores (2013). A incorporação da BSA ou caseína (CAS) em um RAMIP é realizada após as etapas de polimerização e lavagem, conforme apresentado na Figura 2-10. O recobrimento ocorre por meio dos grupamentos amino da proteína, reticulados e convertidos a imino com glutaraldeído. Em seguida, são reduzidos a amino usando borohidreto de sódio para aumentar a estabilidade. Uma vez que a camada de BSA não forma ligações com a superfície do polímero, mas uma cápsula ao seu redor, atuando como uma barreira física, o contato direto das macromoléculas da amostra com a superfície do RAMIP é evitado. Adicionalmente, o pH de trabalho deve estar acima ou abaixo do ponto isoelétrico da BSA (pH 4,7-5,6), mantendo as proteínas da matriz e da superfície com a mesma carga. Neste caso, a repulsão eletrostática prevalece, evitando sua interconexão (DUTRA et al., 2020; FLOREZ; DUTRA; BORGES, 2019; MENDES; ROSA; DE FIGUEIREDO, 2021).

Figura 2-10 – Etapas do recobrimento com BSA: (1) Interação entre o glutaraldeído e a molécula de BSA, (2) efeito do glutaraldeído sobre a BSA com formação da camada reticulada e (3) Adição do NaBH_4 para reduzir os grupos imino.



Fonte: (MENDES; ROSA; DE FIGUEIREDO, 2021)

Outras estratégias para obtenção de RAM, como o recobrimento de MWCNT com BSA (BARBOSA et al., 2015, 2016; DO LAGO et al., 2020), polímeros sintetizados sobre sílica (DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019) e RAMIP recobertos com BSA na ausência de co-monômero hidrofílico (DE OLIVEIRA et al., 2019b) foram propostas. Todas se mostraram viáveis no preparo de matrizes biológicas com médias de exclusão de 89,6 % (53-100) para co-monômero hidrofílico, 94,75 % (87-99) para recobrimento com BSA e 99,48 % (98-100) para a junção das duas (MENDES; ROSA; DE FIGUEIREDO, 2021). Embora a exclusão das macromoléculas tenha sido eficiente e atrativa, estudos relatam a perda de seletividade dos materiais impressos após a modificação com um co-monômero hidrofílico e recobrimento com BSA (DE OLIVEIRA et al., 2019c; MENDES et al., 2020; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018).

Estendendo-se aos íons metálicos, destaca-se a carência de estudos aplicando RAM, especialmente aliados ao conceito de impressão química. Dentre os poucos estudos, são reportados na literatura MWCNT recobertos com BSA para determinação de íons Pb^{2+} (BARBOSA et al., 2015, 2016; DO LAGO et al., 2020) e Cd^{2+} (BARBOSA et al., 2015, 2016; DO LAGO et al., 2020), e IIP recobertos com HEMA e BSA para Cu^{2+} (SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018) e Cd^{2+} (DE OLIVEIRA et al., 2019c; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018). Apesar da satisfatória exclusão de proteína relatada pelos autores, a seletividade do adsorvente foi afetada ou inexistente. Similarmente aos RAMIP, trabalhos do nosso grupo de pesquisa relatam uma diminuição notável nos coeficientes de seletividade do IIP após a modificação com o co-monômero HEMA e recobrimento com BSA (DE OLIVEIRA et al., 2019c; MENDES et al., 2020; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018). Em virtude da perda de seletividade, é de suma importância avaliar o comportamento RAM de polímeros impressos na ausência de monômeros hidrofílicos ou uso da BSA ancorada, visando aprimorar o desempenho do adsorvente, lacuna abordada e preenchida pelo trabalho desenvolvido nesta tese.

Finalmente, o uso de RAM restrito é vantajoso para o preparo de amostras, devido a sua habilidade de capturar os analitos e excluir as macromoléculas, evitando processos complexos de pré-tratamento e diminuindo o erro da análise (DO LAGO et al., 2020). Neste sentido, têm sido amplamente aplicados na extração e

análise de moléculas pequenas em plasma e soro (ABRÃO; FIGUEIREDO, 2019; DE FARIA et al., 2017b; DUTRA et al., 2020; ULLAH et al., 2016), urina (DE OLIVEIRA et al., 2019b), águas naturais (DE OLIVEIRA et al., 2019c), leite (DO LAGO et al., 2020; GHOLAMI et al., 2019; OLIVEIRA; SEGATELLI; TARLEY, 2016), fase estacionária em cromatografia (YANG et al., 2013), no campo alimentício, pesticidas em frutas e vegetais (CAI et al., 2021; WANG et al., 2022a) e sensores (LIU et al., 2020; WANG et al., 2022a).

2.6 Extração Em Fase Sólida

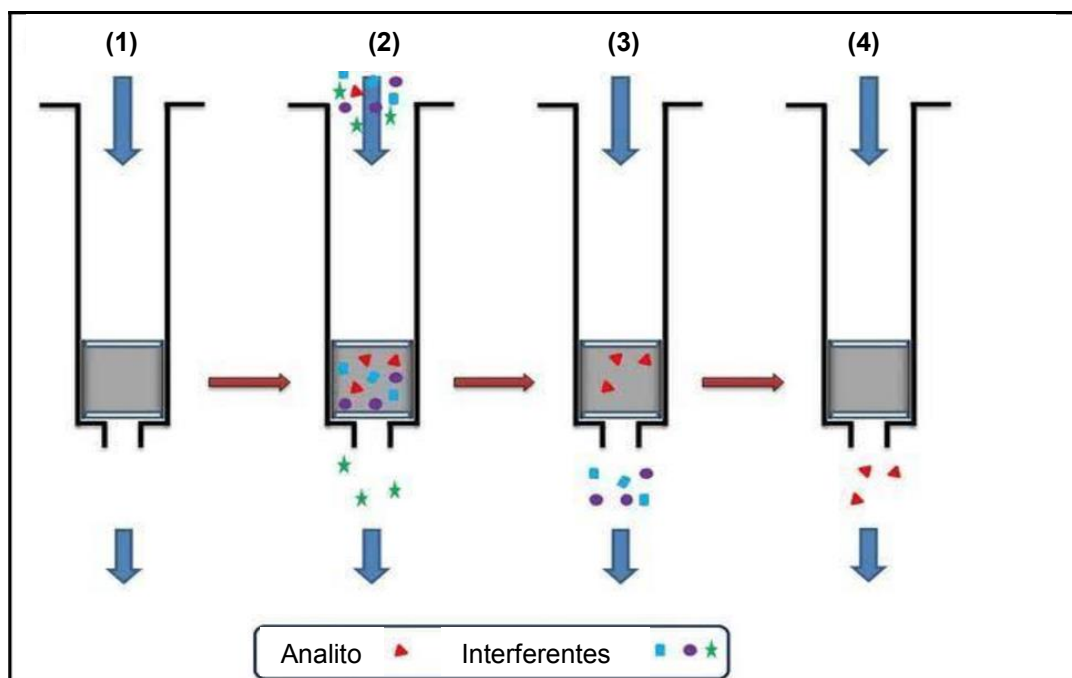
A complexidade de algumas matrizes biológicas, alimentícias e ambientais, e a baixa concentração dos analitos torna necessária a etapa de pré-concentração para detecção. Dentre as técnicas comumente usadas, a extração em fase sólida (SPE) se destaca pelo elevado fator de pré-concentração (FPC), simplicidade, rapidez, baixo consumo de solventes orgânicos e baixo custo de preparação, quando comparada à outras técnicas de pré-concentração, como a extração líquido-líquido. Essa técnica consiste na utilização de uma fase sólida como adsorvente para extração do analito e posterior eluição, podendo ser off-line ou online. Adicionalmente, há uma ampla variedade de adsorventes comerciais e na literatura, tais como magnetita, resinas de troca iônica, grafeno, argilas e polímeros naturais (DUGHERI et al., 2021; JON; MENG; LI, 2019; KAKAVANDI et al., 2017).

A SPE é executada em quatro etapas: (1) condicionamento do adsorvente; (2) percolação da amostra; (3) eluição de interferências e (4) eluição da amostra, como exibido na Figura 2-11. A etapa (1) consiste na passagem de um solvente pelo adsorvente visando a melhor disponibilização dos grupos funcionais, bem como remover possíveis impurezas. Em (2) o analito é retido no adsorvente, seguida da remoção dos possíveis interferentes da matriz (3). Finalmente, o analito é eluído (4) usando o menor volume possível de solvente, selecionado de acordo com sua polaridade (ALKARAWI, 2017; NANICUACUA, 2022).

A eficiência do procedimento, a qualidade dos resultados em termos de seletividade e a capacidade de ligação são fortemente influenciadas pelos sítios de interação envolvidos e a natureza do adsorvente (JON; MENG; LI, 2019). A retenção

do analito ocorre por meio de interações de Van der Waals, interações íon-dipolo, ligações de hidrogênio ou troca iônica (NANICUACUA, 2022). Adicionalmente, a cinética de sorção, área superficial, capacidade adsortiva, estabilidade química, seletividade, resistência à passagem de fluido e possibilidade de entumescimento no solvente são fatores de suma importância para o desempenho do adsorvente (KAKAVANDI et al., 2017). Uma vez que a escolha do material utilizado constituiu uma etapa fundamental, adsorventes avançados têm sido propostos visando aprimorar seu desempenho em SPE (JON; MENG; LI, 2019; PLOTKA-WASYLKA et al., 2016).

Figura 2-11 – Ilustração das etapas do procedimento de SPE. (1) condicionamento do adsorvente; (2) percolação da amostra; (3) eluição de interferências e (4) eluição da amostra.



Fonte: Adaptado de (ALKARAWI, 2017)

Dentre os materiais propostos como adsorventes, têm-se: membranas de filtração funcionalizadas com PAN (SOYLAK et al., 2010), nanopartículas de γ -alumina (EZODDIN et al., 2010), sílica funcionalizada (ZAREZADE et al., 2017), materiais carbonáceos, como grafeno, fulereno, os MWCNT (AZZOUZ et al., 2018; HERRERO-LATORRE et al., 2018; WEN et al., 2014) e os polímeros impressos

(BARCIELA-ALONSO et al., 2014; BASAGLIA et al., 2017; KAKAVANDI et al., 2017; MISHRA; VERMA, 2017; SHIRAZIFARD et al., 2016).

Outra consideração de suma relevância para a eficiência da SPE é o modo pelo qual é realizada. Os procedimentos mais comuns são cartuchos, discos, ponta de pipeta, mini coluna, em seringa e o modo dispersivo. O formato em cartucho é o mais usado, normalmente dentro de uma seringa contendo dois frits de polietileno ou teflon com poro de 20 µm e um adsorvente entre eles (Figura 2-12(a)). O segundo formato é a extração em disco (Figura 2-12(b)), com a vantagem proporcionar vazões mais elevadas de passagem da amostra, em comparação aos cartuchos (BUSZEWSKI; SZULTKA, 2012).

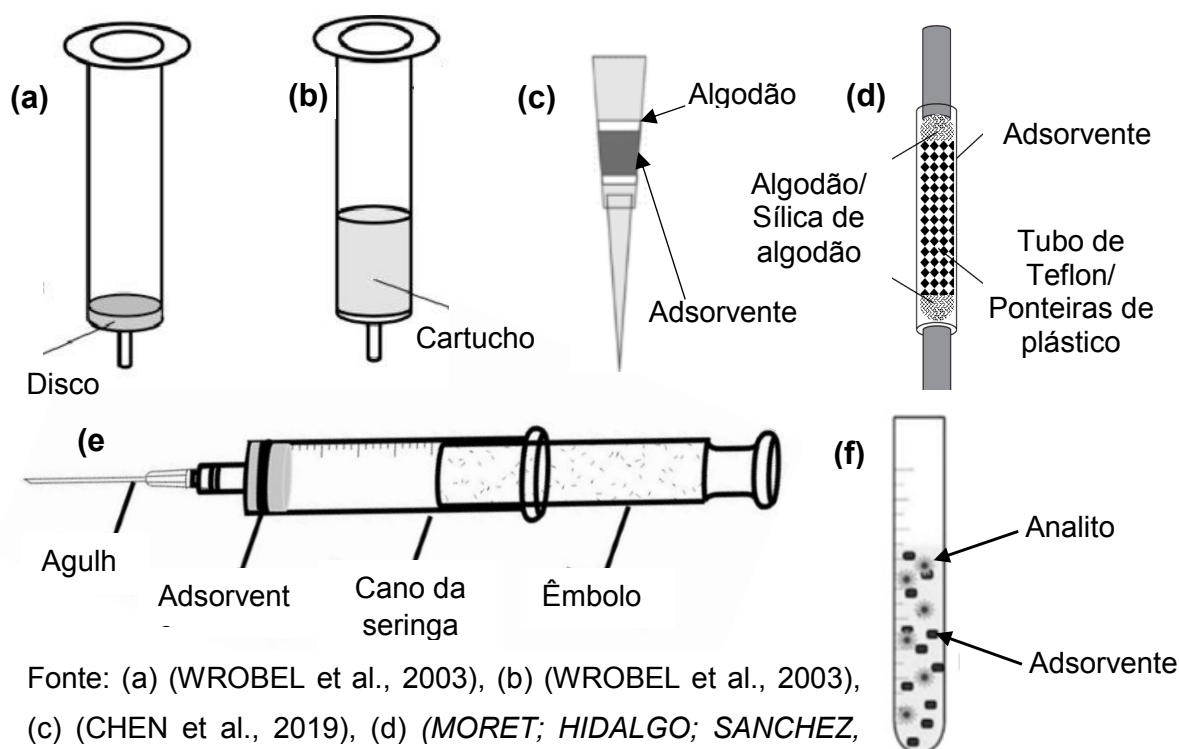
O formato ponta de pipeta descartável (do inglês *disposable pipette tip extraction*, DPX) (Figura 2-12(c)) é uma miniaturização das técnicas em cartucho, na qual o material adsorvente é disperso em ponteiros de pipetas. Os analitos são extraídos por aspiração e dessorção repetitivas da amostra com auxílio de pipetadores multicanais. Este formato é vantajoso devido à simplicidade, baixo volume de solventes para amostra e eluição, possibilidade de trabalhar com amostras simultaneamente e elevada recuperação (DE OLIVEIRA et al., 2019c; FARAJI; YAMINI; GHOLAMI, 2019; FAROOQ et al., 2018).

O uso de mini colunas para SPE (Figura 2-12(d)) consiste no empacotamento do adsorvente entre duas partes de tecido de algodão dentro de ponteiros de plástico ou tubos de teflon. Este formato pode ser acoplado ao sistema de detecção online, diminuindo o tempo de análise e massa do adsorvente, aumentando a viabilidade do procedimento (CAJAMARCA SUQUILA et al., 2023; DE OLIVEIRA et al., 2019c; LEHOTAY; HAN; SAPOZHNIKOVA, 2016).

A extração em fase sólida em seringa (IS-SPE), exibida na Figura 2-12(e), é uma forma de SPE na qual o adsorvente é empacotado na seringa usando duas porções de algodão, na parte externa da agulha ou no interior. O solvente de lavagem, solução contendo o analito e eluente passam pelo adsorvente por um processo simples de puxar-empurrar o êmbolo (SHIRANI et al., 2020). A simplicidade da instrumentação necessária e a extração com elevada eficiência proporcionada pelo uso de seringas são vantagens desta técnica (POURSHAMSI; AMRI; ABNIKI, 2021).

O modo dispersivo ou em batelada, apresentado na Figura 2-12(f), foi introduzido visando a maior eficiência na pré-concentração dos analitos. Consiste no contato da amostra líquida com a fase extratora até atingir um equilíbrio, seguida da separação por filtração ou decantação. Este formato foi extensivamente usado para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de amostras ambientais (DUGHERI et al., 2021). Em comparação à SPE tradicional, a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE) é vantajosa em relação à simplicidade e menor consumo de solventes (KAKAVANDI et al., 2017). Inclui quatro etapas: dispersão do adsorvente na solução, extração por adsorção, separação do adsorvente e eluição do analito. Diante das etapas envolvidas, destaca-se a importância do tipo de adsorvente e da técnica de dispersão para a eficiência da d-SPE (NAKHAEI et al., 2019).

Figura 2-12 – Ilustração dos formatos de SPE (a) em disco (WROBEL et al., 2003), (b) em cartucho, (c) DPX, (d) em mini coluna, (e) em seringa e (f) dispersiva.

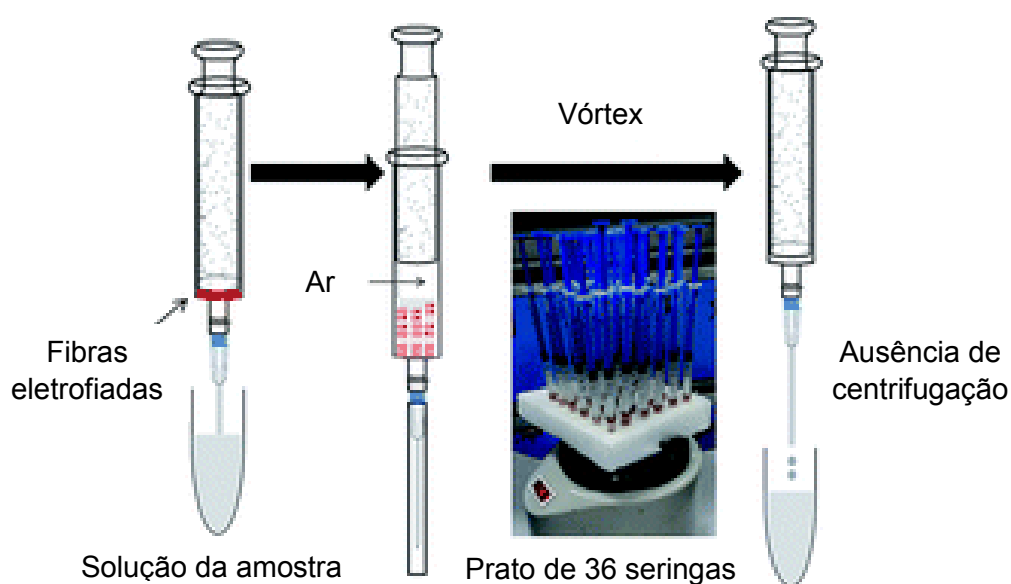


Fonte: (a) (WROBEL et al., 2003), (b) (WROBEL et al., 2003), (c) (CHEN et al., 2019), (d) (MORET; HIDALGO; SANCHEZ, 2012), (e) (POURSHAMSI; AMRI; ABNIKI, 2021) e (f) (KHEZELI; DANESHFAR, 2017).

O procedimento de SPE dispersiva em seringa (ISd-SPE) foi proposta por Zhu et al. (ZHU et al., 2014) visando evitar a centrifugação e uma etapa subsequente de separação, diminuindo o tempo na análise e simplificando o processo. Fibras de

sílica eletrofiadas empacotadas com tecido de algodão na ponta de uma seringa e um prato de 36 seringas adaptado para vórtex foram dispersas e a solução foi expelida usando o êmbolo, conforme apresentado na Figura 2-13. O adsorvente foi usado na determinação de citotoxinas em amostras de *O. sativa*, sendo o curto tempo de extração (1 min) e a facilidade de operação (ausência de centrifugação) grandes vantagens do método desenvolvido.

Figura 2-13 – Ilustração do Procedimento de ISd-SPE realizado por Zhu et. al. (2014) (adaptado).

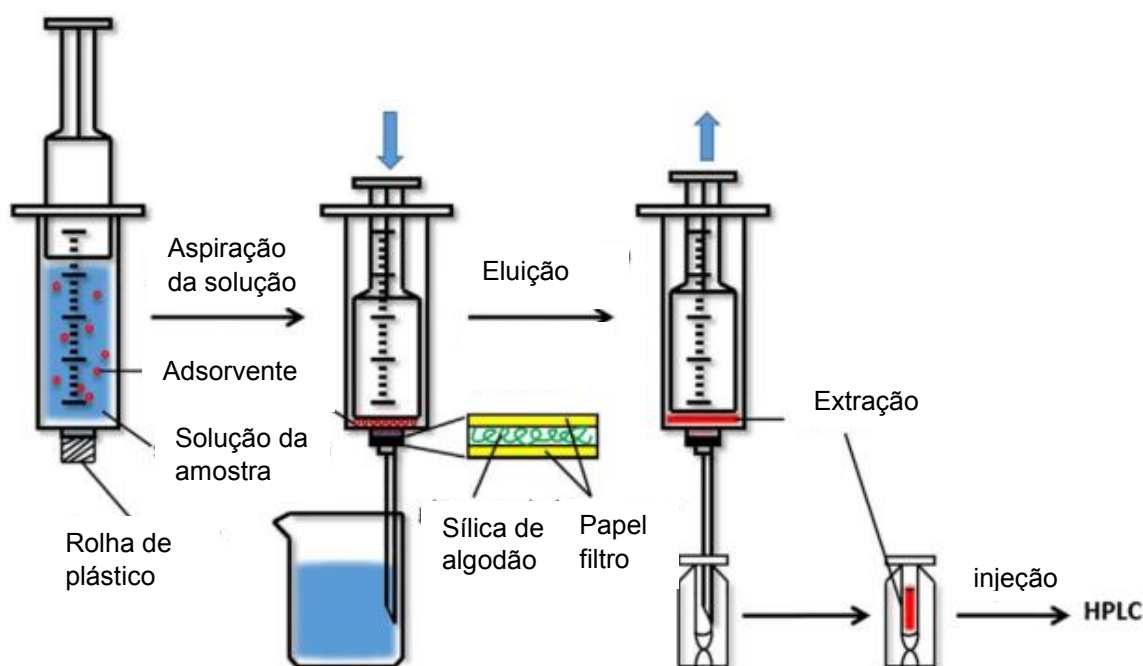


Tang et. al. (2014) aplicaram esferas de óxidos duplos lamelares de Mg/Al na determinação de fenóis e amostras de água usando o sistema ISd-SPE. O adsorvente e a amostra contidos na seringa foram sonicados para a dispersão e a amostra foi expelida com o êmbolo, conforme apresentado na Figura 2-14. Como eluente, uma solução ácida foi aspirada para dentro da seringa e expelida para análise por cromatografia. O procedimento conduzido na seringa mostrou-se simples, viável e eficiente. Os autores indicaram o potencial do procedimento convencional de dSPE para ser aplicado em seringas, com boa linearidade ($r^2 \geq 0,9956$) e precisão ($0,005\text{--}0,153 \text{ g L}^{-1}$) (TANG et al., 2014).

Outros estudos aplicaram o procedimento ISd-SPE usando seringas de vidro para diversos adsorventes visando a pré-concentração de analitos, conforme

apresentado no Quadro 2-1. Cabe salientar que não foram encontrados estudos usando polímeros impressos como adsorventes para a ISd-SPE. Adicionalmente, a maior parte trata de matrizes orgânicas, havendo apenas 1 trabalho para íons Pb^{2+} .

Figura 2-14 – Ilustração do procedimento de ISd-SPE realizado por Tang et. al. (2014) (adaptado).



Quadro 2-1 - Trabalhos encontrados na literatura usando o sistema ISd-SPE para pré-concentração.

Adsorvente	Analito	Modo de dispersão	Referência
MOF magnético	Malaquita verde (pedra)	Barra magnética	(MAYA et al., 2015)
B-ciclodextrina/atapulgita	Piretróides (inceticidas)	Pastilhas efervescentes NaH_2PO_4 e Na_2CO_3	(YANG et al., 2016)
Fibras de carbono	clorofenóis	Aspiração/metanol	(GARCÍA-VALVERDE et al., 2016)
Grafeno dopado com N	Íons metálicos Cd, Pb e Cr	ultrassom	(LOTFI; ZAVVAR MOUSAVI; SAJJADI, 2018)
PSA, C18 e MWCNT	pesticidas	Vórtex	(CHEN et al., 2017)
benzofenona	Ni	Solvente – etanol	(NAKHAEI et al., 2019)

C18, XAD-2, Oasis	Aflatoxinas – B1, B2, M1 e M2	ultrassom	(SHUIB; SAAD, 2022)
poliestireno @Fe ₃ O ₄	Mebendazol, Bisfenol A, Benzil 4OHbenzoato Diclofenaco, Triclosan	Agitador magnético	(GEMUH et al., 2022)

Dentre os modos de dispersão apresentados, a dispersão assistida por solvente usa reagentes tóxicos, como benzofenona e metanol, aumentando o risco envolvido em seu uso. Tratando da dispersão por vórtex, embora seja de simples operação, baixo custo e não use solventes tóxicos, necessita de um prato adaptador para encaixar a seringa. Adicionalmente, os trabalhos que usam solvente, efervescência e vórtex não proporcionaram a recuperação do adsorvente, pois ele é filtrado externamente à seringa. Por outro lado, os modos de dispersão assistidos por ultrassom e barra magnética permitem a recuperação do adsorvente dentro da própria seringa e não usam solventes tóxicos. Adicionalmente, a dispersão via ultrassom é considerada mais avançada em dispersar o adsorvente na solução, comparada aos demais modos. Portanto, é compatível com adsorventes nanoestruturados, como MWCNT, MOF, GO, e IIPs com tamanhos reduzidos de partículas, pois permite explorar ao máximo sua potencial adsorção. Por fim, a estratégia de ISd-SPE é considerada simples, de baixo custo, eficiência, comparada a outros modos de SPE citados anteriormente, e ainda pouco explorada.

2.7 Toxicidade E Determinação De Chumbo Em Leite

O chumbo é um metal pertencente ao bloco *p* da tabela periódica, de ampla utilização industrial. Ocupa a segunda posição no ATSDR 2017 Substance Priority List (ATSDR, 2017; DUFFUS, 2007), podendo causar graves danos à saúde humana, afetando o sistema nervoso e causando fraqueza nos dedos e tornozelos. Quando absorvido, é transportado pelo sangue aos órgãos e tecidos moles, e após algumas semanas é armazenado nos ossos e dentes ou parcialmente eliminado pela urina e fezes (ATSDR, 2017). Quanto à dose tolerada pelo corpo humano, a Organização Mundial da saúde (WHO) reconhece que não há níveis considerados seguros para a exposição ao chumbo. Adicionalmente, estima-se diminuição no

quociente de inteligência em adultos para doses acima de $0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ aumento da pressão arterial acima de $1,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corpórea por dia (WHO, 2011a).

Uma das formas de absorção de chumbo pelos seres humanos é o consumo do leite bovino, especialmente para crianças. Por ser uma notável fonte de nutrientes, seu consumo é uma prática muito antiga. Contém macro e micronutrientes, como ácidos graxos, proteínas, cálcio, fósforo, carboidratos, vitaminas, entre outros minerais e compostos essenciais (ABEDI et al., 2020; BOUDEBBOUZ et al., 2023). O ministério da Saúde recomenda o consumo diário de três porções de 200 mL de leite ou derivados para adultos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2008). Além dos nutrientes, metais tóxicos podem estar presentes no leite devido à exposição dos bovinos à poluição ambiental, como ar, água, solo e alimentação. A Organização das nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) sugere que sejam consumidos aproximadamente 100 kg ano^{-1} de leite bovino. Por outro lado, a WHO estima um consumo de até 200 kg ano^{-1} , variando em diferentes países e regiões (ABEDI et al., 2020).

Uma vez que o leite bovino apresenta contribuição notável à dieta humana, avaliar os níveis de elementos potencialmente tóxicos é fundamental. Estudos mostram relação entre a exposição natural de vacas leiteiras a ambientes contaminados e os níveis de Pb, As, Cr e Cd no leite produzido. Complementarmente, os níveis de metais, como Pb, são afetados pela composição do leite, aumentando enquanto o teor de proteína aumenta e o de lactose e sólidos sem gordura diminui (ZHOU et al., 2019b). A FAO e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelecem a concentração máxima tolerada de $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Pb no leite, integral ou desnatado (ANVISA, 2013, 2022; WHO, 2011b). Por outro lado, segundo a Administração de alimentação e drogas (do inglês, *Food and Drug Administration*, FDA), concentrações acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ são consideradas tóxicas (U.S. FOOD & DRUG ADMINISTRATION, 2023).

Há diversos trabalhos na literatura relatando os níveis de chumbo no leite bovino. A maior concentração encontrada nos últimos anos foi de 60 mg L^{-1} , para amostras coletadas no distrito de Chittoor, Andhra Pradesh (Índia), em uma área com idade arqueana (3,5 bilhões de anos) e inúmeros diques isolados, promovendo elevada concentração de metais na região. Vale ressaltar a interferência das

variações sazonais, atribuídas à composição botânica (BOUDEBBOUZ et al., 2021). Também foram observadas correlações positivas entre o chumbo presente na dieta de mulheres em amamentação e aquele encontrado no leite materno (EKEANYANWU; ALISI; EKEANYANWU, 2020). Um estudo determinou chumbo em amostras provenientes da Argélia, obtendo concentrações de até $0,94 \text{ mg kg}^{-1}$ (BOUDEBBOUZ et al., 2023). Outro estudo avaliou amostras coletadas na Índia apresentando até $0,37 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo (YASOTHA et al., 2021). Por outro lado, diversos trabalhos não identificaram a presença de chumbo nas amostras avaliadas (BOUDEBBOUZ et al., 2021; YASOTHA et al., 2021).

Diversos métodos são bem estabelecidos na literatura para análise de chumbo, especialmente envolvendo as técnicas de AAS, seguida da Espectrometria de Massas com plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Outras técnicas, como Espectrometria de Emissão atômica com plasma Indutivamente acoplado (ICP-AES), Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) e análise Voltamétrica (VA) (BOUDEBBOUZ et al., 2021) também têm sido usadas. Adicionalmente, a técnica de AAS com chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS) tem sido amplamente usada devido ao seu baixo custo, simplicidade de operação e sensibilidade (ANDRADE; NASCENTES; COSTA, 2009; BEAL et al., 2018; TARLEY et al., 2011).

Embora haja diversos métodos estabelecidos na literatura para a determinação de chumbo, a identificação dos diferentes estágios de contaminação é limitada pela complexidade das matrizes envolvidas, como do leite, e pela baixa concentração do elemento ($\mu\text{g L}^{-1}$). Portanto, é necessário um pré-tratamento da amostra, baseado em digestão ácida ou compostos de amônio, seguida de pré-concentração do analito (DE CARVALHO ABRÃO et al., 2019). Usualmente, as amostras passam por digestão ácida assistida por micro-ondas, usando uma mistura de ácidos, como clorídrico, nítrico, perclórico e peróxido de hidrogênio (ABDELNABY et al., 2023; EKEANYANWU; ALISI; EKEANYANWU, 2020; ÖZDEMİR; SERKAN YALÇIN; KILINÇ, 2021; YASOTHA et al., 2021; ZHOU et al., 2019b), tornando o pré-tratamento complexo e dispendioso, bem como aumentando o erro envolvido (KRUG, 2008).

Aliado ao processo de digestão ácida, frequentemente é necessário realizar a pré-concentração do analito. Diversos métodos de pré-concentração têm sido utilizados, destacando-se a SPE, devido ao baixo consumo de solvente, fácil operação e combinação com as técnicas para detecção, além da diversidade de materiais com possibilidade para uso como adsorventes (BUSZEWSKI; SZULTKA, 2012).

2.8 Polímeros impressos para íons Pb^{2+}

No que diz respeito à extração e pré-concentração de íons chumbo, os trabalhos usando polímeros impressos nos últimos 14 anos são apresentados no Quadro 2-2. Uma análise dos trabalhos demonstra a grande aplicação dos suportes carbonáceos na síntese de IIP para Pb^{2+} , especialmente aliado à detecção por AAS e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Cabe salientar a predominância da FRP, sobretudo bulk, precipitação e suspensão, estratégias que costumam ser menos favoráveis em relação a seletividade e morfologia do adsorvente, como discutido na seção 2.2. Adicionalmente, diversos IIP foram sintetizados sobre matrizes carbonáceas, como o poli(etilenodiamino) sobre carbono ativado (LI et al., 2019), poli(acrilamida) sobre GO (HUANG et al., 2019) e poli(quitosana-co-HEMA-co-N-isopropilacrilamida) sobre MWCNT (WANG et al., 2020). Entretanto, todos usaram a FRP e, por consequência, obtiveram uma morfologia menos compatível com a d-SPE.

Tratando da aplicabilidade dos adsorventes relatados, em sua grande maioria foram usados para SPE com matrizes de baixa complexidade. Para amostras sólidas ou líquidas complexas foi necessário realizar previamente a digestão ácida da matriz, uma vez que os adsorventes não apresentavam propriedades de RAM. Como exemplo, tem-se o poli(MAA-co-4-VP), no qual a fórmula infantil passou por tratamento com ácidos concentrados para promover adsorção de íons Pb^{2+} sem a interferência das macromoléculas presentes na amostra (FLORES-AGUILAR et al., 2022).

Finalmente, o desenvolvimento de polímeros impressos para chumbo usando estratégias de síntese que favoreçam a morfologia e o desempenho adsorativo ainda

é incipiente. Assim, adsorventes carbonáceos obtidos por síntese controlada *iniferter*, bem como aqueles contendo propriedades superiores, como exclusão de macromoléculas é um campo a ser explorado.

Quadro 2-2 Materiais impressos reportados na literatura para pré-concentração de chumbo.

Adsorvente	Suporte	Estratégia de síntese	Aplicação	Referência
Poli(vinilimidazol)	-	Sol-gel	Pré-concentração de amostras de urina por SPE em coluna	(TARLEY et al., 2011)
Poli(4-VP) com PAR	-	Precipitação	Sensor eletroquímico para análise de água de rio, lago e efluentes	(BOJDI, MAJID KALATE MASHHADIZADEH et al., 2014)
Poli(vinilimidazol-co-dimetildimetacrilato)	-	bulk	Água de rio pré-concentrada por SPE em coluna	(TARLEY et al., 2015)
Poli(4-VP) com PAR	-	Precipitação	Amostras de limão, kiwi, romã, água de mar, rio e efluentes pré-concentradas por dSPE	(BEHBAHANI; HASSANLOU; AMINI, 2015)
Poli(HEMA) suportado em SiO ₂	-	Condensação	-	(WANG et al., 2015)
Poli(ácido metacrílico) com 1,5-difeniltiocarbazona	-	Bulk	Pré-concentração de amostras de água, cabelo humano, chá, peixe e arroz por dSPE	(SOLTANI; TAHER; BEHZADI, 2016)
Poli(ácido metacrílico) com PAN	-	Precipitação	Amostras de água, soro fisiológico, chocolate em pó e <i>Gingko biloba</i> pré-concentradas por SPE em coluna	(BASAGLIA et al., 2017)
Poli(2-vinilpiridina (VP)) 1,3,4-Tiadiazol-2,5-Ditiol	-	Precipitação	Água de torneira, mar e rio pré-concentradas por dSPE assistida por ultrassom	(KAKAVANDI et al., 2017)
Poli(ATU)	Nanofibras de carbono	Bulk	-	(MISHRA; VERMA, 2017)
Poli(3-aminopropil trimetoxissilano)	Fe ₃ O ₄	Redução solvo-térmica	MSPE para análise de amostras de atum, camarão, tabaco, arroz, cabelo humano, esgoto e petroquímicas digeridas com HNO ₃ e H ₂ O ₂	(KIANI; GHORBANI, 2017)

Poli (Terpy)	-	Precipitação	Sensor eletroquímico para análise de água de torneira, de poço e urina certificada	(SHAMSIPUR et al., 2018)
Poli(etilindiamino)	carbono ativado	Condensação	SPE em coluna para análise de água de rio	(LI et al., 2019)
Poli((3-aminopropil)triethoxissilano (APTES))	SiO ₂	Sol-gel	-	(YANG et al., 2019)
Poli(mercaptotano)	-	Precipitação assistida por MW	dSPE para análise de água de canal	(ABDULLAH et al., 2019)
Poli(curcumina)	-	Polimerização térmica	-	(BISWAS et al., 2019)
Poli(acrilamida)	GO	precipitação	-	(HUANG et al., 2019)
Poli(Papaína) com CTAB	Fe ₃ O ₄ @mSiO ₂	Sol-gel	MSPE para pré-concentração em amostras de água e solo	(XIE et al., 2020)
Poli(4-VP)	-	precipitação	-	(GATABI et al., 2020)
Poli(5-amino-8-hidroxiquinolina)	-	Precipitação	Pré-concentração em amostras de águas de torneira, mineral e do mar	(RENÉ et al., 2020)
Poli(quitosana-co-hidroxietil metacrilato-co-N-isopropilacrilamida)	Fe ₃ O ₄	Suspensão reversa	MSPE para análise de solo e arroz digeridas com HNO ₃	(XIE et al., 2020)
Poli(Quitosanaco-HEMA-co-N-isopropilacrilamida)	MWCNT	Suspensão reversa	Sensor voltamétrico	(WANG et al., 2020)
Poli(APTES)	ZnSe quantum dots (QDs)	Sol-gel	Sensor de fluorescência para análise de água de lago e mar	(ZHOU et al., 2020)
Poli(4-VP-co-2-(2-amino-fenil)-1H-benzimidazol)	MnFe ₂ O ₄ @SiO ₂ /GO	Impressão em superfície (precipitação)	-	(HOU et al., 2021)
Poli(ácido metacrílico)	4-VP	Co-precipitação	Remoção em ambientes aquáticos	(SAQAF; AAMNA; MAHESAR, 2021)
Poli(ácido metacrílico)	-	precipitação	SPE e seringa para análise de água de rio e peixe	(FATTAHI et al., 2021)

Poli(MAA-co-4VP)	-	Precipitação	Cartucho SPE para análise de fórmula infantil digerida com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	(FLORES-AGUILAR et al., 2022)
Poli(ácido metacrílico)	-	Precipitação	MSPE para análise de vegetais	(HASHAMI; TAHERI; ALIKARAMI, 2022)
Poli(4-VP)	-	Gradiente de temperatura	-	(LV et al., 2022)
Poli(piridina)	SiO_2	precipitação	Sensor para análise de água de rio	(MAO et al., 2022)
Poli(4-VP-MAA)	-	Precipitação	Sensor para análise de água potável	(REBOLLEDO et al., 2022)
Poli(5-amino-8-hidroxiquinolina-antraceno - estireno)	-	Precipitação	dSPE para análise de água de torneira e do mar	(RENÉ et al., 2022)
Poli(N-isoacrilamida)	-	Suspensão	SPE em coluna para análise de água de torneira	(SABBAGHI; MONAJJEMI, 2021)
Poli(acrilonitrila-ácido metacrílico) eletrofiada com PAN	Fe_2O_4	Precipitação	Proposta para remoção de contaminantes	(WANG et al., 2022b)
Poli(quitosana)	GO	Eletrodeposição	Biosensor para análise de camarão digerido por MW com HNO_3	(ZHU et al., 2023b)
Poli(ácido metacrílico)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Precipitação mediada por ultrassom	MSPE para amostras de água de rio	(ABDULLAH et al., 2023)
Poli(amino-tiol quitosana)	-	Precipitação	Proposto para remoção de contaminantes	(ALNAWMASI, 2023)
Poli(4-VP-ácido metacrílico) com PAR	-	bulk	dSPE para análise de água de torneira, chuva e subterrânea	(AMBARSARI; ZULFIKAR; AMRAN, 2023)
Poli(1,10-fenantrolina)	CaFe_2O_4	Suspensão	M-dSPE para análise de água, vegetais e peixes previamente digeridas em MW com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	(AMINI; BEYKI, 2023)

Poli(ácido itacônico)	Fe ₃ O ₄	Precipitação	MSPE para análise de água de torneira	(BARZKAR; GHASVAND; SAFDARIAN, 2023)
Poli(ácido metacrílico-co-1-vinilimidazol)	-	Precipitação	Sensor potenciométrico	(ÇITLAKOĞLU; YOLCU, 2023)
Poli(quitosana)	TiO ₂ e SiO ₂	bulk	d-SPE para análise de água	(HAWASH et al., 2023)
Poli(4vinilbenzo-co-6-coroa)	nanocelulose ativada com ácido acrílico e carbonil dimidazol	Suspensão reversa	Adsorvente antibacteriano (<i>E.coli</i>)	(LIU, 2023)
Poli(n-isopropilacrilamida)	-	Suspensão	Proposto para remoção de contaminantes	(LIU et al., 2023)
Poli(n-isopropilacrilamida) na presença de ε-polilisina	-	Suspensão	Proposto para remoção de contaminantes	(LIU et al., 2023)
Poli(ácido 2-tiofenoacrílico-co-ATU)	-	In situ (ponta de pipeta)	Microextração on-situ para análise de água de rios e lagos	(LUO et al., 2023)
Poli(Azometina-co-MAA)	Fe ₃ O ₄	Suspensão-emulsão inversa	Adsorvente na M-dSPE para análise de efluentes industriais	(XING et al., 2023)
Poli(3-aminopropiltriethoxissilano)	CD@SiO ₂	Suspensão	Sensor fluorescente para análise de água de lago	(XU et al., 2023)

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem por objetivo geral sintetizar um polímero ionicamente impresso sobre a superfície de MWCNT, usando a síntese *iniferter*, bem como avaliar o efeito do agente complexante auxiliar PAN, e agentes com propriedades de exclusão de proteína, HEMA e BSA para a pré-concentração seletiva de chumbo e simultânea exclusão de proteína em amostras de leite usando a ISd-SPE.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar polímeros impressos poli(ATU) na presença e ausência do PAN, HEMA, MWCNT e modificação com BSA;
- Avaliar o efeito dos modificadores no que diz respeito a pré-concentração de Pb^{2+} ;
- Avaliar o efeito do HEMA e BSA no desempenho do IIP quanto à exclusão de proteína;
- Caracterizar os polímeros sintetizados na ausência e presença dos modificadores;
- Desenvolver um método analítico usando o IIP-RAM com melhor desempenho por meio do sistema ISd-SPE;
- Avaliar o efeito de interferência de íons potencialmente competitivos para a pré-concentração/determinação de íons Pb^{2+} ;
- Determinar Pb^{2+} em amostras de leite bovino adquiridas em supermercados locais na região de Londrina – PR, usando como método de preparo de amostra a digestão ácida assistida por micro-ondas em comparação com o método proposto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes empregados na síntese dos materiais foram MWCNT (CNT Go Ltda. Yeonsu-Gu, Incheon, Korea 93%), apresentando 10-40 nm de diâmetro e 5-20 µm de comprimento, 3-Cloropropiltrimetoxisilano (CTPMS, $C_6H_{15}ClO_3Si$ – Sigma Aldrich, 97,0%), dietilditilcarbamato de sódio (DDTC, $C_5H_{10}NS_2Na.3H_2O$ – Vetec, 99,0 %), nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$ – VETEC, 99 %), N-aliltiourea (ATU, $C_4H_8N_2S$ – Aldrich Chemistry, 98%), trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM, $C_{18}H_{26}O_6$ – Sigma Aldrich, solução 250 ppm), 1,2-piridilazo-naftol (PAN, $C_{15}H_{11}N_3O$ – Vetec, 99,0%), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA, $C_6H_{10}O_3$ – Sigma Aldrich, 97,0 %), 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN, $C_8H_{12}N_4$ – Sigma Aldrich, 98%); Solução de glutaraldeído 25 % em H_2O ($C_5H_8O_2$ – Sigma Aldrich), Borohidreto de sódio ($NaBH_4$ – Sigma Aldrich, ≥98%), Soroalbumina bovina (BSA, Sigma Aldrich, ≥98,0 %). Para as análises realizadas com os materiais foram usados brometo de potássio (KBr – Sigma Aldrich, ≥99%), hidróxido de amônio (NH_4OH – Sigma Aldrich, solução 28,0-30,0 %), cloreto de potássio (KCl – Synth, 99,9%), hidróxido de sódio (NaOH – Vetec, 99%), padrões de chumbo, cádmio, cobalto, níquel, cobre, zinco, alumínio, ferro magnésio, sódio, potássio, cálcio e bário 1000 ± 3 mg/L (SpecSol); ácido clorídrico (HCl – Fluka, ≥32%). Os reagentes usados para preparo das soluções tampão foram cloridrato de tris(hidroximetil)aminometano (Tris-HCl, $C_4H_{12}ClNO_3$ – Merck, 99,9%), acetato de sódio anidro P.A. (CH_3COONa – Vetec, 99,0%), fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4 – Nuclear, 98-103,0%). Os solventes usados nos procedimentos de síntese foram: ácido clorídrico (Sigma Aldrich, 32 %), ácido sulfúrico (Sigma Aldrich 95,0-98,0 %), Tolueno (Sigma Aldrich 99,8 %), álcool etílico absoluto (Neon, 98%), dimetilsulfóxido (DMSO – Synth, 99,9%), álcool metílico (Honeywell, ≥99,9).

4.2 Instrumentação

A determinação de chumbo foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS), Shimadzu AA-6601F (Kyoto, Japão), equipado com uma lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação (10 mA e 217 nm) e uma lâmpada de deutério para correção de fundo, localizado no Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos (LADEMA), Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas (CCE). A chama foi composta pela mistura acetileno/ar, com vazão de 1,8 e 15,0 L min⁻¹, respectivamente. O Sistema TS-FF-AAS consistiu em um tubo metálico de liga de níquel (Inconel 600 com 72% de Ni, 14-17% de Cr, 6-10% Fe, 0,15% de C, 1% de Mn e 0,5% de Si – Camacan, Ligas especiais), de 10 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno, contendo seis orifícios de 2,5 mm de diâmetro perpendiculares a outro orifício de mesmo tamanho, para introdução de um tubo capilar cerâmico (99,7% de Al₂O₃) de 10 cm de comprimento, 0,5 e 2 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente. O capilar cerâmico foi acoplado a um injetor comutador de acrílico e a uma bomba peristáltica GILSON Minipuls Evolution (Middleton, Wi, EUA) usando tubos Tygon® e tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro, pelos quais a amostra e a solução carregadora foram conduzidas à chama. As medidas de pH foram realizadas em pHmetro Metrohm® 827 pH lab. As pesagens foram realizadas em balança analítica Marte AY 220, com precisão de ±0,1 mg. As suspensões dispersas em banho ultrassônico QUIMIS modelo Q335D2. Centrífuga QUIMIS® modelo 0222T2 (Diadema, SP, Brasil) foi usada na lavagem dos MWCNT modificados.

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada (ATR-FTIR), modelo Bruker® Vertex 70, operando no modo transmitância entre 4000 e 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e aquisição do espectro por meio de 10 varreduras, localizado no Laboratório de Química Prebiótica da UEL.

Os espectros Raman foram obtidos por um espectrofotômetro da marca WITec, modelo alpha300+ equipado com laser de 532 nm operando na faixa espectral de 4000 a 200 cm⁻¹, localizado no Complexo de Centrais de Apoios à Pesquisa, na Universidade Estadual de Maringá.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas por meio de um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD (Almelo, Alemanha), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando em uma tensão de 40,0 KV e corrente de 30,0 mA, intervalo de varredura 2θ de 5 a 60° , com passo angular de $0,004^\circ$ e passo de tempo de 1s, localizado no Laboratório Análise de Raios X da UEL (LARX).

Com objetivo de determinar a perda de massa em função da temperatura, a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada aquecendo as amostras (2,3 – 13 mg) de 30 a 900°C com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio em equipamento NETZSCH STA 449F3. A derivada primeira da perda de massa em função da temperatura (DTG, $d\%_{\text{massa}}/dT$) foi determinada para identificação dos eventos, localizado no ESPEC da UEL.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em microscópio Jeol modelo JEM-1400, com voltagem de aceleração 120 kV e corrente de 65 μA , localizado no laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM) da UEL. As amostras foram dispersas em etanol ou metanol a 1% (m/v) e sonicadas por 1 h. Em seguida, as suspensões foram diluídas 1:9 vezes (v/v), sonicadas por mais 20 min e 10 μL da suspensão foram depositadas em uma grade de cobre revestida com Formvar[®]. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio da marca Tescan modelo Mira 3, equipado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), usado na identificação semiquantitativa elementar. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e colocadas em porta amostra de alumínio com auxílio de uma fita de carbono.

Para obtenção das propriedades texturais foi usado um analisador Quantachrome Nova Model 1200e (Boynton Beach, EUA), localizado no departamento de Química, CCE da UEL. As amostras foram previamente aquecidas a 120°C por 3 h para eliminação da água adsorvida e, em seguida, foram submetidas à adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K. A partir das isotermas de adsorção-dessorção foi calculada a área superficial pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), diâmetro e volume de poro foram calculados pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Os ajustes no valor do pH nos estudos de pré-concentração de íons chumbo e na determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos materiais foram realizados por meio de um pHmetro Metrohm® 827 pH lab (variação de $\pm 0,05$) (LADEMA, UEL) e soluções HCl 1,0 mol L⁻¹ e NH₄OH 1,0 mol L⁻¹. As medidas do PCZ dos materiais foram realizadas preparando suspensões de cada material em solução de KCl mol L⁻¹ na proporção de 2:8 (m/v). O pH inicial variou de 3,00 a 10,00 e foi ajustado com soluções de HCl 0,01 mol L⁻¹ e NaOH 0,01 mol L⁻¹.

A molhabilidade dos materiais foi avaliada pelo método da gota séssil (YUAN; LEE, 2013) com os materiais pulverizados. Para isto, uma gota de 10 µL de água ultrapura foi adicionada a superfície do material pulverizado sobre uma placa de petri (20 mg) usando uma micro seringa (DE OLIVEIRA et al., 2019b). As imagens foram capturadas no plano transversal após o contato da gota com a superfície. As fotografias foram tratadas usando o programa *ImageJ*® (acesso livre) para determinação do ângulo de contato.

Os espectros na região ultravioleta obtidos a partir dos estudos de exclusão de BSA foram registrados em espectrofotômetro HITACHI modelo U-3010, no modo scanner de comprimento de onda, velocidade de 300nm/min e largura da fenda de 2 nm, localizado nos laboratórios de ensino do Departamento de Química, CCE, UEL.

Seringas de polipropileno de 20 mL, frit de polietileno para SPE com poro de 20 µm, Parafilm® e banho ultrassônico Quimis modelo Q335D2 foram usadas para o sistema de pré-concentração de íon chumbo em seringa (Figura 4-1).

Figura 4-1 - Fotografia do sistema de pré-concentração de íons Pb²⁺ usando ISd-SPE.



A obtenção do diagrama de especiação foi realizada pelos Softwares Hydra-Medusa 2.0 (livre acesso), as estruturas das moléculas com o programa Chemsketch (livre acesso) e os demais dados foram tratados pelos softwares Origin pro 8.5® e MatLab R2016b®.

4.3 Síntese dos nanocompósitos

Os polímeros suportados em MWCNT foram sintetizados pelo método *iniferter* (do inglês *Initiator-transfer-agent-terminator*), permitindo controlar a estrutura da cadeia polimérica. Este procedimento consiste em três etapas: oxidação dos MWCNT, funcionalização dos MWCNT oxidados com 3-cloropropiltrimetoxissilano (3-CPTMS), seguida da imobilização do dietilditiocarbamato de sódio (DDTC).

A oxidação dos MWCNT foi realizada adicionando 2,000 ($\pm 0,003$) g de MWCNT, 260 mL de mistura $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (3:1 v/v) concentrado em um balão de fundo redondo. A mistura foi mantida em banho de óleo e refluxo a 90°C por 4 h. Finalizado o tempo, o material foi lavado com água ultrapura até pH próximo de 7 (medido com fita de pH), separando o material e o sobrenadante ácido por centrifugação por 30 min a 1600 rpm. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C e macerado com almofariz e pistilo para separação dos agregados (MORETTI et al., 2016).

Para a funcionalização com 3-CTPMS, 1,300 ($\pm 0,003$) g de MWCNT previamente oxidados foram dispersos em 150 mL de tolueno em um balão de fundo redondo e mantidos em banho ultrassônico por aproximadamente 30 minutos para dispersão do material. Em seguida, 1,300 g de 3-CTPMS previamente dissolvidos em 10,0 mL de tolueno foram adicionados à mistura e o frasco foi aquecido por 4 h a 80°C em banho de óleo e agitação. Finalizado o procedimento, o material resultante foi lavado com etanol e seco em estufa a 60°C.

Em seguida, 0,900 ($\pm 0,003$) g do material $\text{MWCNT}_{\text{CTPMS}}$ foram dispersos em 20 mL de etanol, por 30 min em banho ultrassônico, seguido da adição de 1,2 g de DDTC previamente dissolvidos em 20 mL de etanol. A mistura, em balão de fundo redondo, foi mantida em agitação a 50°C por 24 h em banho de óleo. Em seguida, o

material MWCNT_{DDTC} foi lavado com etanol, centrifugado, seco em estufa a 40°C e usado nos procedimentos de síntese a seguir.

Para a síntese do IIP-PAN_{MWCNT}, 500 mg do MWCNT_{DDTC} inicialmente foram dispersos em 42,0 mL de tolueno em um balão de fundo redondo, mantendo a mistura em banho ultrassônico (40 KHz) por 1 h. Em um Becker, 35,8 mg de nitrato de chumbo (0,13 mmol ou 27 mg de chumbo) e 207,5 mg (1,0 mmol) de PAN foram adicionados em 12,5 mL de solvente DMSO para a formação do complexo metálico Pb-PAN. Posteriormente, 1,9300 g do monômero funcional ATU (20,0 mmol) e 3,7500 g (33,5 mol) do agente de ligação cruzada TRIM foram adicionados ao balão de fundo redondo. A mistura final foi mantida em agitação e luz UV (365 nm) por 6h (IIP-PAN_{MWCNT}), dentro de uma caixa de madeira. O material foi lavado e o *template* removido com HCl 1,0 mol/L. Cabe salientar a escolha da ATU devido aos pares de elétrons livres e propriedades de base mole, além de ser pouco explorada na literatura. Quanto ao PAN, trabalhos reportados demonstram melhora na seletividade do IIP, desejado neste estudo. Por fim, MWCNT devido a morfologia favorável à adsorção e TRIM por ser um reticulante pouco estudado para IIP.

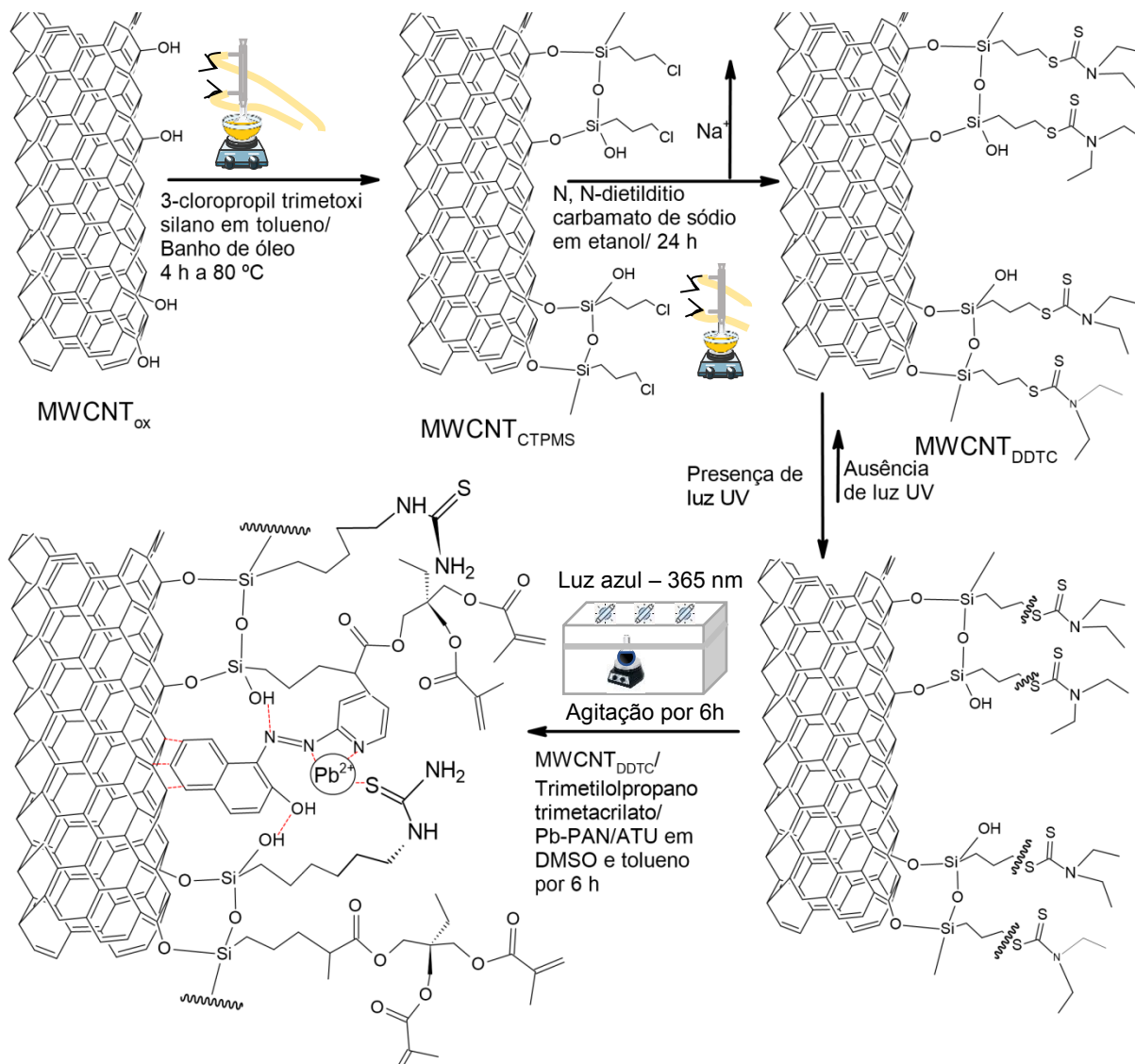
O polímero não impresso (NIP-PAN_{MWCNT}) foi sintetizado pelo mesmo procedimento, na ausência de nitrato de chumbo. Apenas este NIP foi obtido, pois o respectivo adsorvente apresentou melhor desempenho, conforme será apresentado na sessão 5.3. Uma representação esquemática do processo de síntese dos materiais é apresentada na Figura 4-2.

Para avaliar a influência do PAN na eficiência adsortiva do IIP, foi sintetizado o material IIP_{MWCNT}, pelo mesmo procedimento, sem adição do PAN.

Na síntese do polímero com modificação hidrofílico de superfície foi adicionado o co-monômero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) à síntese (*iniferter*), IIP-PAN-HEMA_{MWCNT}. Foram transferidos para um balão de fundo chato 25,0 mL de tolueno e 300 mg de MWCNT_{DDTC}, mantendo-o em banho ultrassônico (40 KHz) por 1 h. Concomitantemente, 21,5 mg de nitrato de chumbo e 124,5 mg de PAN foram dissolvidos em 7,5 mL de DMSO dentro de um Becker, visando a complexação inicial Pb-ATU. Finalizado o tempo de ultrassom, o conteúdo do Becker (Pb-PAN em DMSO), 1,1600 g de ATU e 2,2500 g de TRIM, foram adicionados ao balão e homogeneizados. Sequencialmente, 1,1514 g de HEMA foram transferidos ao balão

e a mistura final foi mantida dentro de uma caixa de madeira na presença de luz UV (365 nm) e agitação durante 6 h.

Figura 4-2 - Esquema representativo da síntese iníter para IIP-PAN_{MWCNT}.



A modificação com albumina sérica bovina (BSA) foi realizada para os materiais IIP-PAN_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT} e NIP-PAN_{MWCNT}. Foi preparada uma mini coluna para cada adsorvente contendo 100 mg do material. Foram percolados pela coluna 4,0 mL de solução de BSA 1% (m/v) preparada em tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) 0,05mol L⁻¹, pH 6,00. Em seguida 1,0 mL de solução de glutaraldeído 25 % foi percolado. Após 5 h em repouso a 20°C, foram percolados 2,0 mL de borohidreto de sódio 1 %. Sequencialmente, a mini coluna foi mantida em repouso por 2 h e lavada com água ultra pura por 30 min. Todas as soluções foram

percoladas usando uma vazão de 1 mL min^{-1} com auxílio de uma bomba peristáltica (DE OLIVEIRA ISAC MORAES et al., 2013). Os materiais resultantes foram chamados de IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA-BSA_{MWCNT} e NIP-PAN-BSA_{MWCNT}.

Os materiais sem MWCNT foram sintetizados na presença e na ausência do PAN, sendo nomeados por IIP-PAN e IIP, respectivamente. Para a síntese do IIP-PAN, 21,5 mg de nitrato de chumbo e 124,5 mg de PAN foram adicionados em um Becker contendo 7,5 mL de DMSO e homogeneizados visando a formação do complexo Pb-ATU. Paralelamente, 1,1600 g de ATU, 2,2500 g de TRIM e 25,0 mL de tolueno foram adicionados a um balão de fundo redondo. Após a homogeneização, o conteúdo do Becker (Pb-PAN em DMSO) e 100 mg de AIBN (iniciador radicalar) foram adicionados ao balão de fundo redondo. A mistura foi mantida em aquecimento, agitação em banho de óleo a 60°C por 24h e em atmosfera de N₂. A síntese do polímero na ausência do PAN foi realizada pelo mesmo procedimento, sem a adição do complexante PAN ao Becker contendo nitrato de chumbo. Os polímeros foram transferidos para dois Beckers e secos em estufa a 60°C. Após a secagem, foram triturados com auxílio de almofariz e pistilo e peneirados a fim de homogeneizar o tamanho das partículas, selecionando a fração de 106 a 150 μm para os estudos. Posteriormente, os polímeros foram lavados com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para remoção do *template*.

Os polímeros sintetizados neste estudo são apresentados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Descrição geral dos polímeros sintetizados neste estudo.

Polímero	Estratégia síntese	de	Descrição geral
IIP-PAN _{MWCNT}	Iniferter		Polímero impresso suportado em MWCNT usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada e PAN como complexante auxiliar
IIP _{MWCNT}	Iniferter		Polímero impresso suportado em MWCNT usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero e TRIM como agente de ligação cruzada.
IIP-PAN-HEMA _{MWCNT}	Iniferter		Polímero impresso suportado em MWCNT usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada, PAN como complexante auxiliar e modificado com HEMA.

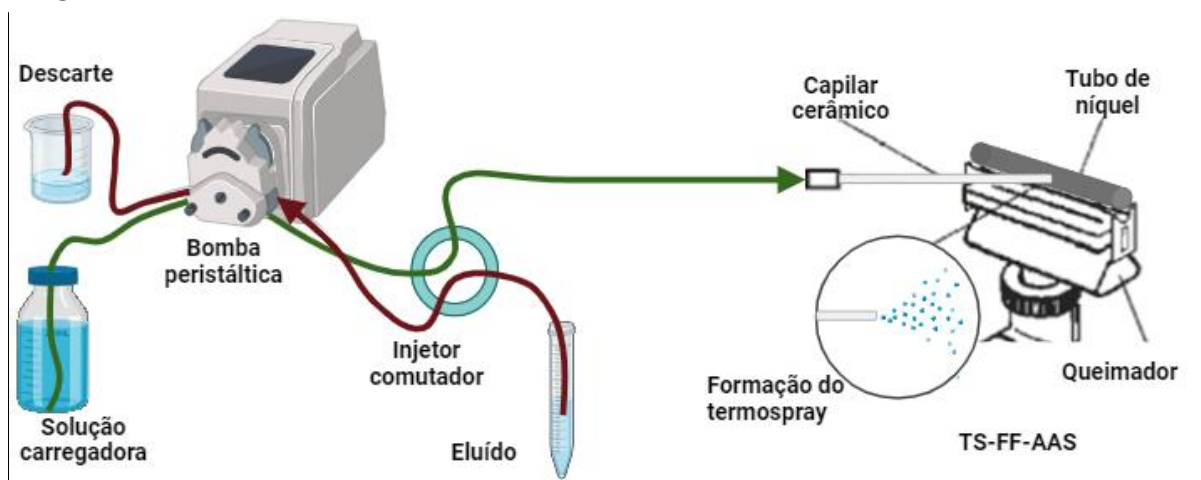
NIP-PAN _{MWCNT}	Iniferter	Polímero não impresso suportado em MWCNT usando ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada e PAN como complexante auxiliar.
IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	Iniferter	Polímero impresso suportado em MWCNT usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada, PAN como complexante auxiliar e modificado com BSA.
IIP-PAN-HEMA-BSA _{MWCNT}	Iniferter	Polímero impresso suportado em MWCNT usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada, PAN como complexante auxiliar, modificado com HEMA e BSA.
NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	Iniferter	Polímero não impresso suportado em MWCNT usando ATU como monômero, TRIM como agente de ligação cruzada. adicionando PAN como complexante auxiliar e modificado com BSA.
IIP	Bulk	Polímero impresso usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero e TRIM como agente de ligação cruzada.
IIP-PAN	Bulk	Polímero impresso usando Pb ²⁺ como <i>template</i> , ATU como monômero TRIM como agente de ligação cruzada e PAN como complexante auxiliar.

4.4 Sistema de pré-concentração e determinação de íons Pb²⁺

O sistema de detecção de chumbo foi constituído por um injetor de acrílico com base metálica, acoplado ao TS-FF-AAS e equipado por uma bomba peristáltica usando tubos Tygon® de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno, como mostra a Figura 4-3. Com o auxílio da bomba peristáltica, a amostra foi aspirada para o injetor, preenchendo uma alça de 100 µL. Em seguida, o injetor foi comutado, bombeando a amostra foi bombeada usando HCl 1,0 mol L⁻¹ em etanol como solução carregadora, na vazão de 0,6 mL min⁻¹, e introduzida no tubo de níquel sobre a chama por meio de um capilar cerâmico. A solução carregadora foi estabelecida como HCl 1,0 mol L⁻¹ em etanol (BEAL et al., 2018), uma vez que a

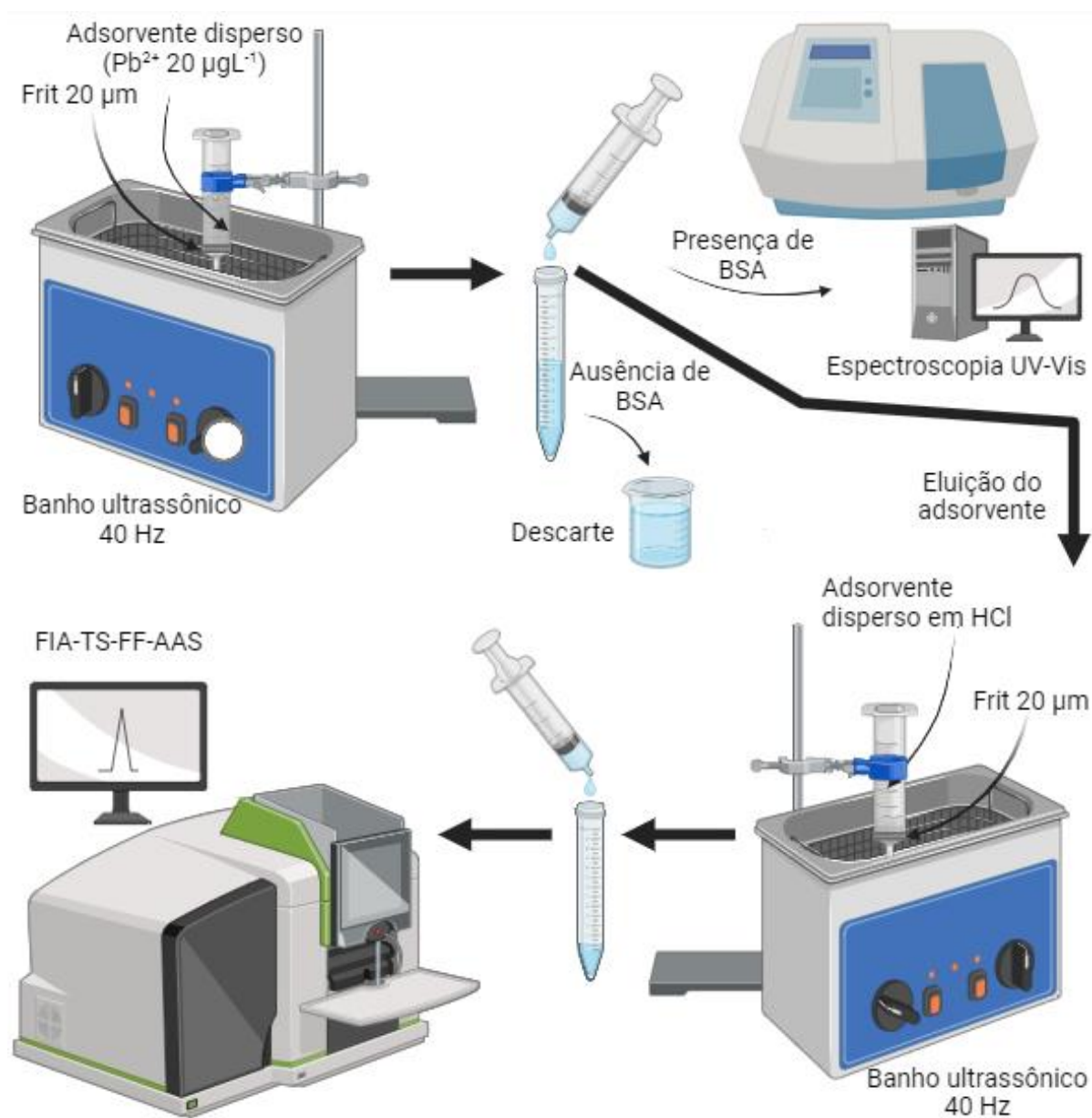
utilização de misturas contendo solventes orgânicos e ácidos voláteis apresentam melhor resposta, comparado a água ultrapura. Neste sentido, as forças coesivas associadas à viscosidade, tensão superficial e densidade, proporcionam melhor formação do termospray e, portanto, sensibilidade (BEZERRA et al., 2010; GASPAR; BERNDT, 2000).

Figura 4-3 – Diagrama esquemático do sistema FIA acoplado com o sistema TS-FF-AAS.



Os estudos de pré-concentração, sob condições otimizadas, foram realizados pelo método de ISd-SPE, usando uma seringa de polipropileno de 20 mL, contendo um frit de polietileno com poro de 20 μm , 40 mg do adsorvente e Parafilm® na ponta da seringa para evitar a entrada da água do ultrassom. Na etapa de pré-concentração foram adicionados 20,0 mL de solução de Pb^{2+} 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 20 mmol L^{-1} , mantendo o sistema no centro do banho ultrassônico por 1 minuto. Finalizado o tempo do ultrassom, a solução foi expelida da seringa empurrando o êmbolo. Em seguida, foram adicionados 500 μL de HCl 0,50 mol L^{-1} (eluyente) ao adsorvente no interior da seringa e esta foi colocada no centro do banho ultrassônico por 1 minuto, como mostra a Figura 4-4. Novamente, o eluyente foi expelido da seringa com auxílio do êmbolo e transferido para um tubo Falcon de 15 mL para análise posterior no sistema FIA-TS-FF-AAS descrito anteriormente.

Figura 4-4 – Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração usando a técnica de ISd-SPE.



Paralelamente, foram realizados estudos de pré-concentração na presença de BSA 0,5 g L⁻¹ para os materiais IIP-PAN-BSA_{MWCNT} e IIP-PAN_{MWCNT}, visando avaliar sua performance na presença de possíveis macromoléculas. A concentração de 0,5 g L⁻¹ de BSA foi selecionada por ser aproximadamente àquela encontrada no leite bovino (IESKE; ANTZ; INKE, 2005; POUTREL, 1983), bem como pelo seu uso em outros estudos de exclusão de BSA (DE OLIVEIRA et al., 2019c; SUQUILA; TARLEY, 2019). Entre cada procedimento de pré-concentração/eluição na presença

de BSA foram percolados 10,0 mL de solução NaCl 1,0 mol L⁻¹ para retirar o BSA remanescente, evitando ligações de hidrogênio com a superfície do adsorvente, e 1,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ para remover os íons sódio.

O efluente da etapa de pré-concentração foi analisado por espectrometria UV-Vis, com varredura de 300 a 250 nm para monitorar a concentração inicial e final da proteína BSA. Foi usado como referência a absorção em 278 nm, característica da tirosina e triptofano.

4.5 Composição da solução tampão

O perfil de adsorção de íons Pb²⁺ em função do pH (3,00 a 9,00) foi avaliado para os materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} utilizando o sistema de pré-concentração em seringa, conforme Figura 4-1 e 4-4. Cabe salientar que o estudo detalhado de pH foi realizado apenas para o IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, pois foram os materiais que apresentaram, inicialmente, o melhor desempenho adsorativo frente os íons Pb²⁺. O valor médio das alturas dos picos de absorbância (n=3) foi usado como sinal analítico, reportado juntamente com seu desvio padrão (DP).

O efeito do tipo de tampão e sua concentração para a pré-concentração de chumbo para o IIP-PAN_{MWCNT} foi avaliado com intuito de obter o melhor desempenho na pré-concentração. Os tampões reportados na literatura foram H₃CCOOH/H₃CCOO⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ e Tris-HCl para estudos em valores de pH próximo a 4,00-6,00, e HB₄O₇⁻/B₄O₇²⁻ ou NH₄⁺/NH₃ para valores de pH acima de 8,00 (BARBOSA et al., 2007; BARCIELA-ALONSO et al., 2014; BASAGLIA et al., 2017; BISWAS et al., 2019; BOJDI, MAJID KALATE MASHHADIZADEH et al., 2014; LUO et al., 2017; SILVA; PIRES; BORGES, 2019; SOLTANI; TAHER; BEHZADI, 2016; SOYLAK et al., 2010; TARLEY et al., 2011; WANG et al., 2020). Diante disso, foram realizados experimentos de pré-concentração de Pb²⁺ na presença de H₃CCOOH/H₃CCOO⁻, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ e Tris/Tris-HCl na concentração de 20 mmol L⁻¹ e no pH previamente otimizado. Após a otimização do tipo de tampão, o desempenho adsorativo frente aos íons Pb²⁺ foi avaliado na ausência de tampão e variando a concentração do tampão de 5 a 20 mol L⁻¹.

4.6 Avaliação da impressão química nos materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}

O efeito de impressão química nos materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} pelo íon Pb²⁺ (raio iônico 133,0 pm), foi avaliado na presença de íons potencialmente competitivos quanto ao sítio de impressão química. Tais íons foram selecionados pautados literatura (ABDULLAH et al., 2019; BASAGLIA et al., 2017; KAKAVANDI et al., 2017), de acordo com a carga e tamanho similar, bem como na habilidade de interagir com os átomos de enxofre presentes na ATU, além de formar complexos com PAN. Foram selecionados os seguintes ácidos intermediários e moles: Cu²⁺ (raio iônico 71,0 pm), Cd²⁺ (raio iônico: 109,0 pm), Co²⁺ (raio iônico: 88,5 pm), Ni²⁺ (raio iônico: 83,0 pm) e Zn²⁺ (raio iônico: 88,0 pm). Os experimentos foram realizados usando soluções binárias contendo o íon chumbo o íon competitivo na concentração de 3,00 mg L⁻¹ (Pb²⁺/Cu²⁺, Pb²⁺/Cd²⁺, Pb²⁺/Co²⁺, Pb²⁺/Ni²⁺, Pb²⁺/Zn²⁺). 10,0 mL da solução foram adicionados ao sistema de pré-concentração ISd-SPE e mantidos por 5 minutos no ultrassom. O efluente foi coletado e analisado por FAAS para determinação da concentração adsorvida de chumbo e do íon competitivo. Em seguida, os coeficientes de distribuição (kd), seletividade (k) e seletividade relativa (k') foram calculados pelas equações 1-3, usando a média de n=3.

$$kd = \frac{(C_{inicial} - C_{final}) V}{C_{final} m} \quad \text{Equação 1}$$

$$k_{material} = \frac{kd_{Pb^{2+}}}{kd_{ion\ competitivo}} \quad \text{Equação 2}$$

$$k' = \frac{k_{polímero\ impresso}}{k_{polímero\ não\ impresso}} \quad \text{Equação 3}$$

4.7 Cinética de Adsorção

Nos estudos da influência do tempo de contato dos íons Pb²⁺ com o IIP-PAN_{MWCNT}, 10 mg do material e 10,0 mL de solução de Pb²⁺ 3,00 mg L⁻¹ foram

adicionados à tubos Falcon com capacidade de 15 mL. Os tubos foram mantidos em agitação orbital (*end-over-end*) a 45 rotações por minuto (rpm) para promover a adsorção dos íons Pb^{2+} durante 30 s a 90 min. Finalizado o tempo de adsorção, os tubos foram centrifugados a 2000 rpm por 2 min, o sobrenadante foi coletado e analisado usando o F AAS. Os dados obtidos foram tratados usando o software Matlab 2016a, avaliando o ajuste do conjunto de dados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (DE OLIVEIRA et al., 2013).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) para descrever a adsorção dos ácidos oxálico e malônico sobre o carvão vegetal. Este modelo tem sido amplamente usado para descrever o comportamento cinético do processo adsorptivo em matrizes complexas orgânicas e inorgânicas. A equação 4 descreve o modelo de pseudo-primeira ordem, na qual, k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), Q_e e Q_t referem-se à concentração (mg g^{-1}) adsorvida no tempo de equilíbrio (Q_e) e no tempo t (Q_t , t em minutos). Usualmente, processos sortivos com comportamento de pseudo-primeira ordem são associados à ocupação de um tipo de sítio de ligação (ATKINS; JONES, 2013; FRACHINI et al., 2021).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 4}$$

Devido à complexidade de algumas matrizes e processos sortivos, a reação de pseudo-segunda ordem foi proposta para a reação de cátions divalentes em matrizes complexas e soluções aquosas (HO; MCKAY, 1998). O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação 5, na qual k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q_e e Q_t referem-se à concentração (mg g^{-1}) sorvida no tempo de equilíbrio (Q_e) e no tempo t (Q_t , t em minutos). Este modelo assume ordem de velocidade da reação igual a 2 e costuma estar associado a processos de adsorção envolvendo dois ou mais tipos de sítios de ligação (ATKINS; JONES, 2013; FRACHINI et al., 2021).

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{Equação 5}$$

O modelo de Elovich é descrito pela Equação 6, na qual α e β são a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e extensão da camada de cobertura e energia de ativação (g mg^{-1}), Q_t refere-se à concentração (mg g^{-1}) sorvida no tempo t (minutos) (DE OLIVEIRA et al., 2013).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Equação 6}$$

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Moris (1963) (WEBER; MORIS, 1963) é descrito na Equação 7, na qual Q_t refere-se à concentração (mg/g) sorvida tempo t (minutos), k_{id} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) e C a espessura da camada limite na superfície do sorvente (mg g^{-1}). Pode apresentar até três inclinações, a primeira relacionada a difusão do analito na solução, a segunda relacionada a adsorção gradual no material, e a terceira é a condição de equilíbrio (DE OLIVEIRA et al., 2013).

$$Q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad \text{Equação 7}$$

4.8 Determinação dos parâmetros termodinâmicos

O estudo termodinâmico para a adsorção dos íons Pb^{2+} no IIP-PAN_{MWCNT} foi realizado usando tubos Falcon com capacidade para 15 mL, contendo 10,0 mg do material e 10,0 mL de solução de Pb^{2+} $3,00 \text{ mg L}^{-1}$, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C ($N=3$). Os tubos foram mantidos em banho termostático sob agitação orbital durante 18 minutos. Finalizado o tempo, a concentração de chumbo no sobrenadante foi determinada usando o sistema F AAS. De maneira similar, o estudo termodinâmico da adsorção da BSA foi avaliado usando uma solução de BSA na concentração de $1,20 \text{ g L}^{-1}$, variando a temperatura de 30 a 50°C . A concentração de BSA no sobrenadante foi determinada usando a espectrometria UV-Vis. As constantes termodinâmicas foram calculadas usando a equação de Van't Hoff, de acordo com as Equações 8 e 9.

$$\ln(k_d) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 8}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Equação 9

sendo k_d é o coeficiente de distribuição, ΔH° é a variação da entalpia da reação, ΔS° a variação na entropia, ΔG° a energia de Gibbs, R a constante universal dos gases, $8,314 \text{ L} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, e T a temperatura em Kelvin (K). Os cálculos para determinar o ΔG foram realizados nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C, uma vez que este parâmetro é afetado pela temperatura.

4.9 Estudos de isotermas de Adsorção

Os estudos de comportamento adsorptivo do IIP-PAN_{MWCNT} foram realizados em triplicata, usando tubos Falcon com capacidade para 15 mL contendo 10,0 mg do material e 10,0 mL de solução de Pb^{2+} , em concentrações de 3,00 a 110,0 mg L⁻¹. Os tubos foram mantidos em agitação orbital (*end-over-end*), a temperatura de 25°C e 45 rpm, durante 18 minutos. Finalizado o tempo, foram centrifugados a 3600 rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi coletado para determinação da concentração de Pb^{2+} . A concentração inicial (C_i) e em equilíbrio (C_{eq}) foram determinadas por F AAS. Os dados foram tratados usando o programa MatLab 2016a[®]. A concentração adsorvida (Q_e) foi calculada considerando a massa de material, em mg, e o volume da solução, em mL, de acordo com a Equação 10.

$$Q_e = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{m}$$

Equação 10

O coeficiente de distribuição (K_d) foi calculado pela razão C_{eq}/Q_e , seu valor indica a magnitude da adsorção de determinado adsorvato em um sólido.

As isotermas de adsorção foram obtidas de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para um e para dois sítios, usando a ferramenta *cftool* (*Interactive Environment for fitting curves too one-dimentional data*), do programa MatLab 2016a[®]. Os coeficientes de regressão foram restringidos a valores positivos

com 95 % de confiança e calculados pelo método não-linear dos mínimos quadrados usando o algoritmo *Trust-region* (região de confiança).

O modelo de Langmuir é aplicado por meio da Equação 11, assumindo uma monocamada de adsorção na qual o adsorvato interage com um número definido de sítios localizados, equivalentes e sem interações laterais adsorvato-adsorvato (CONSTANTINO et al., 2017a).

$$Q_e = \frac{b K C_{eq}}{1 + (K C_{eq})} \quad \text{Equação 11}$$

na qual Q_e é a concentração do adsorbato na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração do adsorbato da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), b é a constante relacionada a capacidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), e K é uma constante relacionada a afinidade de adsorção. O modelo de Langmuir permite avaliar o favorecimento termodinâmico de um processo de adsorção por meio do cálculo do fator de separação, ou parâmetro de equilíbrio, R_L , apresentado na Equação 12.

$$R_L = \frac{1}{1 + (K C_0)} \quad \text{Equação 12}$$

onde K é o parâmetro de afinidade obtido pelo modelo de Langmuir e C_0 é a concentração inicial mais alta usada nos processos de adsorção. Quando $0 < R_L < 1$ tem-se um processo adsorvativo favorável, quando $R_L > 1$, tem-se um processo desfavorável termodinamicamente (CONSTANTINO et al., 2017a).

O modelo de Freundlich é calculado pela Equação 13 e considera adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme da energia e afinidade de adsorção ao longo de uma superfície heterogênea. Assume a ocupação dos sítios de adsorção em ordem decrescente de afinidade de adsorção, com diminuição exponencial da afinidade de interação ao longo do processo.

$$Q_e = K C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 13}$$

onde n é uma constante relacionada a heterogeneidade da superfície, indicando um sistema mais heterogêneo conforme se aproxima de zero, e K a constante relacionada a capacidade adsortiva.

O modelo de Sips combina as equações de Langmuir e Freundlich, é usado para predizer um sistema heterogêneo, como exibido na Equação 14. Este modelo assume que o número de termos presentes na equação equivale ao número de sítios de ligação com energias diferentes. Portanto, quando apenas um termo está presente pode-se considerar um processo sortivo de natureza única. Por outro lado, quando a equação apresentar dois ou mais termos, assume-se a existência de pelo menos dois sítios de naturezas distintas, provavelmente um de natureza química e outro de natureza física. Adicionalmente, em caso de concentrações muito baixas de sorbato, a equação se resume ao modelo de Freundlich e, em caso de concentrações elevadas, ao modelo de Langmuir (CONSTANTINO et al., 2017a; GALUNIN et al., 2014).

$$Q_e = \sum_{i=1}^J \frac{b_i (K_i C_{eq})^{n_i}}{1 + (K_i C_{eq})^{n_i}} \quad \text{Equação 14}$$

4.10 Otimização das condições de pré-concentração

Usando o sistema ISd-SPE, as condições ótimas para a pré-concentração de Pb^{2+} foram avaliadas sequencialmente em quatro etapas. Na primeira foram determinados os parâmetros associados à composição da solução tampão, conforme apresentado na seção 4.5. Na segunda etapa, os parâmetros físicos relacionados à pré-concentração: massa do adsorvente (25 a 100 mg), tempo (30 s a 5 min) e posição da seringa no ultrassom, de acordo com a Figura 4-5. Na terceira etapa os parâmetros relacionados ao eluente foram otimizados: volume (250 a 1000 μL) e concentração de HCl (0,25 a 1,0 mol L^{-1}). Por último, o volume da amostra foi avaliado de 10,0 a 20,0 mL, a capacidade máxima da seringa, pois a realização de ciclos de pré-concentração sequenciais tornaria o método dispendioso e, nesta tese, o objetivo é simplificá-lo.

Figura 4-5 – Fotografia do banho ultrassônico com as posições indicadas pelos números de 1 a 13.



4.11 Parâmetros Analíticos

Foram calculados os parâmetros analíticos segundo as definições da União Internacional de Química pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*): linearidade da curva analítica, FPC, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), frequência analítica (FA), precisão e exatidão (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). Também foram calculados a eficiência de concentração (EF) e índice de consumo (CI) visando avaliar a eficiência do sistema de pré-concentração, no que diz respeito ao tempo e volume de amostra necessários para o desempenho do método. Dessa forma a EF define o FPC e um minuto, enquanto o CI é determinado pela razão entre o volume da amostra e o FPC.

Uma curva analítica foi construída preconcentrando soluções contendo íons Pb^{2+} na faixa de concentração de $1-30 \mu g L^{-1}$, pH 6,00, tampão acetado/ácido acético (N=3). Paralelamente, outra curva analítica foi construída sem a etapa de pré-concentração na faixa de concentração de 100 a $800 \mu g L^{-1}$, analisada diretamente no sistema FIA-TS-FF-AAS. O FPC foi calculado pela razão do coeficiente angular da curva analítica com a etapa de pré-concentração e o coeficiente angular da curva analítica sem a etapa de pré-concentração. Os valores de LD e LQ foram calculados segundo recomendações da IUPAC, como apresentado nas Equações 15 e 16.

$$LD = \frac{3dp}{b} \quad \text{Equação 15}$$

$$LQ = \frac{10dp}{b} \quad \text{Equação 16}$$

onde dp é o desvio padrão da medida do branco analítico ($N=10$) e b é o coeficiente angular da curva analítica. Em seguida, o LQ teórico para a curva com pré-concentração foi avaliado experimentalmente e inserido como primeiro ponto da curva analítica. A FA foi determinada como o número de ciclos de pré-concentração-eluição por hora (h^{-1}). A precisão intra ($N=10$) e inter-dia ($N=2$) do método foi avaliada para as concentrações inicial e final da curva, de 1,00 e 30,0 $\mu g L^{-1}$. A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão linear obtido para a curva analítica contendo a etapa de pré-concentração foi determinado usando o programa Origin Pro 8.5[®].

A durabilidade do adsorvente IIP-PAN_{MWCNT} foi avaliada mediante ciclos de pré-concentração de uma solução de Pb^{2+} nas condições otimizadas (seção 5.8), realizados a cada 30 ciclos de pré-concentração/eluição ($N=3$).

4.12 Estudo de Interferentes

A influência dos íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} no método proposto foi avaliada usando soluções binárias do Pb^{2+} /interferente, tendo em vista a presença destes íons nas amostras e a possibilidade de ocuparem os sítios de ligação. Este estudo foi realizado pela pré-concentração das soluções binárias a 20,0 $\mu g L^{-1}$ de chumbo contendo o possível íon interferente em condições otimizadas. A interferência avaliada individualmente foi considerada quando o íon interferente altera a absorbância do Pb^{2+} em $\pm 10 \%$.

4.13 Aplicação em amostras reais

A aplicabilidade do método proposto em amostras reais foi avaliada pela determinação de Pb^{2+} em duas amostras de leite bovino desnatado, adquiridas em supermercados locais na região de Londrina, Pr.

As amostras foram inicialmente digeridas usando o método de digestão ácida assistida por micro-ondas. Para isto, 5,15 g da amostra (5,00 mL) foram adicionados a um tubo de Teflon, misturados com 10,2 mL de água ultrapura e 3,00 mL de HNO_3 65,0 %. A mistura foi mantida em *overnight* (24 h) para pré-digestão da amostra. Em seguida, 1,8 mL de peróxido de hidrogênio (50,0 %) foram adicionados e a mistura foi submetida à digestão ácida utilizando micro-ondas Ethos One Milestones Inc® (Sorisole, Itália) em potencial constante de 1000 W e um gradiente de temperatura linear. O programa de aquecimento foi: etapa 1 - aquecimento até 120 °C (0,0 - 12,0 min); etapa 2 - temperatura constante em 120 °C (12,1 - 17,0 min); etapa 3 - aquecimento até 190 °C (17,1 - 27,0 min); etapa 4 – temperatura constante em 190 °C (27,1 - 42,0 min) e tempo de exaustão de 30 minutos. Finalizada a digestão ácida, as amostras evaporadas até quase *secura* em béckers de 100,0 mL e chapa de aquecimento. O resíduo foi resfriado e dissolvido em água ultrapura, tamponado com tampão $\text{H}_3\text{CCOO}^-/\text{H}_3\text{CCOOH}$ 15 mmol L^{-1} , o pH foi ajustado para 6,00 e o volume para 50,0 mL usando balão volumétrico, de acordo com as condições otimizadas. Os brancos analíticos foram preparados pelo mesmo procedimento e todas as amostras foram digeridas em triplicata. Uma ilustração do procedimento é apresentada na Figura 4-6.

As amostras de leite bovino também foram preparadas pelo método proposto e, para isso, 5,15 g da amostra foi tamponada com $\text{H}_3\text{CCOO}^-/\text{H}_3\text{CCOOH}$ a 15 mmol L^{-1} , o pH foi ajustado para 6,00 e o volume para 50,0 mL com auxílio de um balão volumétrico, de acordo com as condições otimizadas. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana 0,45 μm , conforme exibido pela Figura 4-7.

Após o preparo, as amostras foram submetidas à pré-concentração no sistema ISd-SPE usando o $\text{II-PAN}_{\text{MWCNT}}$ como adsorvente e o eluente foi analisado no sistema FIA-TS-FF-AAS para determinação da concentração de Pb^{2+} . Os testes de adição/recuperação de soluções padrão de íons Pb^{2+} foram realizados para todas as amostras nas concentrações de 3,0 e 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Com intuito de conferir a exatidão, esses resultados foram comparados com o método de digestão ácida assistida por micro-ondas.

Figura 4-6 - Ilustração do preparo da amostra usando digestão ácida assistida por micro-ondas.

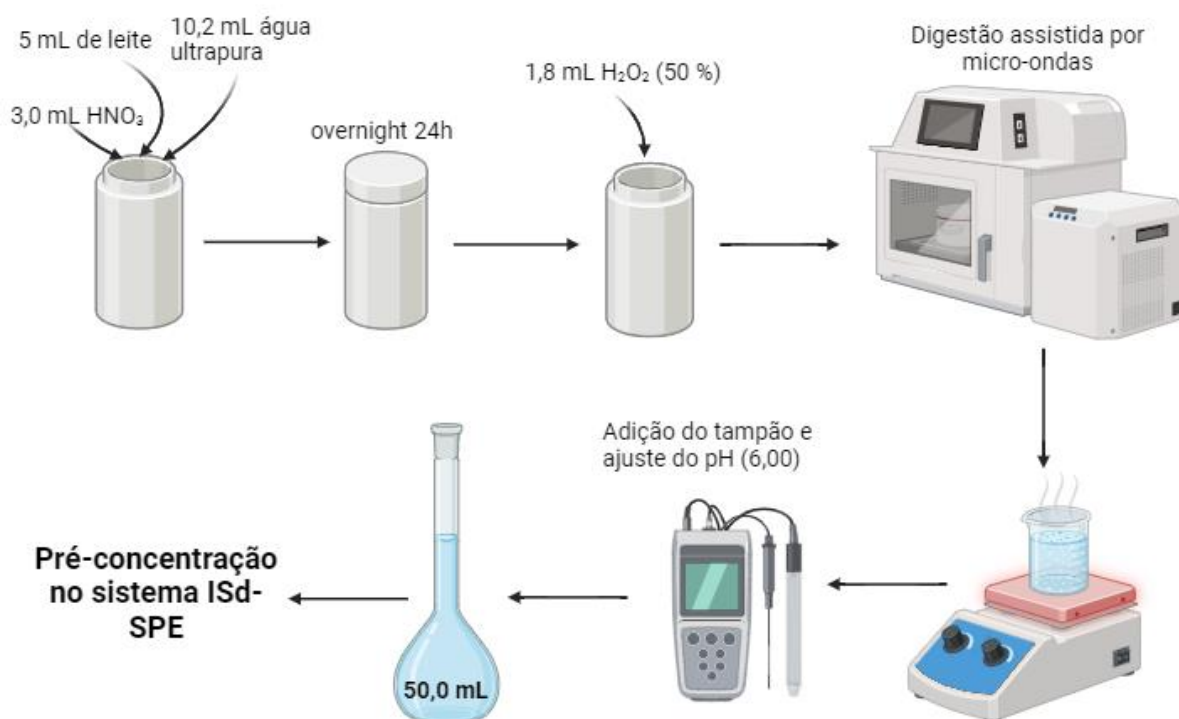
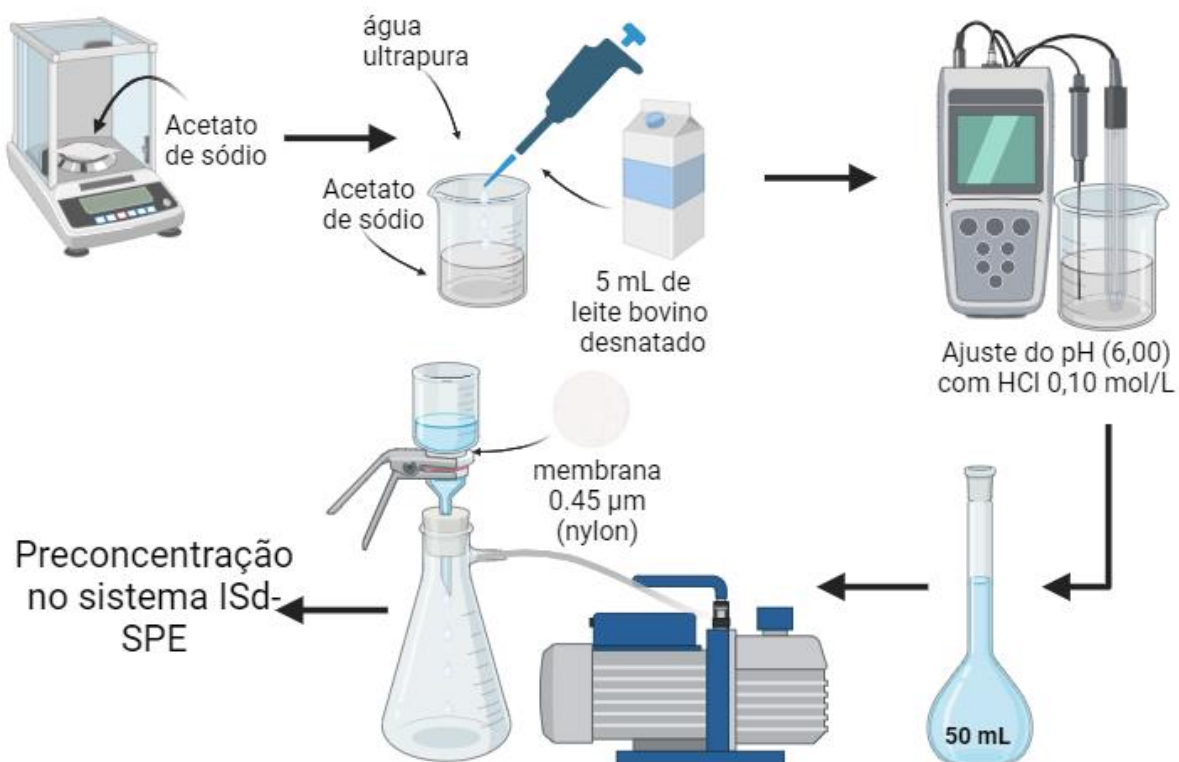


Figura 4-7 Ilustração do preparo da amostra usando o método proposto.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLECTÂNCIA ATENUADA

A análise dos materiais por ATR-FTIR permitiu identificar os principais grupos funcionais, demonstrando perfis diferentes para os materiais suportados em MWCNT e sintetizados na ausência de MWCNT, exibidos nas Figuras 5-1 a 5-4. Nos espectros referentes aos MWCNT, funcionalizações e polimerizações, são observadas bandas em 1537-1509 e 1133-909 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos dos grupos C=C aromático e dobramento do grupo C=C, respectivamente (ABU SAMAH et al., 2020; CHOPRA et al., 2019; FAYAZI et al., 2016; GHANEI-MOTLAGH; TAHER, 2017; MA; KIM; TANG, 2006; MERCK, 2023). A partir da oxidação dos nanotubos é possível observar bandas em 1791-1687 e 1366-1364 cm^{-1} , decorrentes do estiramento dos grupos C=O e OH, resultado do processo de oxidação ou da incorporação do TRIM e HEMA nos polímeros (CAPELARI et al., 2021; CHOPRA et al., 2019; LIANG et al., 2019; STOBINSKI et al., 2010). As bandas entre 1067 e 600 cm^{-1} podem ser associadas aos estiramentos dos grupos Si-O-Si e C-Cl, respectivamente, provenientes da modificação com CTPMS (MERCK, 2023; MORETTI et al., 2016; PRETE et al., 2019; ZEITLER; BROWN; BROWN, 1957). Após as etapas de polimerização, a região próxima a 1274-1265 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo C-O proveniente do TRIM e HEMA, enquanto a região próximo a 1629-1514 cm^{-1} , ao estiramento das ligações C=C (ABU SAMAH et al., 2020; MERCK, 2023). Cabe salientar o perfil similar dos espectros de FTIR para os materiais na ausência e na presença do recobrimento com BSA. Por fim, os espectros de ATR-FTIR indicam a ocorrência das modificações nos MWCNT.

Os polímeros impressos na ausência de MWCNT apresentam perfil espectral similar, conforme exibido pela Figura 5-4. Na região 3387 cm^{-1} aparecem os estiramentos OH, provenientes do PAN ou moléculas de água adsorvidas. Em 2969

cm^{-1} a banda pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de grupos CH_2 e CH_3 (CHOPRA et al., 2019; HASANAH et al., 2021); e em 1724 cm^{-1} ao estiramento $\text{C}=\text{O}$. As bandas em 1626 e 966 cm^{-1} podem ser referentes ao estiramento e dobramento do grupo $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ da ATU e TRIM, ou a sobreposição do estiramento $\text{N}=\text{N}$ do grupo azo do ligante PAN (BASAGLIA et al., 2017; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018). Para 1467 cm^{-1} há o estiramento assimétrico $\text{C}=\text{S}$ e em 1390 cm^{-1} a deformação angular fora do plano de grupos OH . Em 1258 e 1140 cm^{-1} pode encontrar-se a banda referente ao estiramento do grupo $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}$ do TRIM. Finalmente, o sinal em 750 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{S}$ (DE OLIVEIRA et al., 2019c; JENSEN, K.A, NIELSEN, 1966; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018). Diante do exposto, os espectros de ATR indicam a ocorrência da polimerização, por meio dos grupos funcionais identificados.

Figura 5-1 – Espectros ATR-FTIR para as etapas das modificações dos MWCNT.

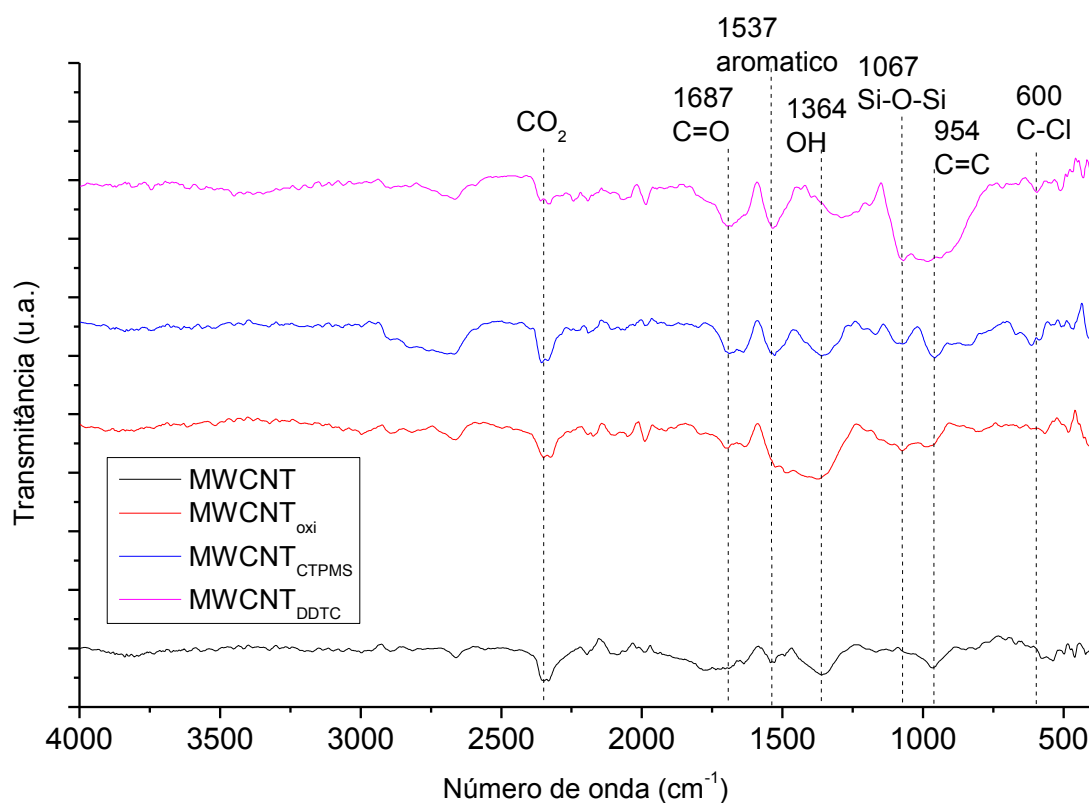


Figura 5-2 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros suportados em MWCNT.

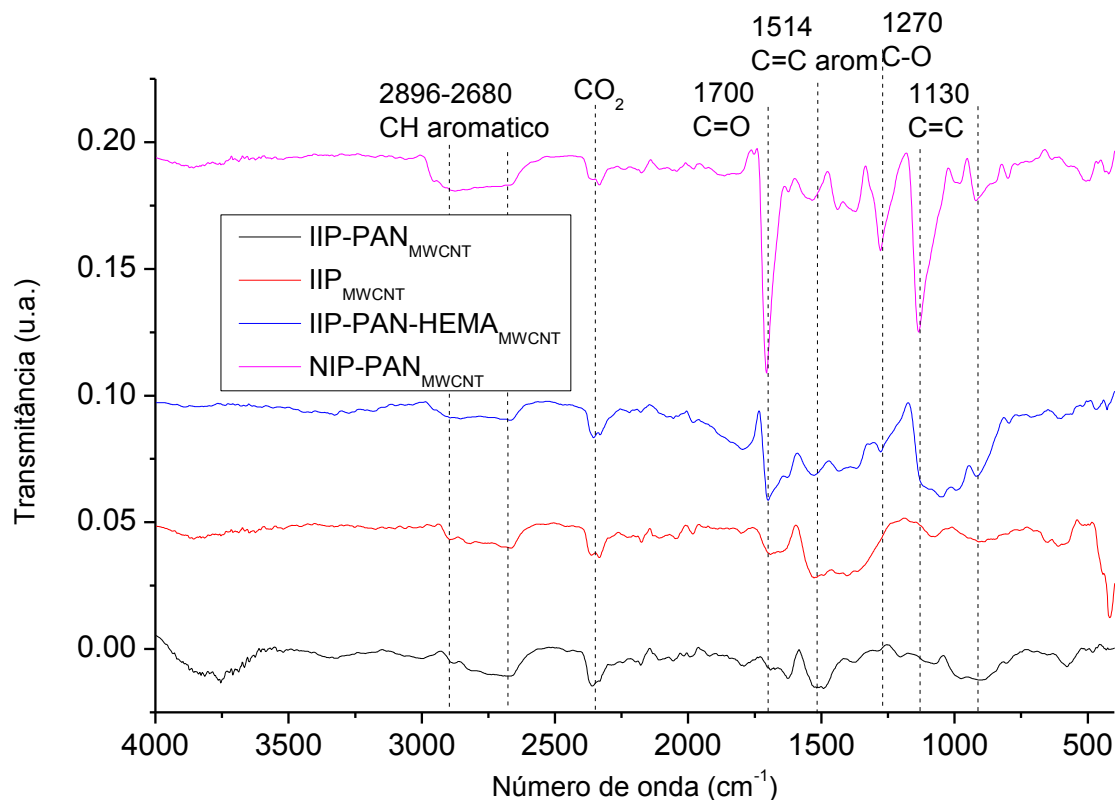


Figura 5-3 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros suportados em MWCNT com BSA.

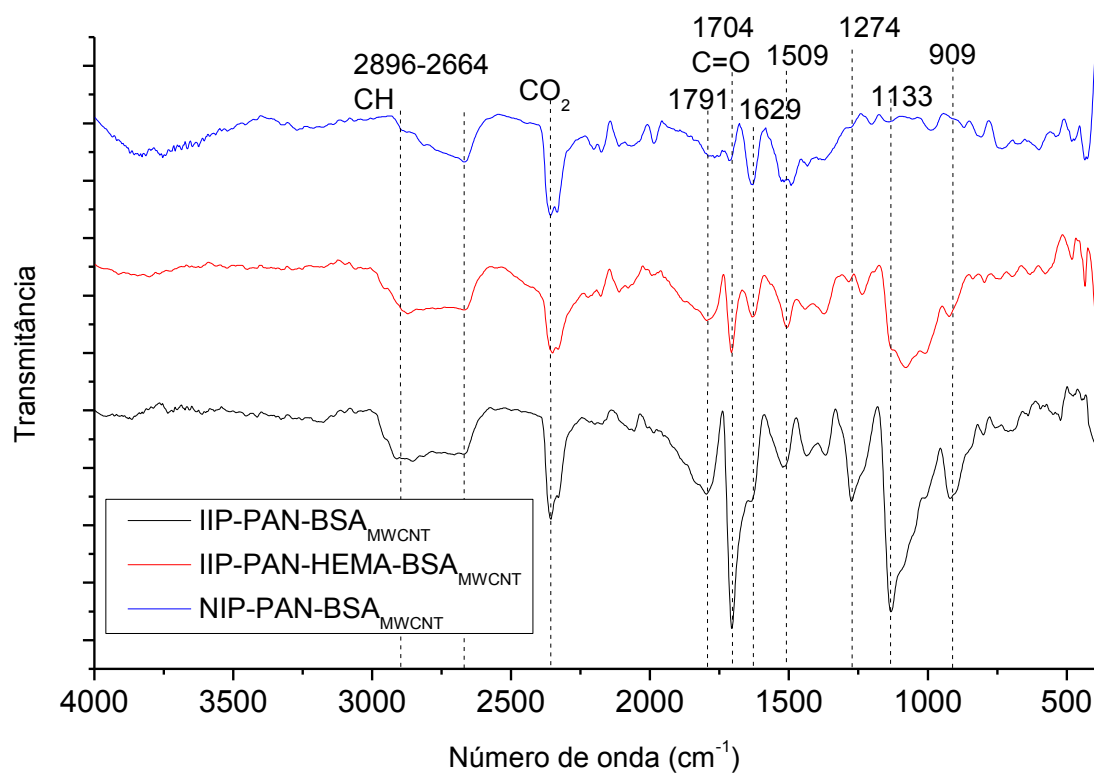
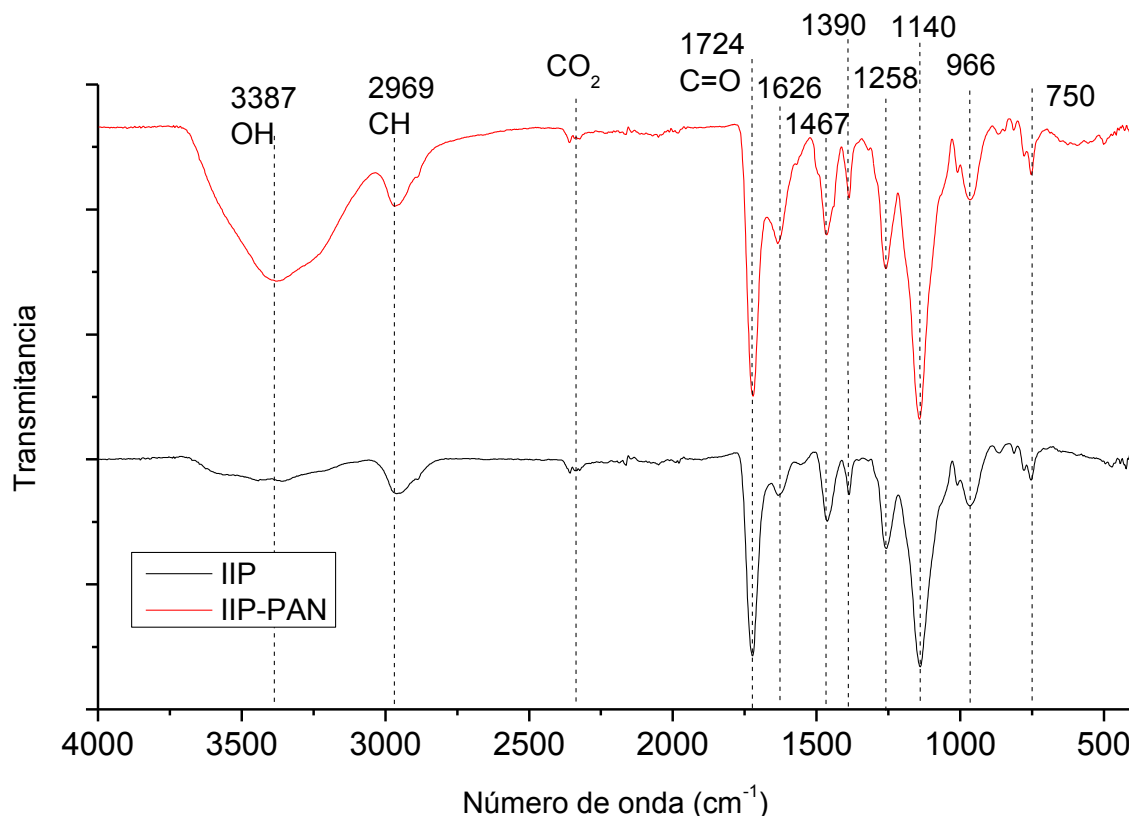


Figura 5-4 – Espectros ATR-FTIR para os polímeros sem MWCNT.



5.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é útil para identificar as formas estruturais de carbono presentes nas amostras. Para os compostos derivados do grafeno, há três bandas importantes: D, G e 2D (CAPELARI; TARLEY, 2019; MAHAR et al., 2019). A banda D (diamante), localizada entre 1200 e 1400 cm^{-1} , é atribuída à hibridação sp^3 e relaciona-se a desordem ou imperfeições da estrutura, originadas de planos finitos do grafite, anéis com defeitos, vacâncias, pares heptágono-pentágono, torções e heteroátomos (DATSYUK et al., 2008; PIAO et al., 2021).

A banda G (grafite), localizada entre 1500 e 1600 cm^{-1} , corresponde às vibrações dentro do plano do carbono com hibridação sp^2 e relaciona-se a ordenação da estrutura. Esta banda é decorrente dos modos de respiração do anel de seis átomos de carbono (FERRARI; BASKO, 2013; PIAO et al., 2021). A proporção entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) é usada para avaliar a

característica gráfica ou amorfa do carbono. Adicionalmente, estudos apontam para a relação entre o aumento do índice I_D/I_G e as modificações efetuadas na superfície dos MWCNT (DATSYUK et al., 2008; MAHAR et al., 2019). A banda encontrada entre 2670-2680 é conhecida por 2D e é um reflexo da banda D, relacionada a estrutura da banda eletrônica e orientação relativa das camadas (FERRARI; BASKO, 2013).

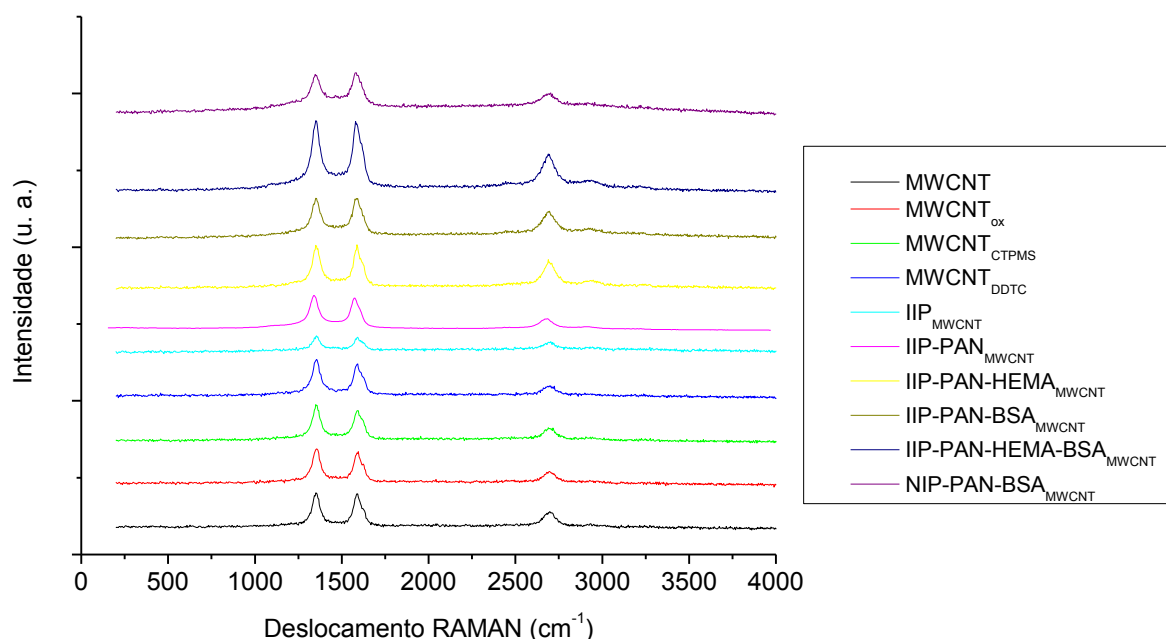
A Figura 5-5 e a Tabela 5-1 exibem o perfil e os valores de deslocamento e intensidade encontrados para os materiais sintetizados. O aumento da razão I_D/I_G indica a extensão do dano causado às folhas de grafeno após a funcionalização, como demonstrado por Chopra et. Al. 2019. O ambiente ácido ataca a estrutura hexagonal dos átomos de carbono e quebra a ligação dupla C=C, aumentando o número de carbonos com hibridação sp^3 e servindo como ponte para a inserção de grupos funcionais (CHOPRA et al., 2019). Quanto ao perfil dos espectros, nota-se uma similaridade entre os materiais, indicando alterações mínimas na estrutura e cristalinidade dos MWCNT após as modificações e polimerização via *iniferter*, bem como observado nos espectros de FTIR. Adicionalmente, observa-se pouca ou nenhuma alteração no perfil dos espectros RAMAN após o recobrimento dos materiais IIP-PAN_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT} e NIP-PAN_{MWCNT} com BSA, corroborando com a camada fina e heterogênea indicada pelos espectros de FTIR.

Tabela 5-1 - Dados de posição e intensidade das bandas D, G e 2D dos espectros de Raman para os materiais sintetizados

Material	Banda D		Banda G		I_D/I_G	Banda 2D	
	D* (cm ⁻¹)	I* (u.a.)	D* (cm ⁻¹)	I* (u.a.)		D*	I*
MWCNT	1353	17,85	1592	19,38	0,92	2700	10,29
MWCNT _{ox}	1351	21,43	1591	19,39	1,11	2692	6,84
MWCNT _{CTPMS}	1351	21,94	1592	18,02	1,22	2693	6,96
MWCNT _{DDTC}	1357	23,70	1592	20,07	1,14	2695	6,25
IIP-PAN _{MWCNT}	1351	23,47	1588	20,09	1,12	2690	9,80
IIP _{MWCNT}	1353	9,57	1592	8,40	1,14	2696	5,66
IIP-PAN-HEMA _{MWCNT}	1350	26,69	1593	26,51	1,01	2692	16,78
IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	1351	23,61	1585	23,04	1,02	2694	14,70
IIP-PAN-HEMA-BSA _{MWCNT}	1351	42,35	1577	41,74	1,01	2692	20,87
NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	1351	29,90	1579	31,0	0,964	2692	14,52

* D – deslocamento; I – intensidade.

Figura 5-5 - Espectros Raman para MWCNT, modificações e polímeros suportados em MWCNT.



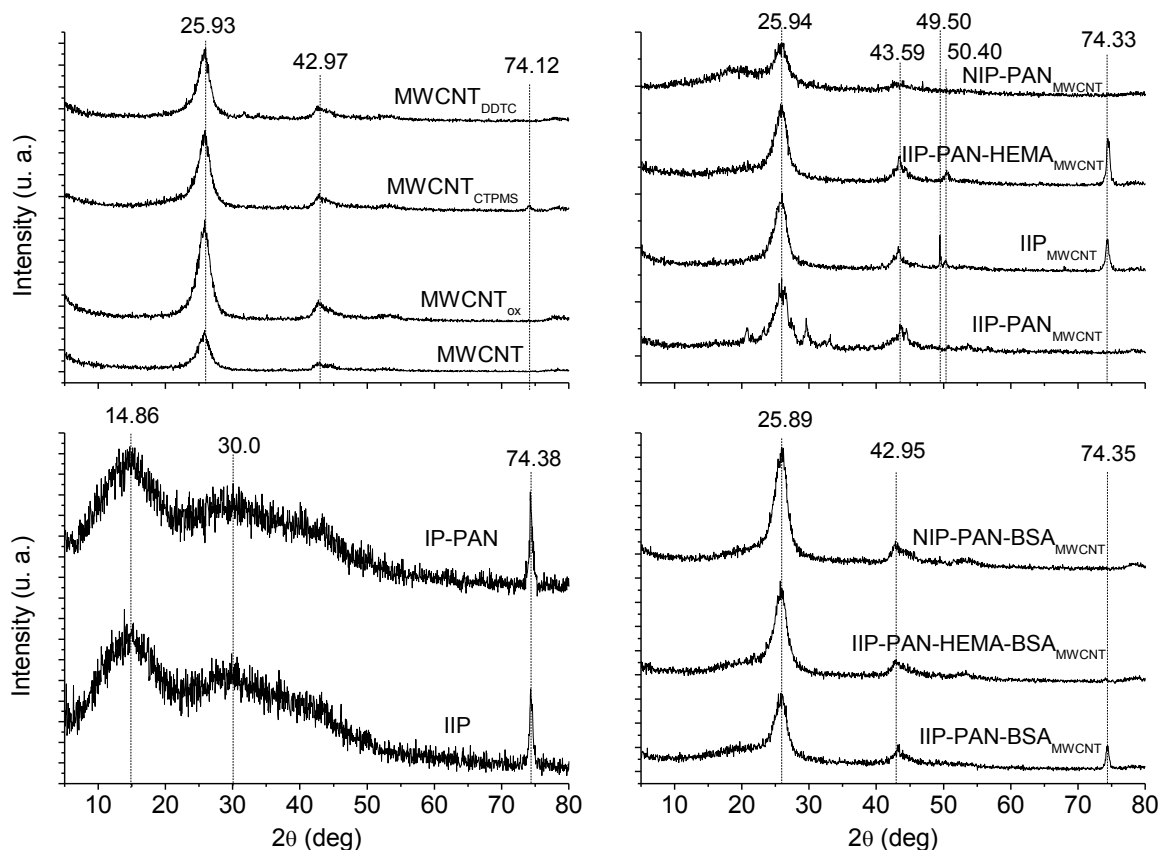
5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os dados por análise de DRX são úteis para avaliar o espaçamento interlamelar, deformações estruturais e impurezas, bem como verificar alterações na cristalinidade ao longo das etapas de síntese. Os perfis de DRX para os materiais sintetizados e modificações do MWCNT são apresentados na Figura 5-6. Dois picos presentes são característicos dos MWCNT: o primeiro referente ao plano (002) localizado próximo a $2\theta=25-26^\circ$, atribuído ao espaçamento intercamadas, e $2\theta=42-44^\circ$, referente ao plano (100), atribuído às folhas de grafeno presentes nos MWCNT (ARRECHEA et al., 2020; HAZARIKA; CHINNAMUTHU; BORAH, 2022; MAHAR et al., 2019).

Em virtude da posição (002) estar relacionada ao número de camadas, é possível atribuir variações quanto à intensidade e largura deste pico a mudanças no espaçamento intercamadas, distorções de rede e à orientação do nanotubo de carbono em vista dos processos de modificação. Adicionalmente, o pico referente à posição (100) e os demais picos da família (h k 0) trazem informações sobre possíveis modificações nas folhas dos MWCNT (BELIN; EPRON, 2005; HAZARIKA;

CHINNAMUTHU; BORAH, 2022). A similaridade nos picos de DRX para os planos (002) e (100) encontrados para MWCNT, modificações e polimerizações realizadas sobre os MWCNT demonstram pouca ou nenhuma alteração em sua estrutura.

Figura 5-6 - Espectros DRX do MWCNT, funcionalizações e polímeros sintetizados.



Para os polímeros sintetizados sobre a superfície dos MWCNT, também foram observados picos próximos a $2\theta=50^\circ$ e $2\theta=74^\circ$, sendo atribuídos à estrutura polimérica, uma vez que não são característicos dos compostos derivados do grafeno. O pico próximo a 50° se refere ao plano (402), e o pico próximo a 74° possivelmente se refere ao plano (404) também presente nos polímeros com ATU sintetizados por Mishra e Verma (2017). Ainda, para o NIP-PAN_{MWCNT}, a incorporação da BSA não alterou o perfil dos difratogramas, tampouco promoveu o aparecimento de novos picos, corroborando com o fino recobrimento apontado pelos dados de RAMAN. Quanto aos polímeros não suportados em MWCNT, IIP e IIP-PAN, exibem estrutura primordialmente amorfa, com halos próximos a $2\theta=14^\circ$ e

2 θ =30° (BELIN; EPRON, 2005; DING et al., 2022; MANIMARAN et al., 2019; SINGH; IYER; GIRI, 2010).

5.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O comportamento térmico dos polímeros foi avaliado pelas curvas de TGA e DTG, no intervalo de 30-900°C, em atmosfera de N₂. As temperaturas *onset*, massas residuais e eventos de degradação são apresentados na Tabela 5-2. Para as modificações realizadas aos MWCNT, MWCNT_{ox}, MWCNT_{CTPMS} e MWCNT_{DDTC} as curvas TGA e derivadas DTG são apresentadas na Figura 5-7. MWCNT e MWCNT_{ox} não apresentaram eventos de degradação, mas uma perda constante conforme o aumento da temperatura, com massa residual de 94 % para ambos. O baixo número de grupos funcionais inseridos e a secagem dos materiais em temperatura maior (90°C), comparado aos outros materiais, contribuem para a ausência de eventos de perda de massa. Os eventos associados à degradação de grupos orgânicos contendo cisão entre as ligações Si-C e C-C e SCH (580°C) e à mineralização dos compostos de carbono (766°C) (PEREIRA et al., 2015) foram observados para MWCNT_{CTPMS} e MWCNT_{DDTC}, demonstrando a eficiente funcionalização. As temperaturas *onset* para MWCNT_{CTPMS} e MWCNT_{DDTC} (Tabela 5-2) indicam diminuição da estabilidade térmica após as funcionalizações dos MWCNT.

Para os polímeros sintetizados, as curvas TGA e derivadas DTG são apresentadas na Figura 5-8. A maior perda de massa observada para IIP-PAN pode indicar mais água adsorvida pelo material. Além disso, um evento associado à degradação dos segmentos da ATU e quebra das cadeias poliméricas curtas (SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018) foi observado para NIP-PAN_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT}, IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, NIP-PAN-BSA_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA-BSA_{MWCNT} em 259-282°C. Outro evento atribuído à descarboxilação do TRIM e quebra das cadeias poliméricas maiores esteve presente em 380-476°C para IIP-PAN_{MWCNT}, IIP_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT}, NIP-PAN_{MWCNT}, IIP-PAN e IIP. As temperaturas *onset* demonstram melhora da estabilidade térmica na ausência dos MWCNT, atribuída ao uso da ATU, como reportado por outros autores. (DE OLIVEIRA et al., 2019c; LULIŃSKI et al., 2014; SUQUILA; OLIVEIRA; TARLEY, 2018).

Adicionalmente, a estabilidade térmica de polímeros está associada ao grau de reticulação, demonstrando-a ser maior para os IIP sintetizados na ausência dos MWCNT, via bulk. Conforme exibido pela Figura 4-2, a molécula de ATU é menor, em comparação ao TRIM, facilitando sua ligação aos radicais formados sobre o MWCNT_{DDTC}. Em contrapartida, o TRIM apresenta maior impedimento estérico na polimerização sobre superfície, diminuindo a reticulação dos polímeros sobre MWCNT. Dessa forma, os radicais livres estão dispersos no solvente porogênico pela agitação constante no caso da síntese via bulk, polymerizando o monômero e o reticulante mais homoganeamente em relação à estratégia em superfície.

Figura 5-7 – Curvas termogravimétricas (a) e derivada DTG (b) para MWCNT e modificações.

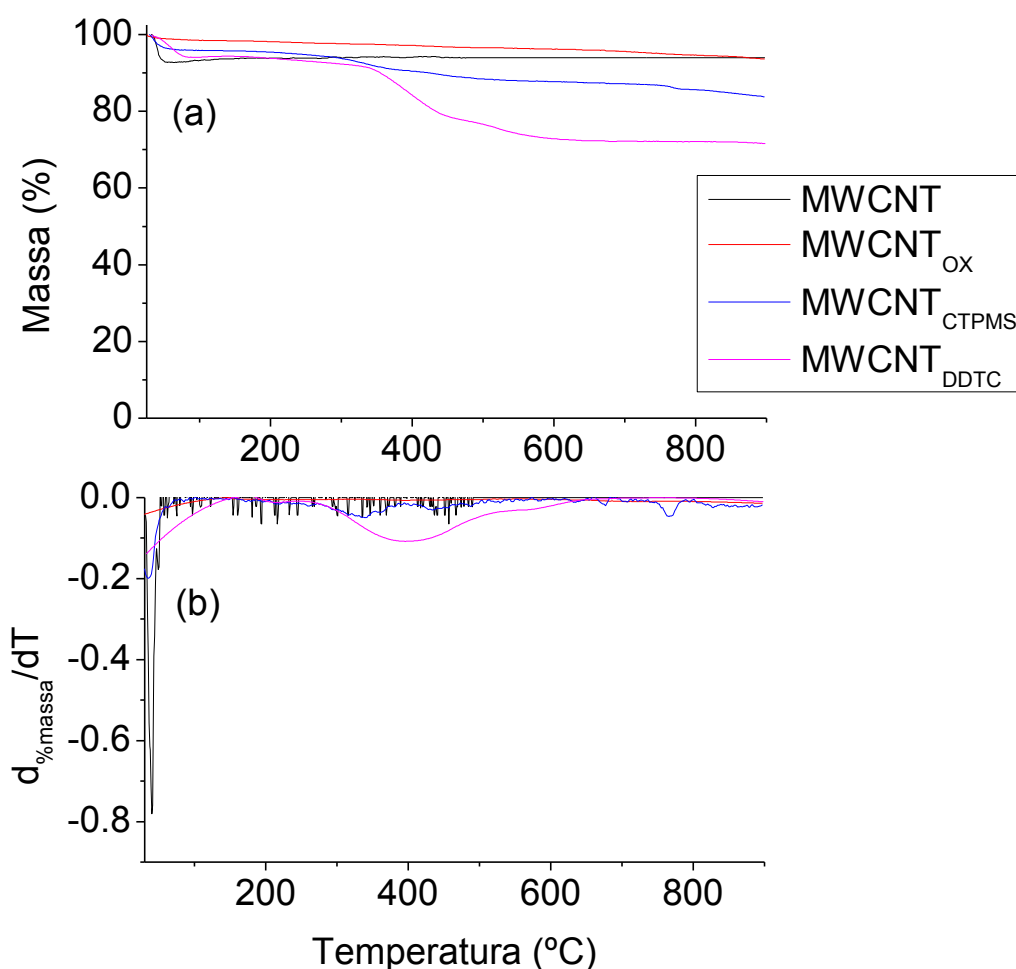
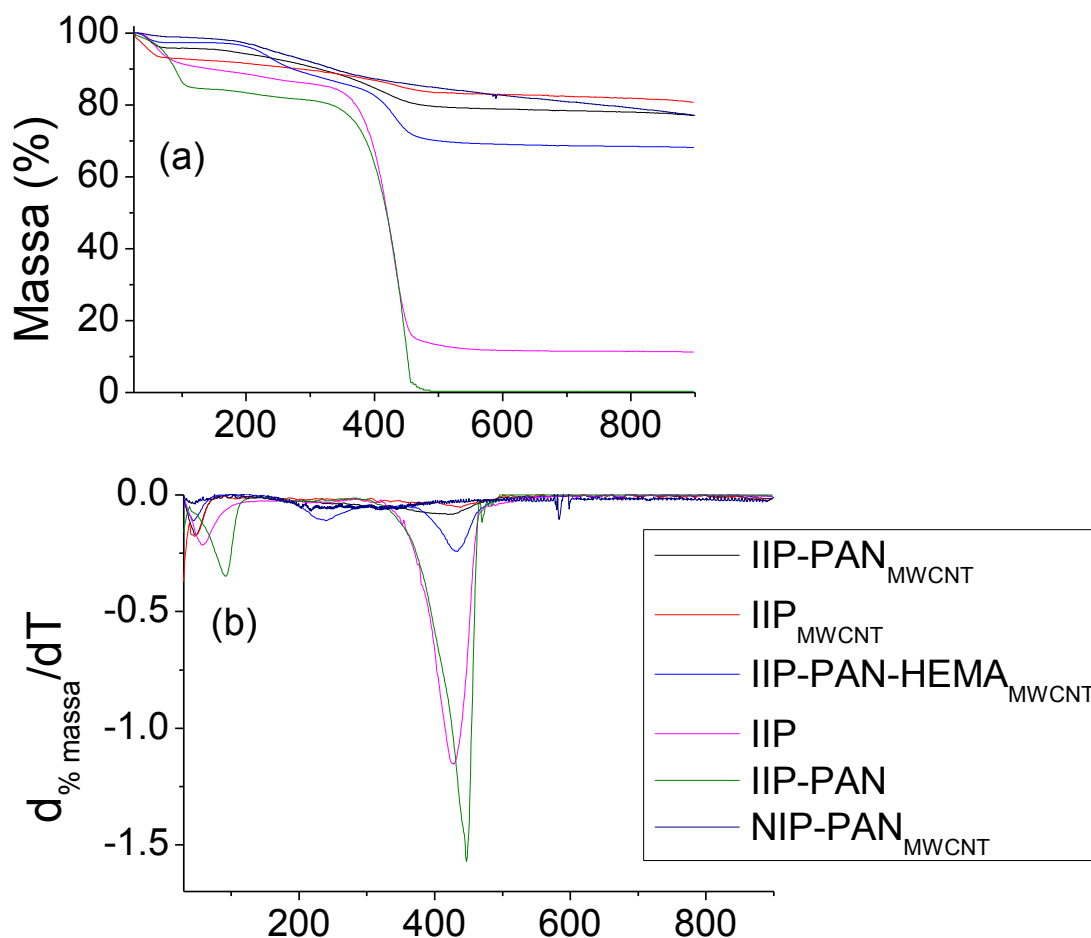


Figura 5-8 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada DTG para polímeros suportados em MWCNT.



Quanto a massa residual, os polímeros sintetizados sobre a superfície dos MWCNT apresentaram as maiores massas residuais, atribuído à resistência térmica dos MWCNT. Por outro lado, os polímeros sintetizados na ausência de MWCNT apresentaram massa residual notavelmente menor, de 0-12 %.

As curvas TGA e derivadas DTG para os polímeros modificados com BSA são exibidas na Figura 5-9. Não apresentam eventos de perda de água, possivelmente devido ao processo de secagem e armazenamento em geladeira. O primeiro evento apresentado por estes polímeros pode ser atribuído à degradação dos segmentos da ATU, ocorrendo em 243-298°C. Cabe salientar a maior perda de massa neste evento para o NIP-PAN_{MWCNT}, relacionando-o a maior massa polimérica formada. O segundo evento ocorreu em 500-515°C, atribuído à descarboxilação e a quebra de cadeias poliméricas maiores. As temperaturas *onset* e massas residuais

demonstram pouca ou nenhuma alteração na estabilidade térmica dos polímeros após a incorporação da BSA em sua superfície, bem como aumento das massas residuais, quando comparados aos respectivos polímeros na ausência da modificação com BSA.

Finalmente, o perfil das curvas TGA corrobora com a polimerização na superfície dos MWCNT, apontando para a eficiência dos processos de síntese, devido ao aumento da massa residual para as modificações e polímeros, bem como a presença de eventos de degradação térmica atribuídos aos grupos inseridos. As porcentagens residuais foram maiores para $IIP_{MWCNT} > IIP-PAN_{MWCNT} > IIP-PAN-HEMA_{MWCNT}$, mostrando maior interconexão entre as cadeias poliméricas e as folhas de nanotubo.

Figura 5-9 - Curvas termogravimétricas (a) e derivada DTG (b) para os polímeros suportados em MWCNT com recobrimento pela BSA.

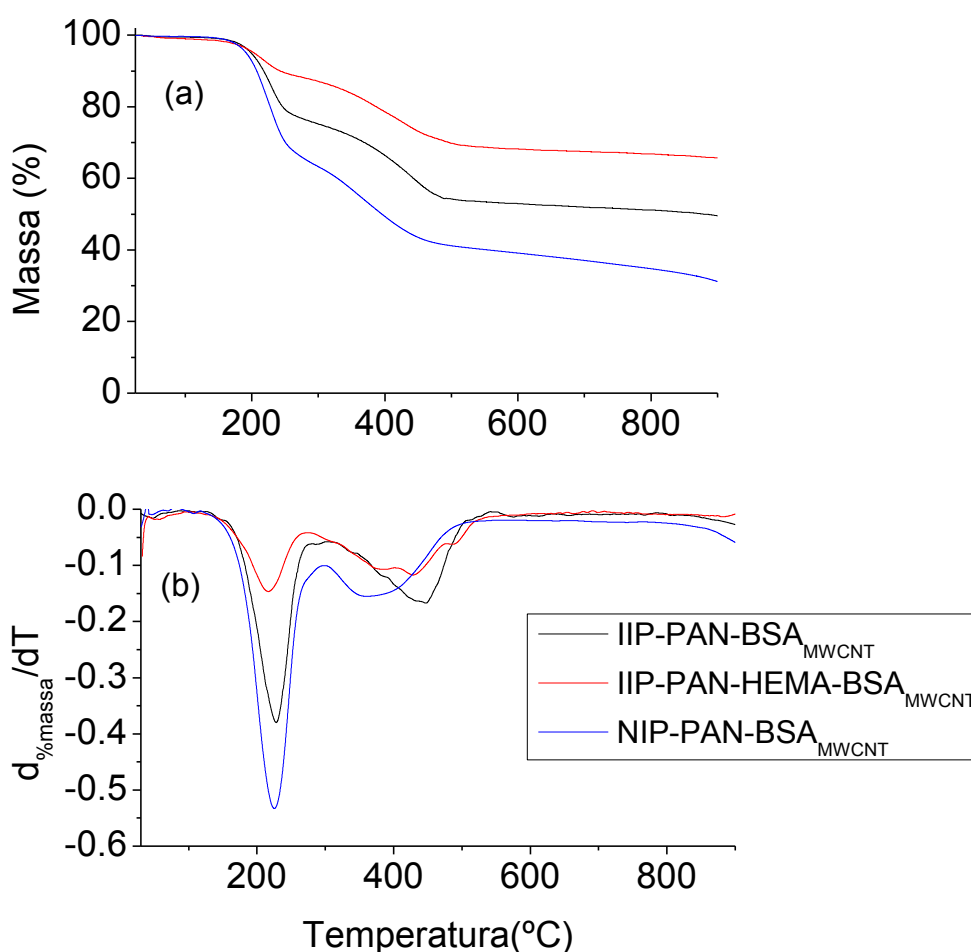


Tabela 5-2 – Temperaturas *onset* e massas residuais obtidas pelas curvas termogravimétricas para os adsorventes sintetizados.

Adsorvente	Tonset (°C)	Massa residual (%)	Água	Cadeias curtas/ ATU	Cadeias maiores e descarboxilação	Cisão SiCH	Mineralização do carbono
MWCNT _{CTPMS}	280	84 %	60°C (4 %)	-	-	580°C (21 %)	-
MWCNT _{DDTC}	240	72 %	36°C (36 %)	-	-	-	766°C (1 %)
IIP-PAN _{MWCNT}	200	77 %	49°C (2 %)	-	476°C (13 %)	-	-
IIP _{MWCNT}	180	81 %	56°C (4 %)	-	438°C (11 %)	-	-
IIP-PAN-HEMA _{MWCNT}	183	68 %	61°C (1 %)	282°C (6 %)	470°C (17 %)	-	-
NIP-PAN _{MWCNT}	180	78 %	91°C (1 %)	259°C (13 %)	380°C (26 %)	-	-
IIP	380	12 %	58°C (3 %)	-	468°C (54 %)	-	-
IIP-PAN	380	0 %	93°C (11 %)	-	477°C (75 %)	-	-
IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	191	53 %	-	243°C (23 %)	505°C (31 %)	-	-
IIP-PAN-HEMA-BSA _{MWCNT}	172	68 %	-	265°C (11 %)	515°C (19 %)	-	-
NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	188	39 %	-	298°C (37 %)	500°C (22 %)	-	-

*- evento não observado

5.1.5 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

A morfologia dos materiais foi avaliada por MET e MEV, como apresentado nas Figuras 5-10 a 5-14. As imagens de MET mostram preservação da estrutura global dos filamentos de MWCNT após as modificações (ZHANG et al., 2013). Além disso, a camada de polimerização formada na superfície é muito pequena, como esperado para o método de síntese utilizado, *iniferter* (LEE; S. KIM, 2009). Após a etapa de oxidação constata-se a conservação da estrutura dos MWCNT. Quanto as imagens de MET para MWCNT, MWCNT_{ox} e MWCNT_{DDTC}, são similares entre si.

Os filamentos dos polímeros suportados apresentam superfícies mais rugosas, quando comparadas as modificações. Possivelmente esta diferença é causada pela polimerização, assim como outros autores relataram mudanças na rugosidade da superfície (HUANG et al., 2019; WANG et al., 2020). Para o IIP-PAN-HEMA_{MWCNT} é observada uma camada maior na superfície dos MWCNT, corroborando com a maior perda de massa exibida pela curva TGA. Em relação aos adsorventes modificados com BSA, as imagens de MET indicam a preservação da estrutura dos filamentos, bem como similaridade aos demais adsorventes sintetizados.

Para IIP e IIP-PAN, sintetizados na ausência de MWCNT, as imagens de MET exibem partículas agregadas e coesas, com morfologia esférica. Adicionalmente, demonstram a maior solubilidade da ATU no solvente porogênico DMSO em comparação aos núcleos de polimerização formados, tornando-os pequenos e esféricos.

Quanto às imagens de MEV, indicam possível aumento na agregação após a oxidação e modificação com DDTC, devido incorporação de grupos hidroxila e carbonila, promovendo maiores forças de coesão por meio de ligações de hidrogênio e Forças de Van der Waals na superfície (CAPELARI; TARLEY, 2019; MORETTI et al., 2016).

Figura 5-10 - Imagens de MET, à esquerda, e MEV, à direita, do MWCNT e modificações; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μ m

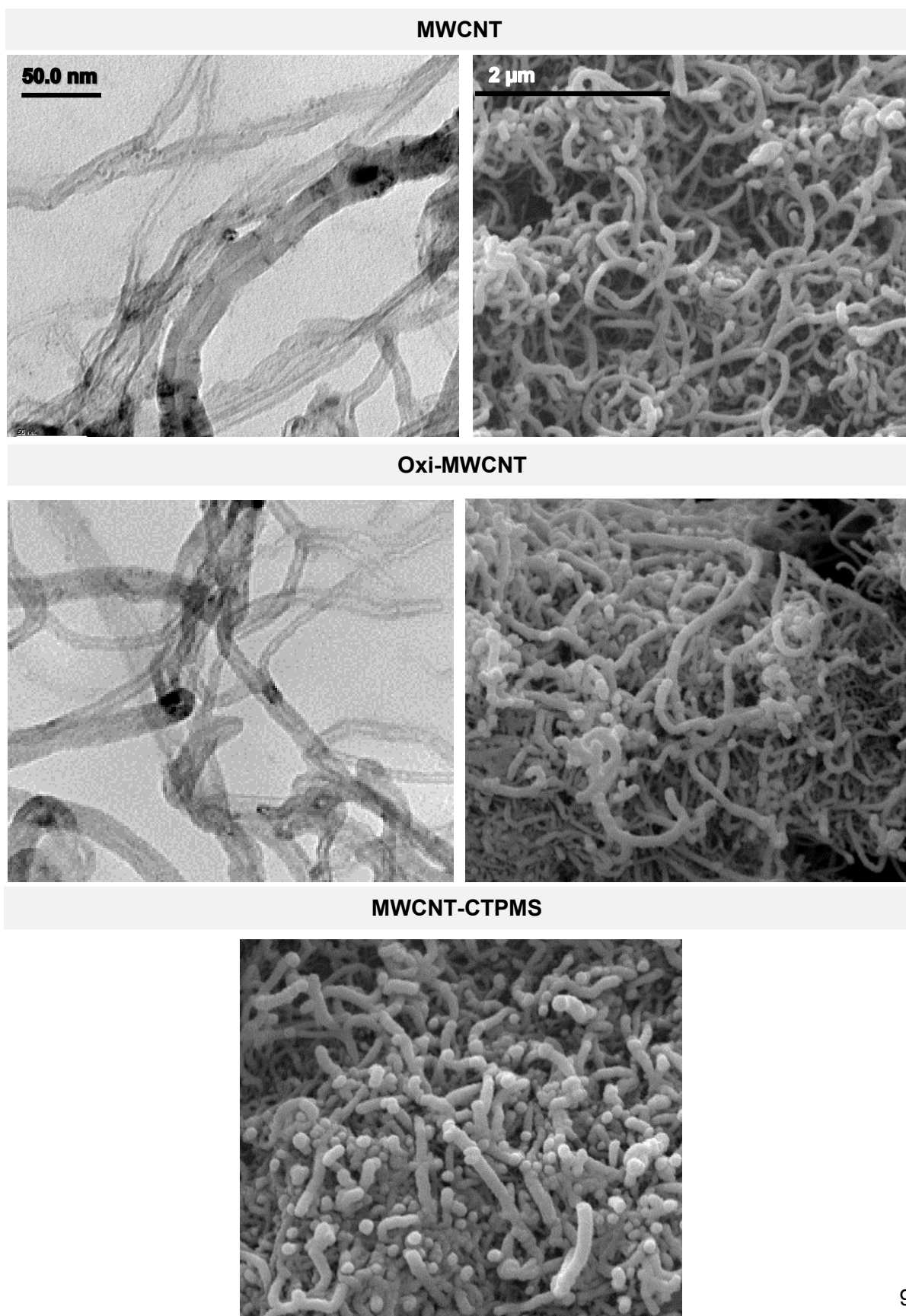
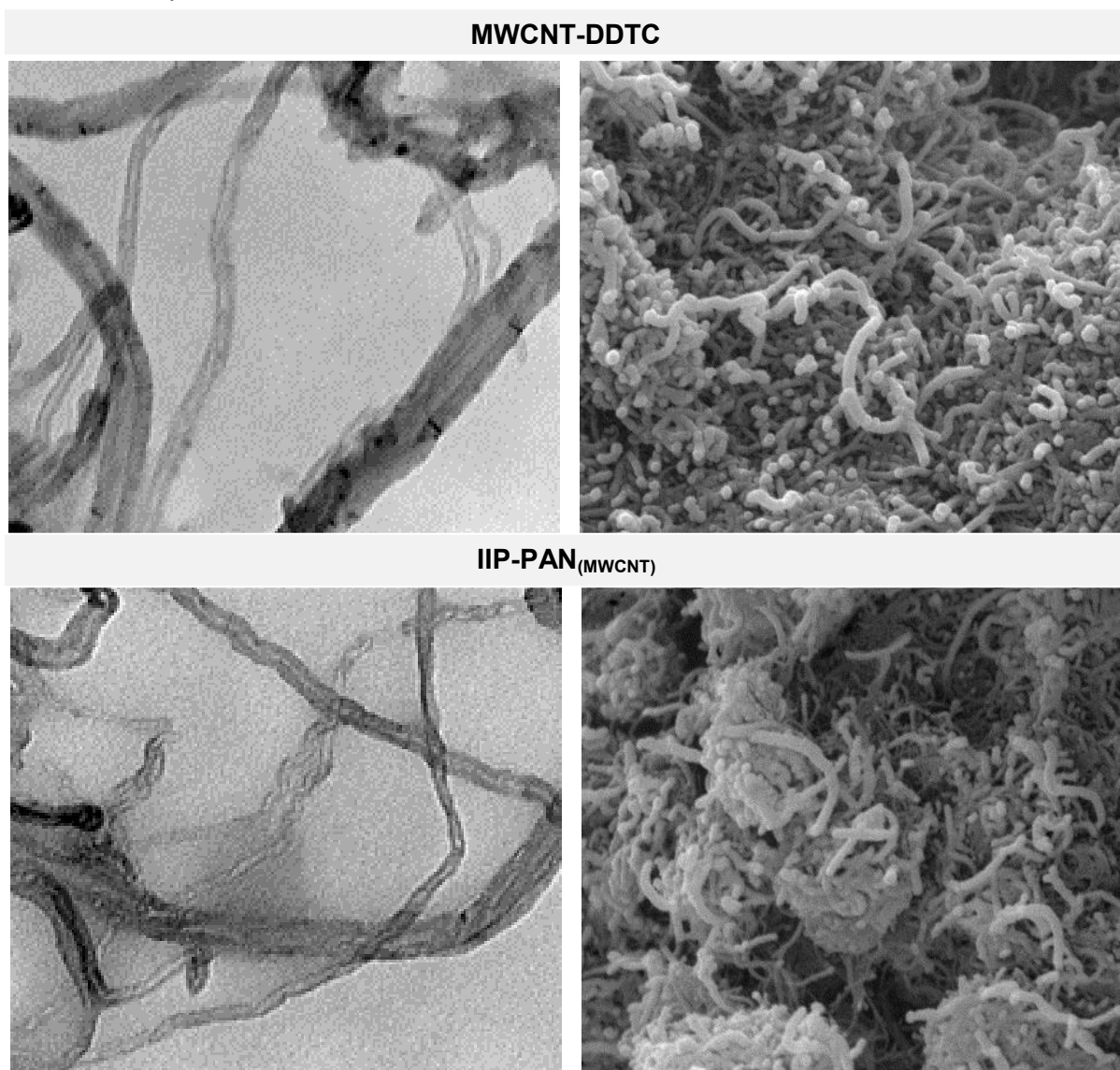


Figura 5-11 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do $\text{MWCNT}_{\text{DDTC}}$ e $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm .



Os polímeros suportados em MWCNT mantiveram a morfologia dos nanotubos, corroborando com a polimerização em superfície proposta pelo método *iniferter* (MARQUES et al., 2021; PATHAK; KUMAR; PRASAD, 2019). Além disso, podem estar mais intensamente agregados devido à formação de ligação de hidrogênio e interações dipolo-dipolo causadas por grupos hidrofílicos na superfície, como OH e NH. Complementarmente, a presença do PAN durante a síntese pode estar associada a maior agregação entre os filamentos do $\text{IIP}_{\text{MWCNT}}$, em comparação ao $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$ (BASAGLIA et al., 2017).

Figura 5-12 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do IIP_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT} e NIP-PAN_{MWCNT}; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μ m.

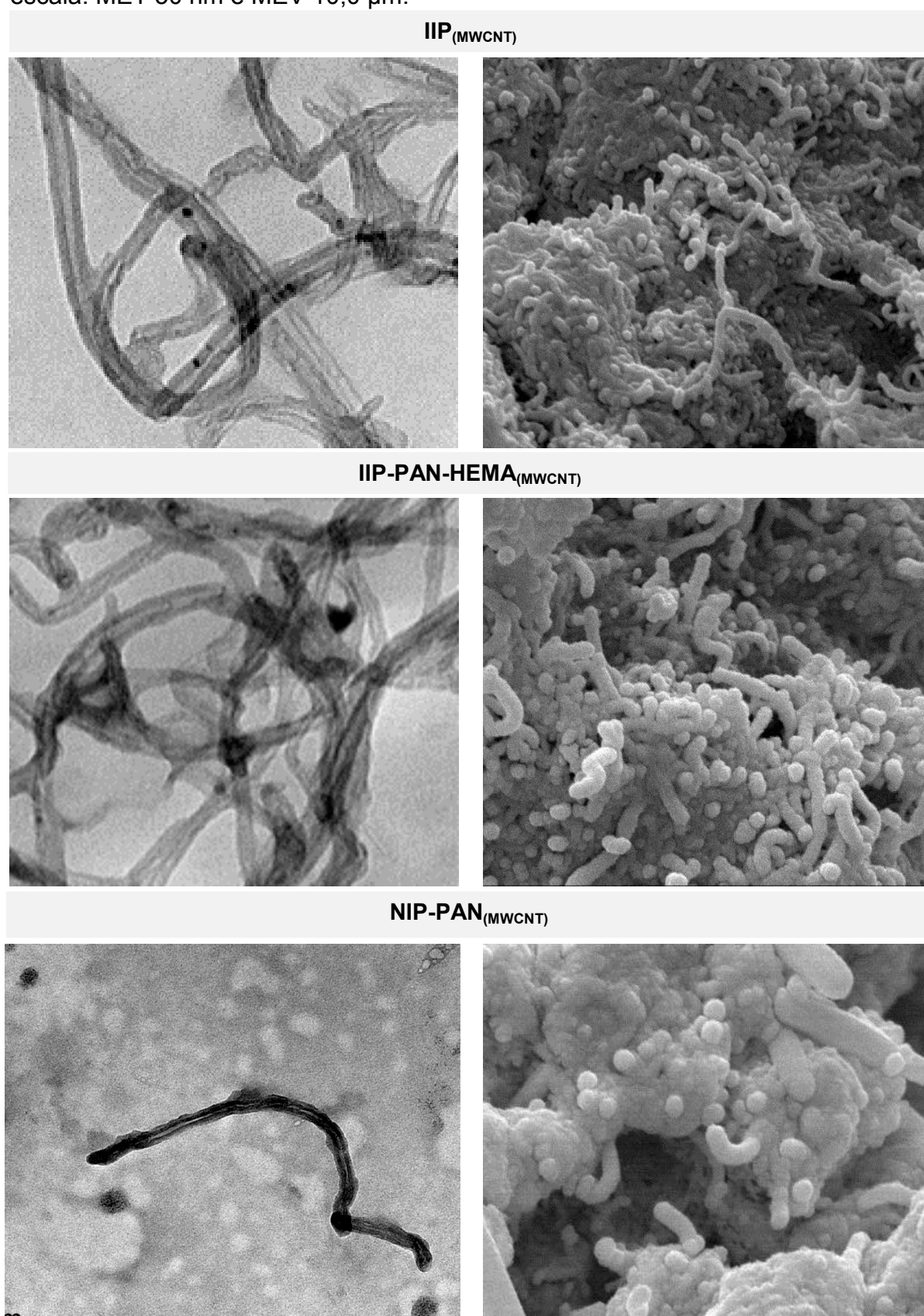
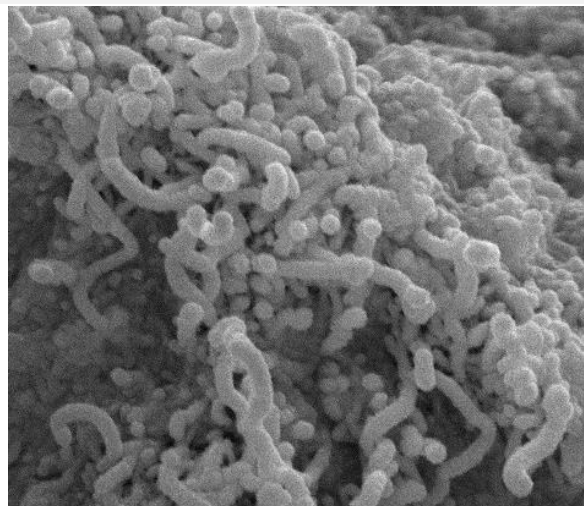
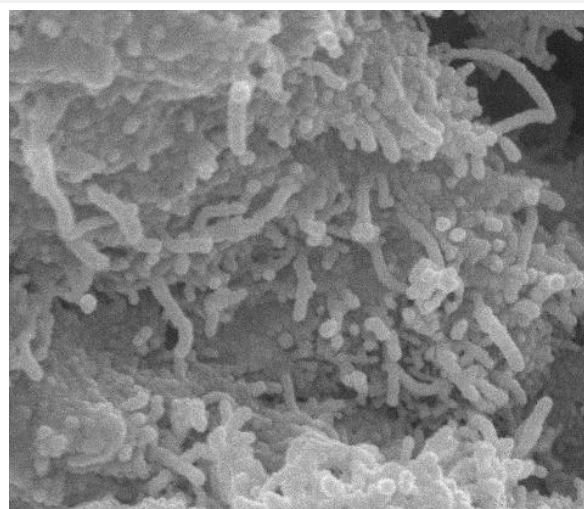


Figura 5-13 - Imagens de MET, à esquerda e MEV, à direita do IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA-BSA_{MWCNT} e NIP-PAN-BSA_{MWCNT}; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μ m.

IIP-PAN-HEMA-BSA_(MWCNT)



IIP-PAN-BSA_(MWCNT)



NIP-PAN-BSA_(MWCNT)

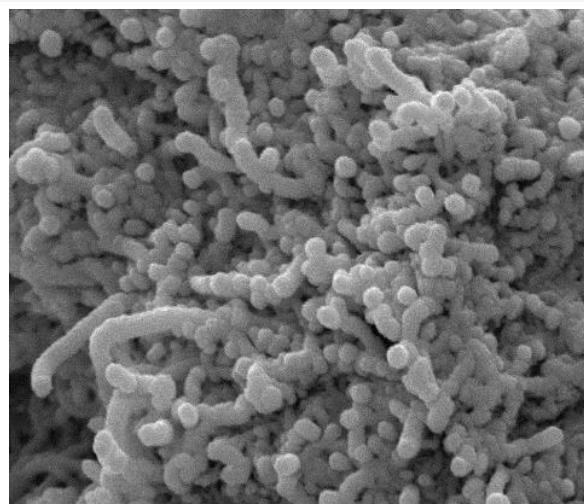
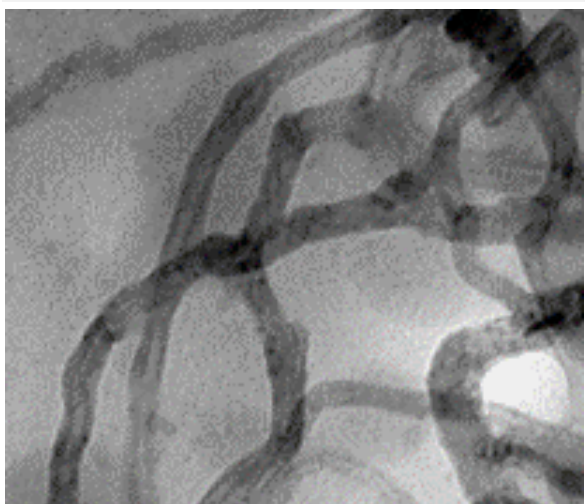
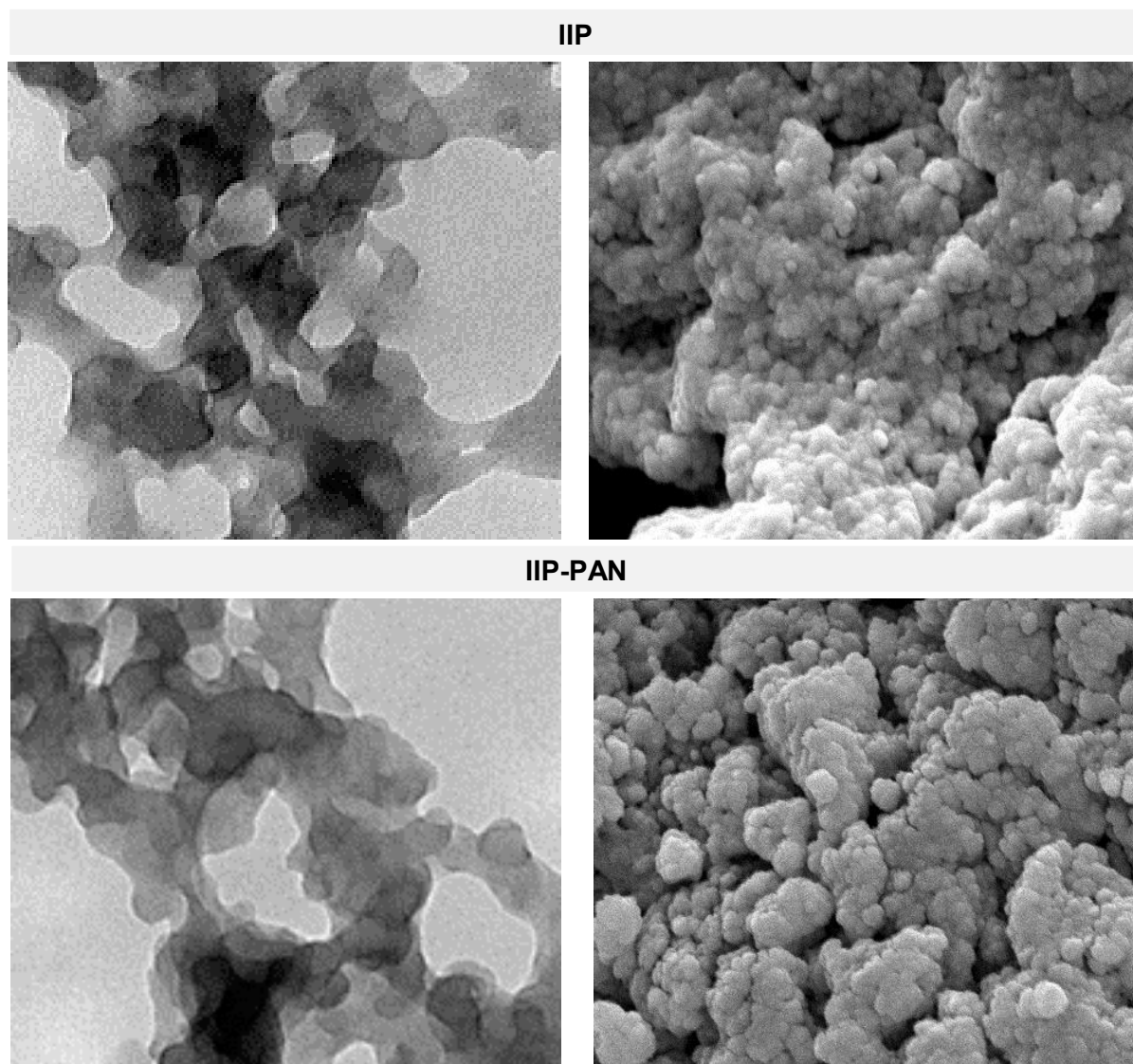


Figura 5-14 - Imagens de MET, à direita e MEV, à esquerda do IIP e IIP-PAN; aumentos: MET 250000 vezes e MEV 50000 vezes; escala: MET 50 nm e MEV 10,0 μm .



A morfologia dos adsorventes recobertos com BSA, IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA-BSA_{MWCNT} e NIP-PAN-BSA_{MWCNT}, foi similar à dos MWCNT e adsorventes não modificados com BSA. Entretanto, a hidrofiliicidade da proteína dos grupos inseridos pode ter promovido aumento da agregação. Isso se deve ao aumento das forças de adesão provocado pela inserção da proteína BSA e dos grupos amino e carboxilatos sobre a superfície dos adsorventes. Embora a literatura apresente diferenças significativas nas imagens MEV e MET após a modificação do adsorvente com BSA (BARBOSA et al., 2015; MENDES et al., 2020), neste estudo não foi possível identificar tal modificação por meio das análises morfológicas.

Os polímeros não suportados em MWCNT apresentam agregados de redes poliméricas coesas, menores para o IIP, comparado ao IIP-PAN, alterando o tamanho médio e uniformidade das partículas, bem como a porosidade da superfície (SONG et al., 2022). Possivelmente a presença do PAN durante a síntese aumenta a solubilidade do complexo Pb-ATU no solvente porogênico DMSO, possibilitando a remoção do solvente nos interstícios do polímero em formação (BASAGLIA et al., 2017).

5.1.6 MICROANÁLISE POR EDS

O espectro de energia dispersiva por meio da microanálise, foi realizado para obter informações semi-quantitativas em relação à composição elementar de átomos de C, O, N, S, Si e Cl, presentes nas modificações efetuadas. Os espectros e porcentagens determinadas são apresentados na Figura 5-15. Eles confirmaram a menor porcentagem de O após a imobilização do 3-CTPMS, bem como aparecimento de Si e Cl. Quanto à funcionalização com DDTC, os espectros demonstram as porcentagens de 0,965, 0,823, 1,35 e 1,12 % para Si, N, S e Na respectivamente, apontando para a eficiência dos processos de oxidação, imobilização do 3-CTPMS e funcionalização com DDTC nos MWCNT. Adicionalmente, os espectros indicam a presença de Fe e Al no MWCNT sem modificações, provenientes da catálise dos processos de síntese (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019).

5.1.7 ADSORÇÃO DE GÁS N₂ SEGUNDO OS MÉTODOS BET E BJH

Os dados texturais determinados a partir da adsorção de N₂ são apresentados na Tabela 5-3. A área superficial encontrada para MWCNT está de acordo com a indicada na literatura, próximo a 200 m² g⁻¹ (JIANG; ZHAO, 2004). Houve aumento da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros após a oxidação. Embora ela ocorra na superfície e nas folhas internas de MWCNT, o número de ligações de hidrogênio promove aumento da agregação entre os MWCNT (CAPELARI; TARLEY, 2019), formação de poros e quebra dos MWCNT em

segmentos menores, induzindo ao aumento da área superficial (JIANG; ZHAO, 2004; MA; KIM; TANG, 2006).

Figura 5-15 – Microanálise por EDS para o (a) MWCNT, (b) MWCNT_{ox}, (c) MWCNT_{CTPMS} e (d) MWCNT_{DDTC}, em % atômica.

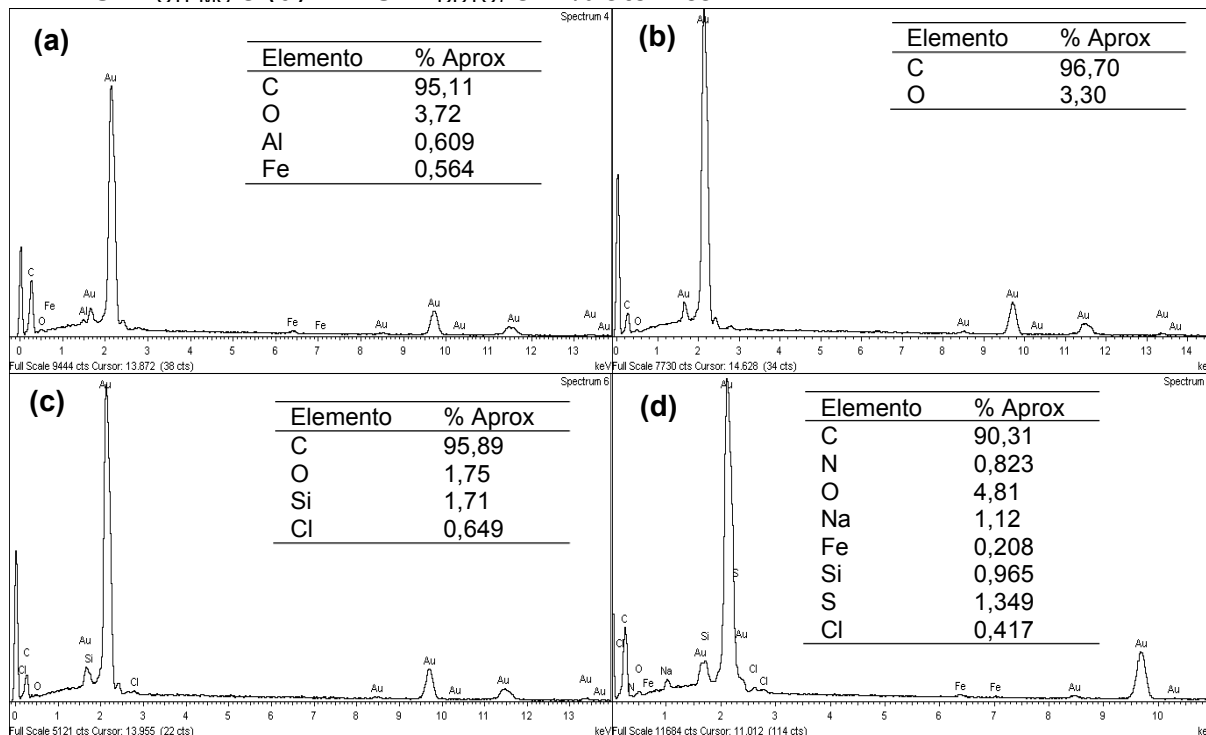


Tabela 5-3 Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros dos nanomateriais sintetizados.

Materiais	Área superficial específica – S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume total de poro V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
MWCNT	172,4	0,813	18,9
MWCNT _{ox}	217,9	1,19	21,8
MWCNT _{CTPMS}	148,1	1,02	27,5
MWCNT _{DDTC}	151,8	0,858	22,6
IIP-PAN _(MWCNT)	89,03	0,641	28,8
IIP _(MWCNT)	130,9	1,03	3,15
IIP-PAN-HEMA _(MWCNT)	79,17	0,322	16,3
IIP-PAN-BSA _(MWCNT) (50°C)	34,71	0,493	56,8
IIP-PAN-HEMA-BSA _(MWCNT)	71,81	0,615	34,3
NIP-PAN _(MWCNT)	9,290	0,030	7,53
NIP-PAN-BSA _(MWCNT)	94,27	0,644	2,73
IIP	70,02	0,0590	3,37
IIP-PAN	17,84	0,0192	4,30

Após a funcionalização com 3-CTPMS houve diminuição da área superficial, volume e diâmetro dos poros, coincidindo com a maior agregação observada no MEV. Os dados texturais para o $\text{MWCNT}_{\text{DDTC}}$ estão próximos aos valores do $\text{MWCNT}_{\text{CTPMS}}$, corroborando para a troca ocorrida entre íon cloreto e DDTC na modificação do $\text{MWCNT}_{\text{CTPMS}}$.

Os polímeros apresentaram menor área superficial, maior volume e diâmetro dos poros, comparado as funcionalizações, corroborando para o recobrimento da superfície com uma camada de polímero. O PAN provocou diminuição a área, como descrito na literatura (ABOLHASANI; BEHBAHANI, 2015; BASAGLIA et al., 2017). Para $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$ o volume total de poros foi menor, comparado ao $\text{IIP}_{\text{MWCNT}}$, indicando maior agregação das partículas poliméricas na presença do PAN. Adicionalmente, é possível a ocupação dos espaços entre as camadas das folhas de MWCNT pelas moléculas de PAN, interagindo tanto por ligação de hidrogênio com os grupos funcionalizados, quanto por forças de Van Der Waals do sistema conjugado π - π .

A adição do co-monômero HEMA também diminuiu área superficial, diâmetro e volume de poros para o $\text{IIP-PAN-HEMA}_{\text{MWCNT}}$, em comparação ao $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$, indicando maior crescimento dos núcleos de polimerização e recobrimento das folhas de MWCNT na presença do co-monômero HEMA. Adicionalmente, o adsorvente $\text{IIP-PAN-HEMA-BSA}_{\text{MWCNT}}$ apresentou menor área superficial, maior o volume e o diâmetro dos poros, relativamente ao $\text{IIP-PAN-HEMA}_{\text{MWCNT}}$, uma vez que a BSA se comporta como uma barreira na superfície (DUTRA et al., 2020). De maneira similar ao $\text{IIP-PAN-HEMA-BSA}_{\text{MWCNT}}$, a modificação do $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$ com BSA provocou recobrimento dos poros, refletido em menor área, volume e diâmetro dos poros para o $\text{IIP-PAN}_{\text{MWCNT}}$. Portanto, a análise de BET demonstra a modificação efetiva dos adsorventes com BSA pelas alterações na área superficial e volume dos poros.

Cabe destacar a temperatura e o tempo usados para análise da área e diâmetro de poros dos materiais contendo BSA, nos quais a secagem prévia foi realizada a 50°C durante 5h, devido à possível desnaturação da BSA a partir de 55 °C (AOKI, KOICHIRO; HIRAMATSU, KOICHI; KIMURA; SHOJI; NAKAMURA YOSHITOYO; SATO, 1969).

Comparando o IIP-PAN_{MWCNT} ao NIP-PAN_{MWCNT}, observa-se um aumento da área superficial provocado pela presença do chumbo durante a síntese, possivelmente devido a maior solubilidade da ATU em DMSO, comparado ao complexo Pb-ATU. Dessa forma, há uma maior interação do solvente com a rede polimérica, diminuindo sua liberação do interior dos poros da rede polimérica ao longo da reação e, por consequência diminuindo a área superficial. Em contrapartida, incorporação da BSA à superfície levou a uma diminuição desse valor no polímero impresso, indicando o recobrimento dos poros e corroborando com o recobrimento efetivo pela BSA. Quanto ao NIP-PAN-BSA_{MWCNT}, apresentou maior área superficial em relação ao respectivo polímero sem BSA, 9,29 e 89,03 m² g⁻¹, respectivamente. Um comportamento similar foi observado por Oliveira et. al. (2019b) após a incorporação da BSA sobre a superfície do polímero (DE OLIVEIRA et al., 2019a).

Os dados obtidos pela análise de fisissorção de N₂ também apontam para a maior área superficial do IIP em relação ao IIP-PAN. Isso demonstra maior solubilidade dos núcleos de polímero em formação, quando comparados ao monômero ATU, na presença do PAN, promovendo o maior crescimento da cadeia polimérica (BASAGLIA et al., 2017).

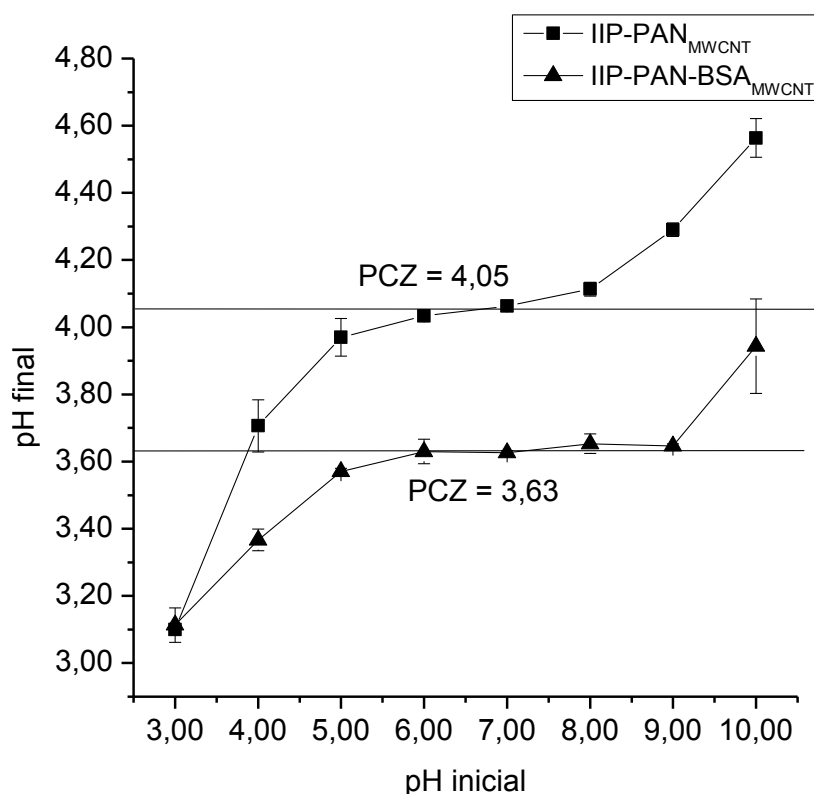
Finalmente, segundo as definições da IUPAC, um material é microporoso se os poros forem menores que 2 nm, mesoporoso se forem entre 2 e 50 nm e macroporosos se forem maiores que 50 nm. Assim, os adsorventes sintetizados podem ser classificados como mesoporosos e apenas o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} tende a macroposidade, de acordo com os dados da Tabela 5-3.

5.1.8 PONTO DE CARGA ZERO

Os dados do estudo do PCZ para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} são apresentadas na Figura 5-16. Estes adsorventes foram avaliados segundo o PCZ devido ao melhor desempenho na pré-concentração de íons Pb²⁺ (Secção 5.3). Uma vez que o valor do pH_{PCZ} se refere a condição de pH na qual a soma das cargas da superfície é igual a zero (0), quando pH > pH_{PCZ}, a soma das cargas superficiais será positiva, enquanto para pH_{PCZ} > pH ela será negativa. Duas inflexões são observadas

nos gráficos do PCZ e a média entre elas é adotada como pH_{PCZ} . Portanto, os resultados mostram diminuição no valor do pH_{PCZ} de 4,05 para 3,63 após a adição do BSA na superfície, assim como encontrado por (SUQUILA; TARLEY, 2019). Isso ocorre porque o valor do pH_{PCZ} está abaixo do ponto isoelétrico da BSA (4,7-6,0), tornando a carga da BSA positiva pela exposição dos grupos amino e pontes dissulfeto, contribuindo para a diminuição do pH_{PCZ} . Adicionalmente, o estudo do PCZ é fundamental na caracterização de adsorventes e compreensão das interações de superfície, pois, são governadas pelo sinal e valor absoluto da carga superficial. Neste sentido, a atração eletrostática entre íons de carga oposta à superfície é de suma importância para descrever o processo (KOSMULSKI, 2020).

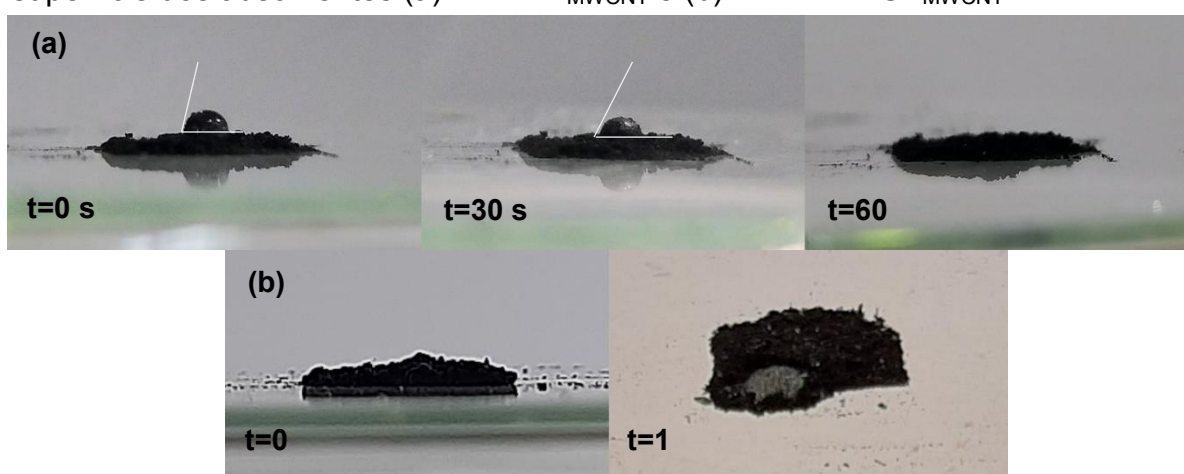
Figura 5-16 – Curvas de determinação do PCZ dos materiais em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl; cada ponto corresponde à média ($n=3$) $\pm$ DP.



5.1.9 DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE

O grau de molhabilidade dos polímeros foi determinado pelo método da gota séssil para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, pois tais adsorventes apresentaram melhor desempenho nos estudos de pré-concentração de íons Pb²⁺. As imagens são exibidas na Figura 5-17.

Figura 5-17 - Fotografias (plano transversal) da gota de água estática sobre a superfície dos adsorventes (a) IIP-PAN_{MWCNT} e (b) IIP-PAN-BSA_{MWCNT}.



O comportamento da gota de água na superfície do material permite identificar a sua hidrofiliicidade, importante na compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de exclusão de macromoléculas. A camada de água formada sobre a superfície de um adsorvente atua como uma barreira capaz de evitar a adsorção de macromoléculas sobre ele. Neste sentido, o ângulo de contato da água sobre o adsorvente é usado para avaliar a hidrofiliicidade, para ângulo de contato igual ou menor que 90° ($\theta \leq 90^\circ$), ou hidrofobicidade, para ângulo de contato maior que 90° ($\theta > 90^\circ$) (HUHTAMÄKI et al., 2018; KWOK; NEUMANN, 1999). O ângulo de contato obtido inicialmente para IIP-PAN_{MWCNT} foi de 75,96°, diminuindo para 62,15° após 30 segundos e após 60 segundos a gota foi completamente absorvida pelo material. O tempo (t) de contato da gota com o material antes da mesma ser absorvida é relevante, uma vez que durante os estudos de pré-concentração o material é mantido por 5 minutos em contato com a solução, possibilitando melhor adsorção dos íons chumbo. Para IIP-PAN-BSA_{MWCNT} a gota foi

imediatamente absorvida após o contato. Isso se deve a incorporação da proteína BSA na superfície dos MWCNT. Dessa forma, ambos os materiais são classificados como hidrofílicos.

5.2 Otimização das condições do sistema FIA-TS-FF-AAS

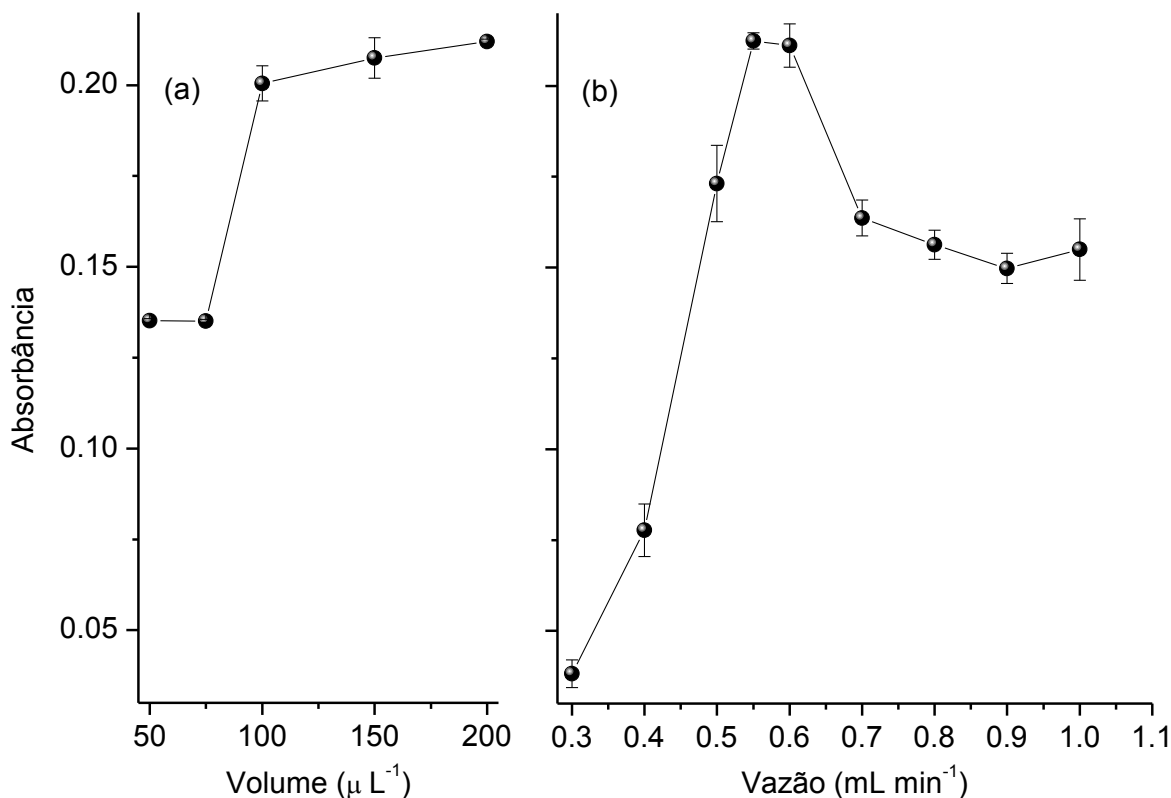
Com intuito de aperfeiçoar as condições do sistema FIA-TS-FF-AAS foram estudados o volume da alça para injeção da amostra e a vazão da solução carregadora. De acordo com a Figura 5-18, a partir de um volume de 100 μL , há um ligeiro aumento no sinal de absorbância, ao passo que a vazão de $0,60 \text{ mL min}^{-1}$ representa a melhor condição para determinação de chumbo por TS-FF-AAS. Cabe salientar que o volume da amostra deve ser o menor possível, sem prejudicar a sensibilidade do método, pois a introdução de volumes grandes de amostras pode interferir na formação do termospray

O efeito da vazão da solução carregadora também é relacionado à sensibilidade, interferindo significativamente na formação do termospray e na temperatura atingida dentro do atomizador tubular. Em vazões muito elevadas, o tempo de residência da amostra é muito curto para completar a vaporização e o aerossol não é formado. Por consequência, um fluxo corrente de líquido chega ao tubo e gotas grandes são formadas, com pouca dispersão na fase gasosa e baixa atomização. Adicionalmente, o líquido presente no tubo, resultante do bombeamento excessivo, provoca diminuição da temperatura dentro do atomizador, dificultando a dispersão na fase gasosa. Todavia, vazões mais baixas contribuem para a formação do termospray por promoverem transferência eficiente de calor entre o líquido e o capilar, possibilitando gradiente de temperatura adequado dentro do capilar para que o aerossol seja formado apenas quando chegar ao atomizador (BEZERRA et al., 2010; CARRONE et al., 2021).

Experimentalmente, é observado um aumento do sinal conforme a vazão da solução carregadora aumenta, até atingir um máximo. Em seguida, ocorre uma diminuição do sinal devido à perda de temperatura pelo forno, assim como observado neste estudo. Portanto a vazão selecionada foi de $0,60 \text{ mL min}^{-1}$, por promover menor tempo de análise e não apresentar diferença na sensibilidade, quando comparada a vazão de $0,50 \text{ mL min}^{-1}$. Este valor está próximo do

encontrado na literatura para otimização da resposta de chumbo no TS-FF-AAS, de 0,4 e 0,6 mL min⁻¹ (CARRONE et al., 2021; DAVIES; BERNDT, 2003).

Figura 5-18 - Otimização das condições de análise de chumbo no TS-FF-AAS; (a) volume da alça da amostra e (b) vazão da solução carregadora.



5.3 Estudo de pré-concentração comparativo

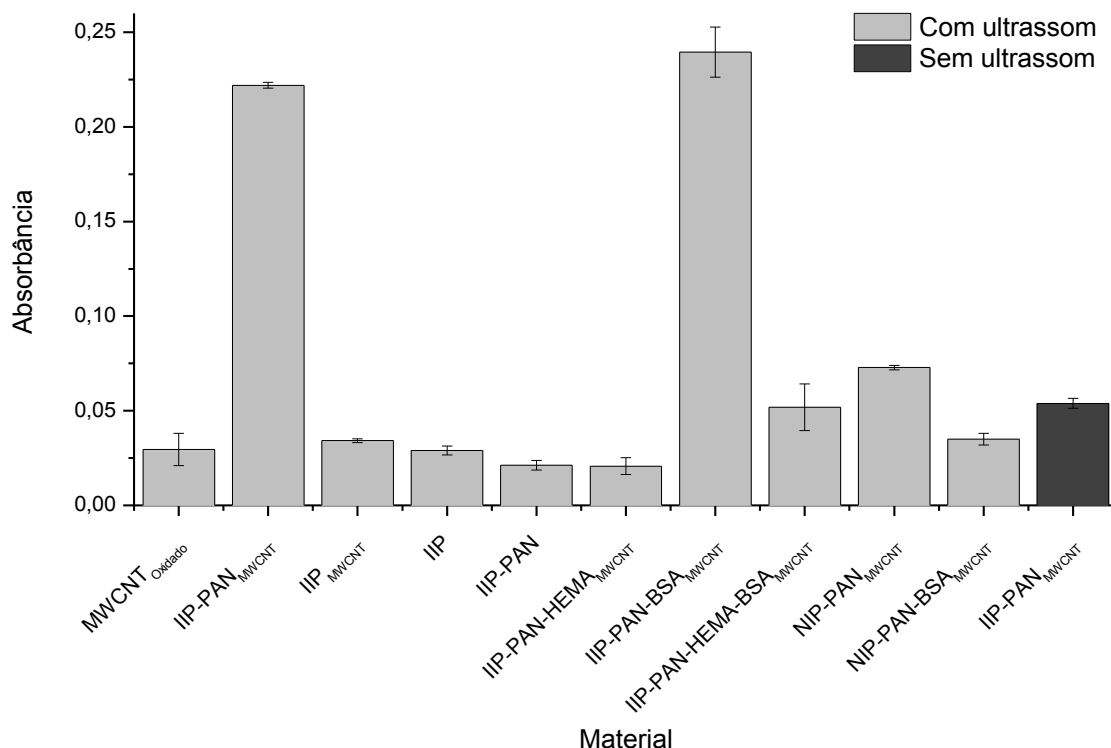
Um estudo comparativo em relação à pré-concentração de Pb²⁺ pelos adsorventes foi realizado com intuito de avaliar o efeito da adição do complexante auxiliar PAN, do co-monômero HEMA, da BSA e da polimerização sobre os MWCNT. Adicionalmente, foi realizada a pré-concentração para o IIP-PAN_{MWCNT} na ausência de ultrassom para determinar a sua relevância para a pré-concentração de Pb²⁺. Todos os experimentos foram realizados em pH 5,00, pois o híbrido de ressonância predominante da ATU possui pares de elétrons livres no átomo de enxofre para complexação com os íons chumbo neste valor de pH. Além disso, os

ácidos carboxílicos presentes na superfície dos materiais estão desprotonados e são potenciais sítios de ligação. Por fim, adsorventes usualmente utilizados para pré-concentração de chumbo, tais como MWCNT, IIP- etilenodiamino e IIP-Terpiridina apresentam melhor desempenho adsorativo na faixa de pH de 4,0 a 7,0 (BARBOSA et al., 2016; LI et al., 2019; SHAMSIPUR et al., 2018).

Os resultados dos estudos de pré-concentração comparativos entre os adsorventes são apresentados na Figura 5-19. Os dados indicam maior potencial de pré-concentração de íons Pb^{2+} para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, em comparação aos demais materiais. A maior adsorção de chumbo nesses materiais pode ser atribuída ao maior número de sítios de ligação provenientes da impressão química, do PAN, para o IIP-PAN_{MWCNT} e, no caso do IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, a incorporação da BSA. Embora alguns sítios de ligação sejam inutilizados pelo recobrimento com a proteína BSA, há o surgimento de novos sítios de interação pela sua incorporação, provenientes das pontes dissulfeto, ligação de hidrogênio e interações íon-dipolo presentes nos resíduos de aminoácidos e na estrutura α -hélice (BARBOSA et al., 2015, 2016; TOPALĂ et al., 2014).

Adicionalmente, tem-se a morfologia do MWCNT, conforme MEV e MET, e com base no BET, pois o IIP e IIP-PAN possuem áreas notavelmente inferiores aos demais adsorventes. Em contrapartida, IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} exibiram morfologia similar aos MWCNT, elevada área superficial e volume de poros. Essa característica é bastante convidativa em processos de adsorção auxiliados por ultrassom porque proporciona maior dispersão do material dentro da seringa. Neste sentido, o uso do ultrassom nas etapas de pré-concentração e eluição mostrou-se expressivo ao se comparar o desempenho adsorativo do IIP-PAN_{MWCNT} frente aos íons chumbo com e sem ultrassom.

Figura 5-19 – Estudos de pré-concentração comparativos entre os adsorventes. Pré-concentração com 10,0 mL de solução de Pb^{2+} em pH 5,00, tampão H_3CCOO^-/H_3CCOOH 20 mmol L^{-1} e eluição com 1,0 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} .



Os dados de absorbância após a pré-concentração indicam relevância da incorporação do PAN, para o desempenho adsorativo, e do MWCNT, para a morfologia do material, como observado por outros autores (BASAGLIA et al., 2017; HUANG et al., 2023; JAYADEVIMANORANJITHAM; NARAYANAN, 2019). A presença de pares eletrônicos não ligantes nos átomos de nitrogênio no valor de pH utilizado, especialmente do anel piridina, proporcionam maior afinidade pelos íons Pb^{2+} , melhorando a capacidade de pré-concentração (ATKINS; JONES, 2013). Em relação ao co-monômero HEMA, sua incorporação promoveu redução acentuada na pré-concentração. O HEMA é um co-monômero que participa dos processos de reação radicalar e, por apresentar o radical OH, um sítio de baixa afinidade pelos íons Pb^{2+} (base dura), pode ter interferido na afinidade dos íons chumbo pela superfície do material, um ácido de fronteira.

A importância do uso dos MWCNT é demonstrada pelo melhor desempenho do IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, para a pré-concentração de íons Pb^{2+} , em comparação aos adsorventes sintetizados em sua ausência, IIP e IIP-PAN. Neste

sentido, os MWCNT como suporte para a polimerização *iniferter* podem ter promovido um aumento no número de sítios de ligação do polímero, aprimorando o desempenho dos adsorventes, bem como a melhor dispersão na solução de pré-concentração (HUANG et al., 2019; JAYADEVIMANORANJITHAM; NARAYANAN, 2019).

Considerando que o melhor desempenho adsorativo para os íons Pb^{2+} foi obtido com os materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, um estudo mais detalhado acerca do pH de adsorção foi realizado com esses materiais.

5.4 Composição da solução tampão

Na Figura 5-20 é apresentado o efeito do pH sobre a absorbância dos íons Pb^{2+} e na Figura 5-21 o estudo comparativo entre os tampões avaliados, usando os materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} como adsorventes no sistema de pré-concentração ISd-SPE. Estes materiais apresentaram valores de absorbância maiores nos estudos de pré-concentração, em comparação aos demais adsorventes sintetizados, portanto foram selecionados para otimização em função do pH e tampão.

Os resultados mostram que o pH tem forte influência na pré-concentração dos íons Pb^{2+} , pois afeta a especiação dos íons metálicos e a dissociação dos grupos funcionais. Como exibido pela Figura 5-22(a), o monômero ATU possui os átomos de enxofre desprotonados, favorecendo a interação com os íons Pb^{2+} . Adicionalmente, a molécula de PAN possui átomos de N com elétrons não ligantes passíveis de ligação com os íons Pb^{2+} , como exibido na Figura 5-22(b).

Para o IIP-PAN_{MWCNT} houve aumento da pré-concentração com o aumento do pH de 5,00 para 6,00, indicando forte influência da protonação dos grupos funcionais na superfície do material. De fato, a diminuição do pH provoca declínio no número de sítios ativos e, conseqüentemente, diminui a interação com os íons Pb^{2+} (GATABI et al., 2020; WANG et al., 2020). Embora haja aumento da densidade de carga negativa e da afinidade eletrostática entre os ligantes e íon metálico com o aumento do pH, para valores acima de 6,00 houve diminuição da pré-concentração. Isso pode

ser devido à agregação dos íons hidroxila atrelada à precipitação dos íons Pb^{2+} , como exibido pelo diagrama da Figura 5-23.

Figura 5-20 - Estudo de pré-concentração em função do pH para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}. Condições de pré-concentração: 10,0 mL de solução de Pb^{2+} 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, tampão $\text{H}_3\text{CCOO}^-/\text{H}_3\text{CCOOH}$ 0,02 mol L^{-1} ; eluição: 1,0 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} .

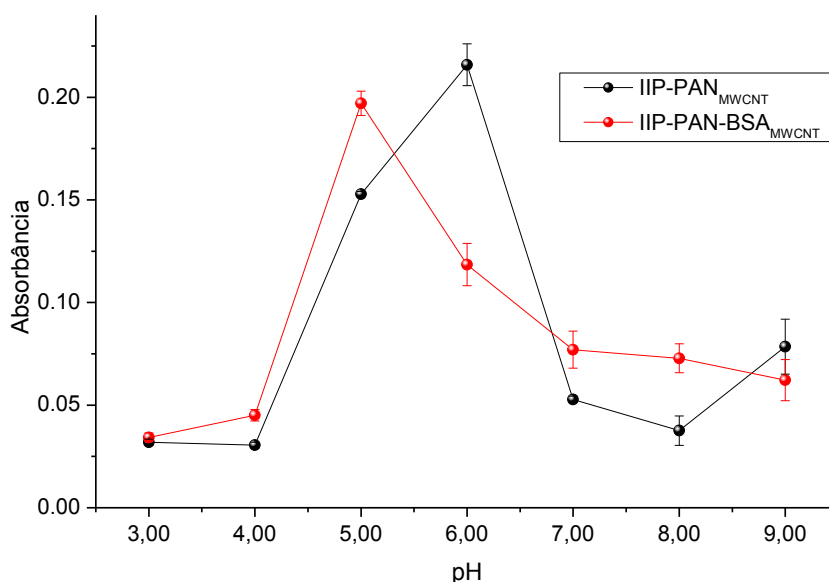


Figura 5-21 - Estudo do tipo e concentração do tampão para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}. Condições de pré-concentração: 10,0 mL de solução de Pb^{2+} 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; eluição: 1,0 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} .

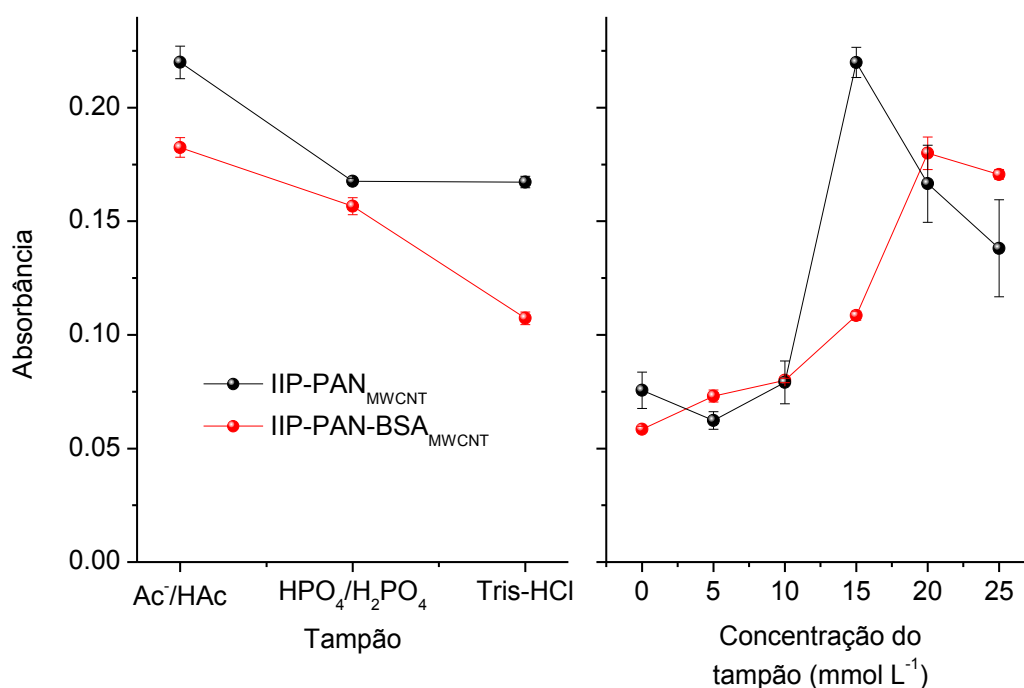


Figura 5-22 – Formas tautoméricas da (a) ATU e a estrutura do b) PAN, obtidas com auxílio do programa ChemSketch.

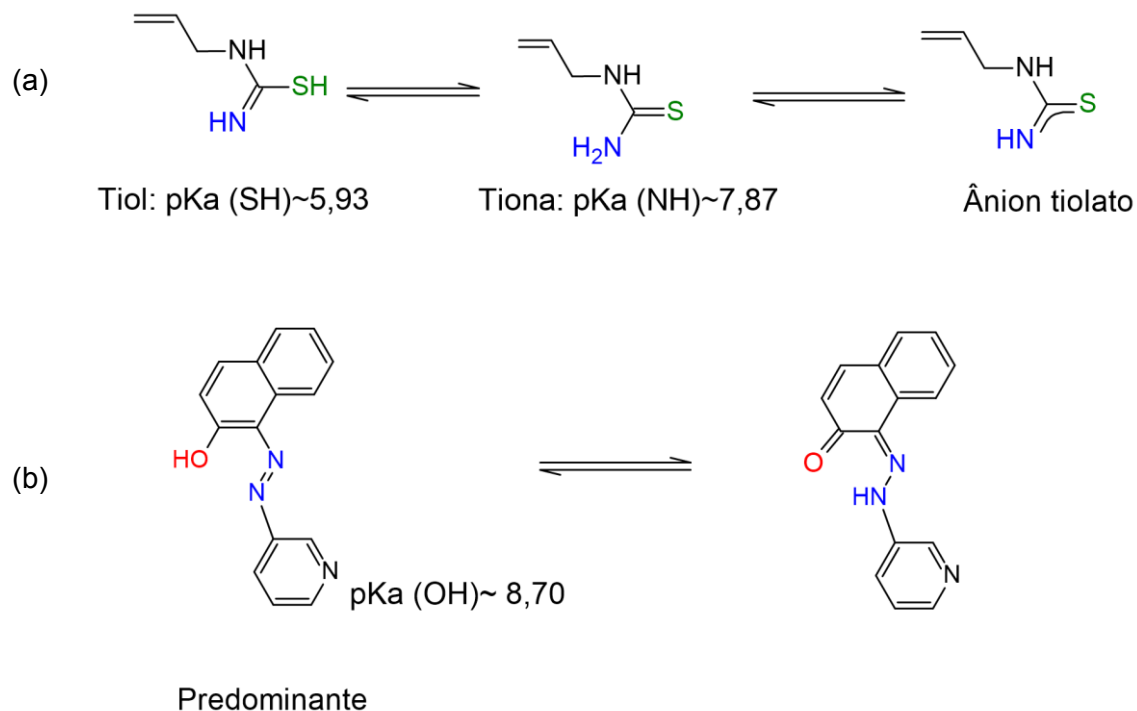
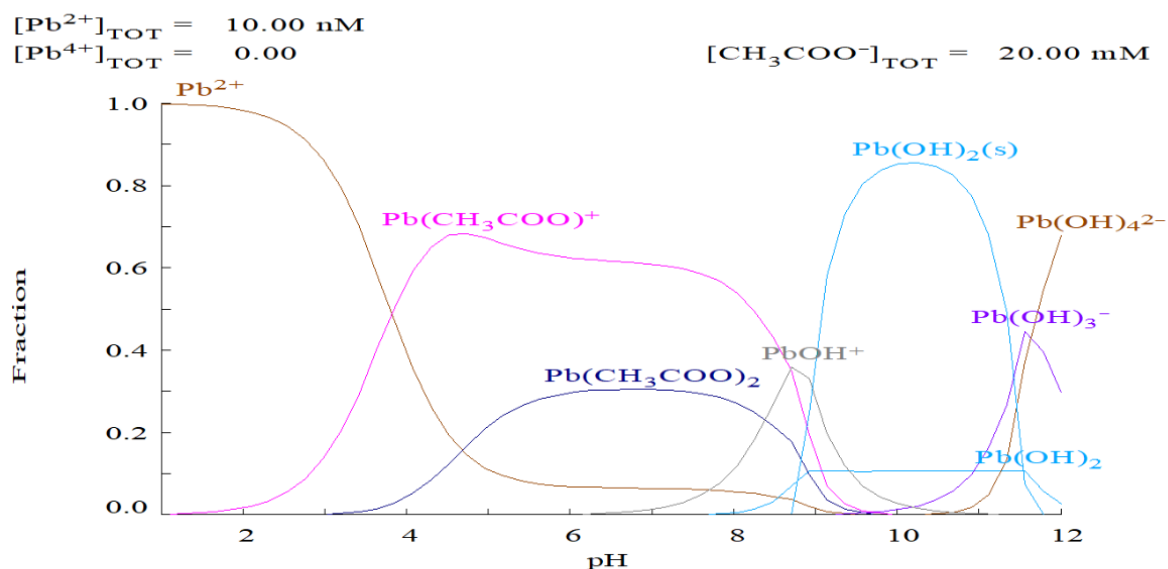


Figura 5-23 – Previsão das espécies de Pb^{2+} na concentração de $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função do pH e na presença do tampão $\text{H}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{CCOO}^-$, obtido com auxílio do programa Hydra-Medusa.



Em pH 9,00 é observado um pequeno aumento na absorbância, devido a sorção por precipitação de hidróxidos de chumbo. Para a concentração de chumbo utilizada ($20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $10,0 \text{ nM}$), a formação dos hidróxidos de chumbo ocorre acima de pH 6,00, como previsto programa Hydra-Medusa 2.0. Cabe salientar a influência do pH_{PCZ} no processo de pré-concentração, uma vez que os valores ótimos de pH se encontram acima do pH_{PCZ} de cada adsorvente. Portanto, há predominância de cargas negativas na superfície dos adsorventes acima de 4,05 para IIP-PAN_{MWCNT} e 3,63 para IIP-PAN_{MWCNT}, favorecendo o processo de adsorção de cátions, como os íons Pb^{2+} .

Para o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} houve maior pré-concentração em pH 5,00, seguida de diminuição com o aumento do pH. O baixo desempenho em relação à pré-concentração em valores de pH 3,00 e 4,00 pode estar relacionado as cargas positivas da superfície do adsorvente ($\text{pH}_{\text{PCZ}}=3,63$) e da BSA ($\text{PI} < 4,70$). Quanto aos valores de pH acima de 5,00, embora a BSA e a superfície do adsorvente apresentem-se negativamente carregadas, a pré-concentração dos íons Pb^{2+} pode ser desfavorecida pelo aumento da elipticidade da BSA com o aumento do pH, interiorizando os sítios e tornando-os menos disponíveis para adsorção (EL KADI et al., 2006; WANG et al., 2006, 2009; ZHANG et al., 2010). Finalmente, o melhor desempenho para o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} é observado para um valor de pH de 5,00, uma vez que existem grupos funcionais desprotonados relativos aos ácidos carboxílicos na faixa do ponto isoelétrico da BSA ($\text{PI } 4,70\text{-}5,60$) (COMEZ et al., 2021; GIACOMELLI; AVENA; DE PAULI, 1997; SARMAH; KUNDU, 2022).

Os resultados do estudo comparativo entre os tampões encontrados na literatura (Figura 5-20) foram realizados usando o pH otimizado nos estudos anteriores, 6,00 para IIP-PAN_{MWCNT} e 5,00 para IIP-PAN-BSA_{MWCNT}. Os dados indicam influência do tipo de tampão no sinal de absorbância, sendo maiores os resultados para acetato e fosfato. Essa diferença pode ser consequência da diferença da força iônica no meio provocada por cada tampão. Adicionalmente, os valores do logaritmo da constante de dissociação ácida (pK_a) estão mais próximas do pH de trabalho para ácido acético, 4,75, e ácido fosfórico, 7,20 – pK_{a2} , comparados ao tris-HCl, de 8,07 a 25°C (SKOOG et al., 2006). Dessa forma, o efeito tamponante do tris-HCl é inapropriado para o pH de trabalho, prejudicando o

desempenho do adsorvente. Com base nos melhores resultados e na capacidade tamponante das soluções, o tampão ácido acético/acetato foi escolhido para otimização da concentração.

A concentração de ácido acético/acetato com melhor resposta para a pré-concentração foi de 15 mmol L⁻¹ para IIP-PAN_{MWCNT} e 20 mmol L⁻¹ para IIP-PAN-BSA_{MWCNT}. Cabe salientar a possível interferência na adsorção causada por soluções de maior força iônica, bem como a competição dos cátions H⁺ e Na⁺ presentes no tampão. Ainda, concentrações mais baixas de tampão podem ter levado a ineficácia em tamponar o meio após a eluição usando uma solução ácida de HCl.

5.5 Estudo de pré-concentração com exclusão de macromoléculas

A avaliação da capacidade de exclusão de macromoléculas é crucial no desenvolvimento de um material de acesso restrito. Assim, os materiais que apresentaram maior absorbância nos estudos de pré-concentração e potencial para exclusão de macromoléculas foram submetidos a estudos na presença de solução Pb²⁺ 20,0 µg L⁻¹ e BSA 0,5 g L⁻¹. Os efluentes da etapa de pré-concentração foram analisados por espectroscopia UV-Vis, de 300 a 250 nm, tendo como base o máximo de absorção da timina, em 278 nm. A Tabela 5-4 exibe os valores de porcentagem de exclusão de BSA e as Figuras 5-24 e 5-25 exibem os espectros UV-vis da solução de pré-concentração contendo BSA e do efluente.

Tabela 5-4 – Porcentagem de exclusão de BSA usando a absorbância dos efluentes de pré-concentração na presença de BSA 0,5 g L⁻¹ em 278 nm para os materiais avaliados.

Material	% Exclusão±Dp					
	pH 4,7	pH 5,00	pH 5,3	pH 5,5	pH 5,7	pH 6,00
IIP-PAN _{MWCNT}	63,8±7,5	87,6±9,8	77,0±3,5	78,7±8,7	84,6±1,4	91,7±4,3
IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	77,8±0,3	86,8±0,3	78,8±8,9	97,8±0,6	85,7±1,9	89,4±2,2

* a porcentagem de exclusão foi calculada usando a razão entre as absorbâncias em 278 nm e a solução inicial de Pb-BSA

Figura 5-24 - Espectros UV-Vis dos efluentes nos estudos de pré-concentração de Pb^{2+} na presença de BSA $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para IIP-PAN-BSA_{MWCNT}.

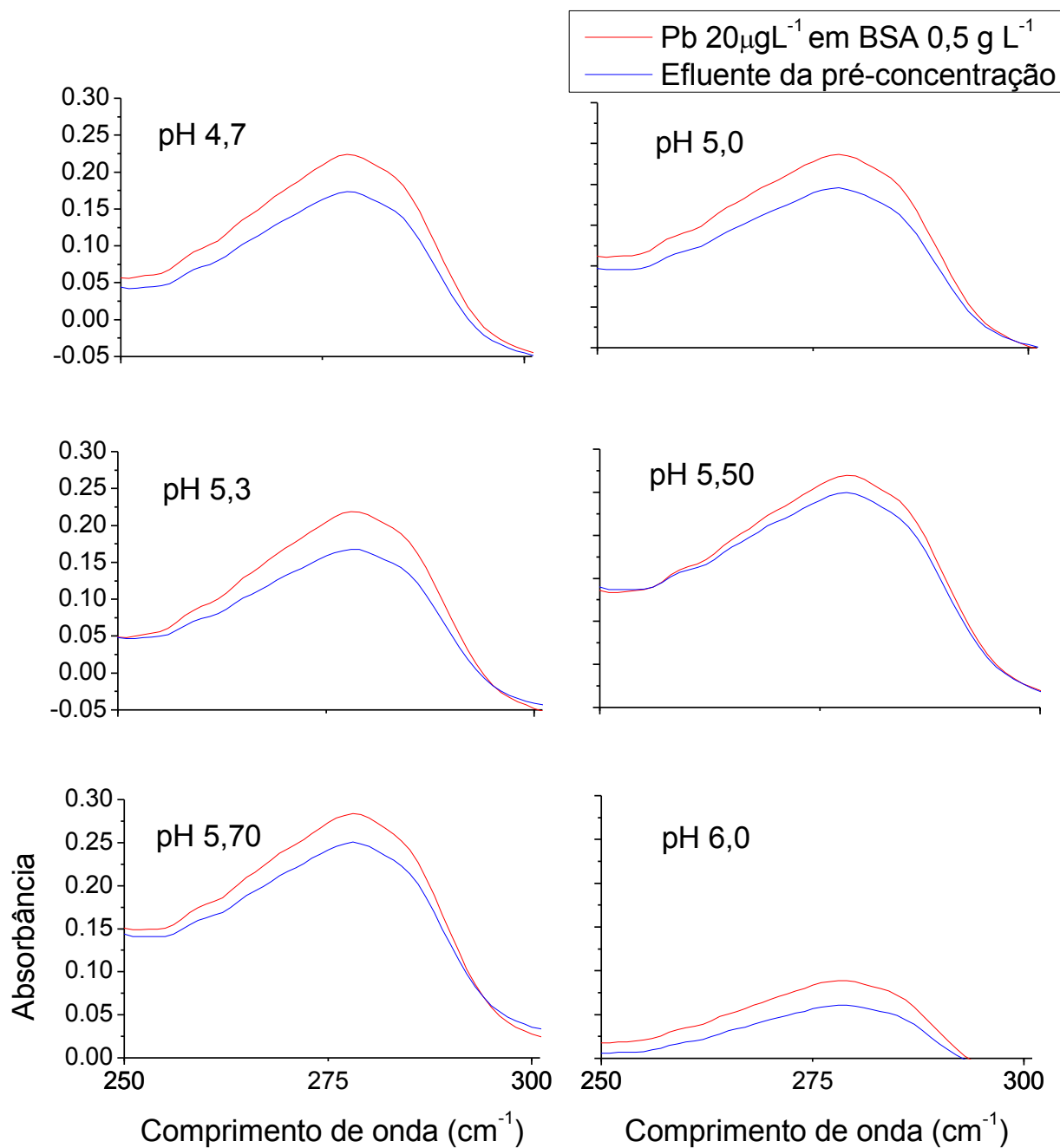
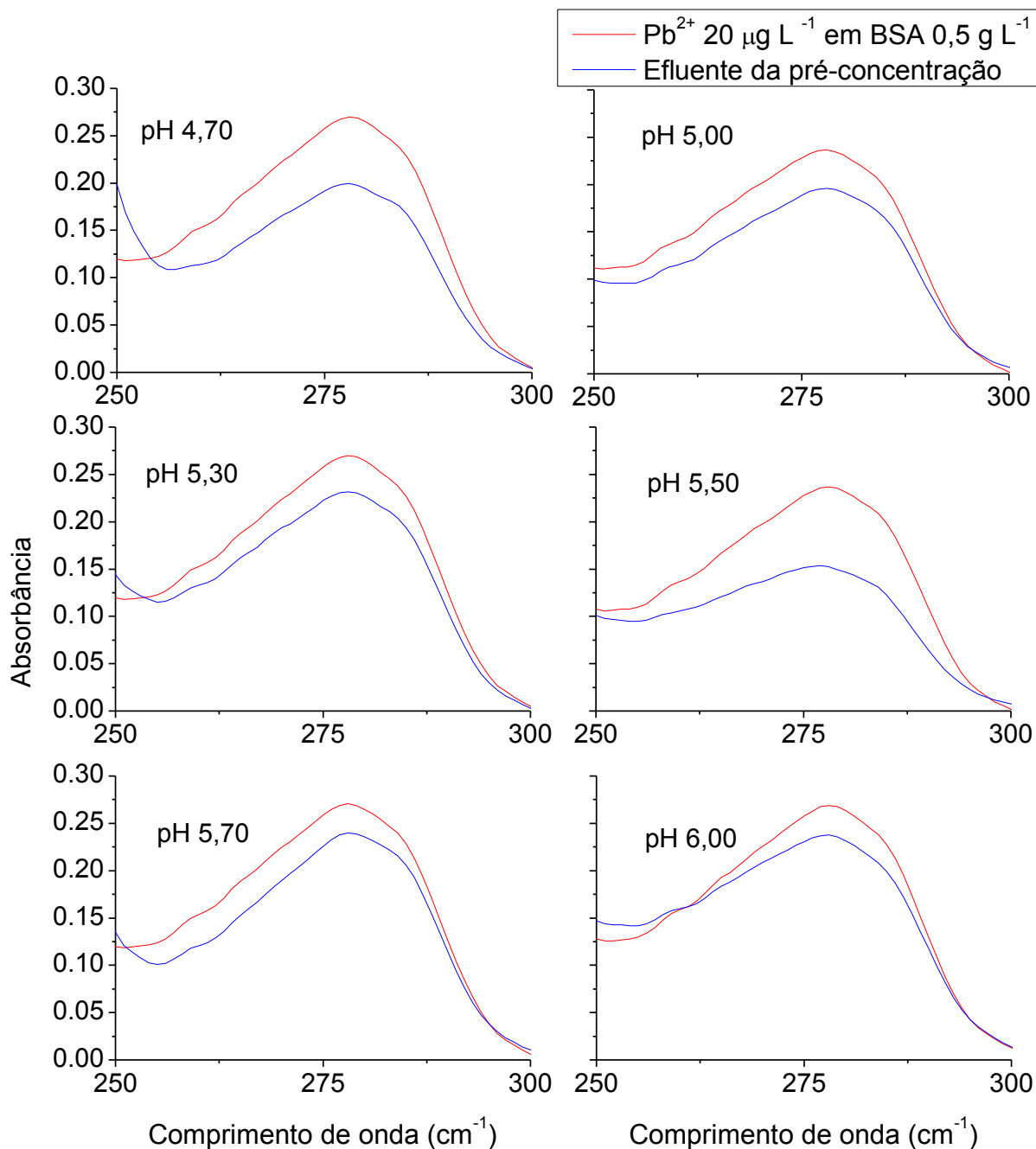


Figura 5-25 - Espectros UV-Vis dos efluentes nos estudos de pré-concentração de Pb^{2+} na presença de BSA $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para IIP-PAN_{MWCNT}

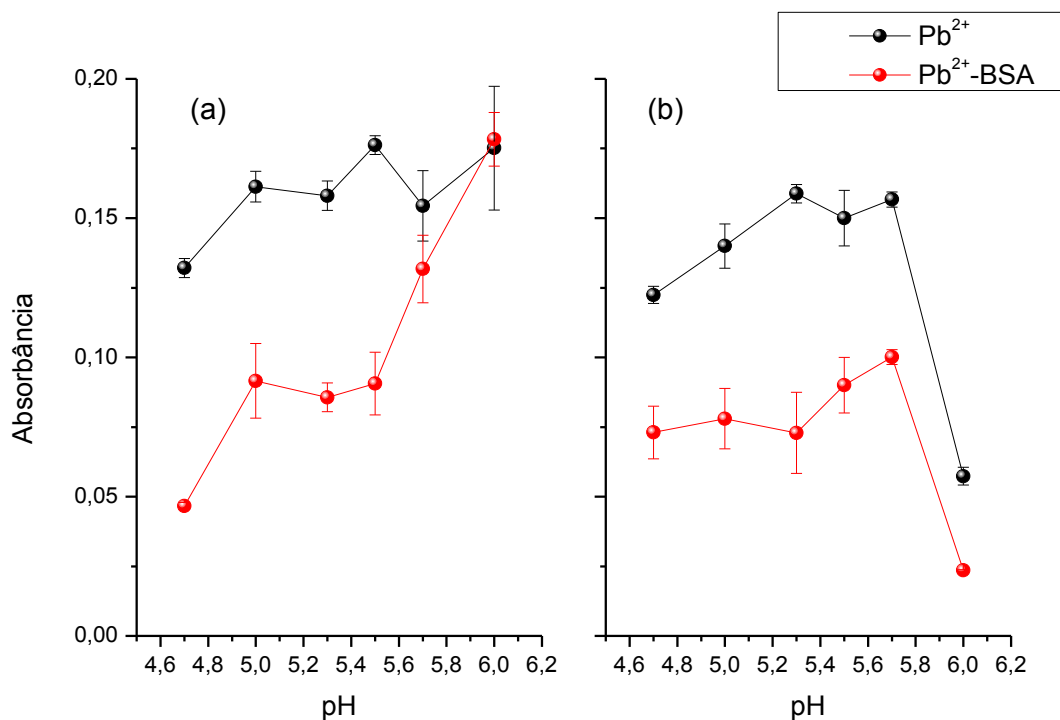


Os dados de exclusão de BSA determinados por UV-vis para a solução inicial de pré-concentração e o efluente da mesma apontam para menor exclusão de BSA em pH 4,70, devido a superfície dos adsorventes apresentarem carga negativa, enquanto a BSA carga positiva, facilitando a interação entre ambas. Contudo, para um valor de pH de 6,00 houve maior exclusão de BSA para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-

PAN-BSA_{MWCNT}. Neste valor, a superfície dos adsorventes e a proteína da solução apresentam carga negativa, promovendo a repulsão eletrostática entre elas e aumentando a porcentagem de exclusão (GAO et al., 2010; WANG et al., 2012).

Concomitantemente aos dados de exclusão de BSA, foi avaliado o desempenho dos adsorventes para pré-concentração de Pb²⁺ na presença e na ausência de BSA em valores de pH de 4,70 a 6,00, exibidos na Figura 5-26. Para IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, houve diminuição de pré-concentração de Pb²⁺ na presença da BSA para todos os valores de pH avaliados, enquanto para o IIP-PAN_{MWCNT} foi observado entre pH 4,70 e 5,50.

Figura 5-26 - Estudos de pré-concentração de íons Pb²⁺ para (a) IIP-PAN_{MWCNT} e (b) IIP-PAN-BSA_{MWCNT} em diferentes valores de pH na presença e na ausência de BSA 0,50 g L⁻¹. Condições: 10,0 mL de solução de Pb²⁺ 20,0 µg L⁻¹ para pré-concentração e 1,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ para eluição.



Quanto aos valores de pH 5,70 e 6,00, acima do ponto isoelétrico da BSA, observa-se maior repulsão entre as cargas da superfície do adsorvente e a BSA da solução, ambas negativas. No caso do IIP-PAN_{MWCNT}, houve desempenho similar relativo à pré-concentração de Pb²⁺ na ausência e presença de BSA na solução, demonstrando suas propriedades de acesso restrito e apontando para a relevância

do mecanismo de repulsão eletrostática na exclusão da BSA. Entretanto, no IIP-PAN-BSA_{MWCNT} tais propriedades não foram observadas. A maior exposição dos grupos funcionais da BSA na presença do ultrassom pode ter aumentado a interação Pb²⁺-BSA em solução e prejudicado a adsorção dos íons Pb²⁺ na superfície do adsorvente (JIN et al., 2011; WANG et al., 2012). Cabe salientar que o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} é capaz de excluir a BSA da solução, conforme Tabela 5-4, mas possui capacidade de adsorver os íons Pb²⁺ ligados a BSA em solução, ao passo que o IIP-PAN_{MWCNT} permite que íons Pb²⁺ livres sejam pré-concentrados com a mesma eficiência de uma solução de Pb²⁺ contendo BSA. Esse resultado é bastante interessante, pois revela que o adsorvente ionicamente impresso sintetizado nesse estudo possui acesso restrito e preserva a capacidade adsortiva e seletiva do adsorvente, como será discutido na seção 5.6. Adicionalmente, mostra que a inserção da BSA no adsorvente confere acesso restrito ao material, mas prejudica sua capacidade de adsorção dos íons Pb²⁺ em solução na presença de BSA. Igualmente, com os resultados apresentados na Figura 5-26 e com vistas à aplicação analítica do método, pode-se inferir que em pH 6,0 é possível construir uma curva analítica externa com padrões de Pb²⁺ e analisar amostras com elevado teor de proteína sem qualquer efeito de matriz. Essa constatação será posteriormente apresentada na seção 5.11.

5.6 Avaliação da impressão Química nos materiais IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}

Os adsorventes IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT} foram selecionados para avaliação da impressão química a fim de ponderar o efeito do recobrimento com a BSA na seletividade do adsorvente, bem como ao melhor desempenho apresentado na seção 5.3. Os dados referentes ao estudo são apresentados na Tabela 5-5. Os valores de k' foram maiores que 1 para IIP-PAN_{MWCNT} em todas as soluções binárias, indicando maior seletividade para íons Pb²⁺ quando comparado com o NIP-PAN_{MWCNT}. Este fato pode ser atribuído aos sítios de impressão seletivos. Os valores de k' para IIP-PAN_{MWCNT} apresentaram a sequência crescente: Cu<Cd<Zn<Ni<Co, que pode estar relacionada a afinidade do metal ao átomo de enxofre da ATU. Uma avaliação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos nos mecanismos de ligação

de cátions metálicos com ligantes sulfonados demonstrou maior afinidade pelo enxofre para Cu, seguido de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} (MARAKUSHEV; BEZMEN, 1971), corroborando com os valores de k' determinados neste estudo. Embora Cu^{2+} e Cd^{2+} apresentem maior afinidade pela ATU, os valores de k' mantiveram-se acima de 1,0 devido à afinidade do Pb^{2+} pelo sítio de impressão química. Para Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , ambos os fatores, afinidade a ATU e sítio de impressão química, contribuíram para o k' , alcançando um valor de 89,44 para Co^{2+} . Por fim, os valores de k' são superiores a maioria dos IIP para Pb^{2+} reportados na literatura, para RAM.

Para o IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, os valores de k' foram inferiores para a maioria dos sistemas binários $\text{Pb}^{2+}/\text{M}^{2+}$, quando comparados ao IIP-PAN_{MWCNT}, evidenciando a diminuição da seletividade do adsorvente pela inserção da BSA. Apenas para a mistura binária $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} apresentou maior caráter seletivo comparado ao IIP-PAN_{MWCNT}, devido à elevada afinidade do Cu pelos átomos de enxofre (NORMAN & MANNING, 1955). Para as demais misturas binárias, a baixa seletividade do IIP-PAN-BSA_{MWCNT} pode ser atribuída à afinidade de M^{2+} pelos grupos aminas e ácidos carboxílicos, provenientes da BSA expandida, ATU e PAN, uma vez que Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} apresentam maior afinidade por aqueles grupos.

Portanto, o IIP-PAN_{MWCNT} além de evitar a adsorção da BSA devido ao seu caráter hidrofílico e carga superficial (pH_{PCZ}), mantém a seletividade do processo adsorptivo. Todavia, o IIP-PAN-BSA_{MWCNT} exibe perda da seletividade e dificulta a adsorção dos íons Pb^{2+} , apesar de suas propriedades de exclusão de BSA conforme apresentado na Tabela 5-4.

Tabela 5-5 – Coeficientes de seletividade e seletividade relativa para IIP-PAN_{MWCNT} e IIP-PAN-BSA_{MWCNT}.

Misturas binárias	Polímero	$K_d (\text{L kg}^{-1})$		k	k'
		Pb^{2+}	M^{2+}		
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	IIP-PAN _{MWCNT}	523,4	381,1	1,37	1,81
	NIP-PAN _{MWCNT}	3713,0	4891,6	0,759	
	IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	53,7	49,2	1,09	3,00
	NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	60,6	166,7	0,364	
$\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$	IIP-PAN _{MWCNT}	44,1	1,01	43,7	5,79
	NIP-PAN _{MWCNT}	7,06	0,94	7,53	
	IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	52,9	28,7	1,84	1,27
	NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	55,2	46,7	1,45	

Pb^{2+}/Co^{2+}	IIP-PAN _{MWCNT}	960,9	99,2	9,68	89,44
	NIP-PAN _{MWCNT}	33,8	312,1	0,11	
	IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	12,6	37,1	0,341	0,548
	NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	26,7	43,0	0,622	
Pb^{2+}/Ni^{2+}	IIP-PAN _{MWCNT}	1817,6	48,0	37,9	24,35
	NIP-PAN _{MWCNT}	43,6	28,0	1,55	
	IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	26,1	17,0	1,54	1,17
	NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	28,0	15,5	1,31	
Pb^{2+}/Zn^{2+}	IIP-PAN _{MWCNT}	618,4	15,5	39,76	7,65
	NIP-PAN _{MWCNT}	56,2	10,8	5,19	
	IIP-PAN-BSA _{MWCNT}	33,8	46,8	0,808	0,814
	NIP-PAN-BSA _{MWCNT}	46,4	46,7	0,993	

5.7 Estudos de isotermas de Adsorção

Os parâmetros foram tratados segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os parâmetros determinados e os respectivos modelos são apresentados na Tabela 5-6 e Figuras 5-27 a 5-30.

Tabela 5-6 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de íons chumbo no IIP-PAN_{MWCNT} usando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Modelo	k	Q_e (mg g ⁻¹)	α	β	R^2	RMSE	C (mg g ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	0,31	2,78	-	-	0,99	0,057	-
Pseudo-segunda ordem	0,21	2,92	-	-	0,96	0,13	-
Elovich	-	-	4,0	1,64	0,94	0,15	
Difusão	0,83	-	-	-	0,99	0,05	0,28
intrapartícula	0,11	-	-	-	0,98	0,014	2,29

*k constante relacionada a taxa de adsorção/difusão, Q_e é a concentração de Pb^{2+} adsorvida, α é a taxa de adsorção inicial, β se refere a camada de cobertura, C se refere a camada limite na superfície.

Os dados apresentados indicam que modelo de pseudo-primeira ordem foi mais adequado para descrever o conjunto de dados da cinética de adsorção com base no maior valor de R^2 e menor erro, representado pela raiz do erro quadrático médio (*Root Mean Squared Error*, RMSE). Este modelo indica velocidade de reação de ordem 1, possivelmente para a concentração de íons Pb^{2+} , com tempo de

equilíbrio de 18 minutos. Adicionalmente, pode estar associado a sítios de ligação de mesma ou similar energia envolvidos na adsorção dos íons Pb^{2+} .

O modelo de difusão intrapartícula exibe duas regressões, caracterizando um processo de dois estágios de adsorção, no qual o primeiro estágio apresentou melhor ajuste do modelo. Os dois termos da equação do modelo de difusão intrapartícula, C_1 e C_2 , são diferentes de zero. Logo, a cinética de sorção é uma resposta tanto do comportamento de adsorção inicial, quanto da difusão intrapartícula (QIU et al., 2009; WU; TSENG; JUANG, 2009). Quanto ao modelo de Elovich, não apresentou bom ajuste, indicando predominância de sorção com energia de natureza física.

Figura 5-27 - Dados da cinética de sorção ajustados segundo o modelo de pseudo-primeira ordem (10 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, 10,0 mL solução Pb^{2+} 3,00 mg L⁻¹, ácido acético/acetato de sódio pH 6,00).

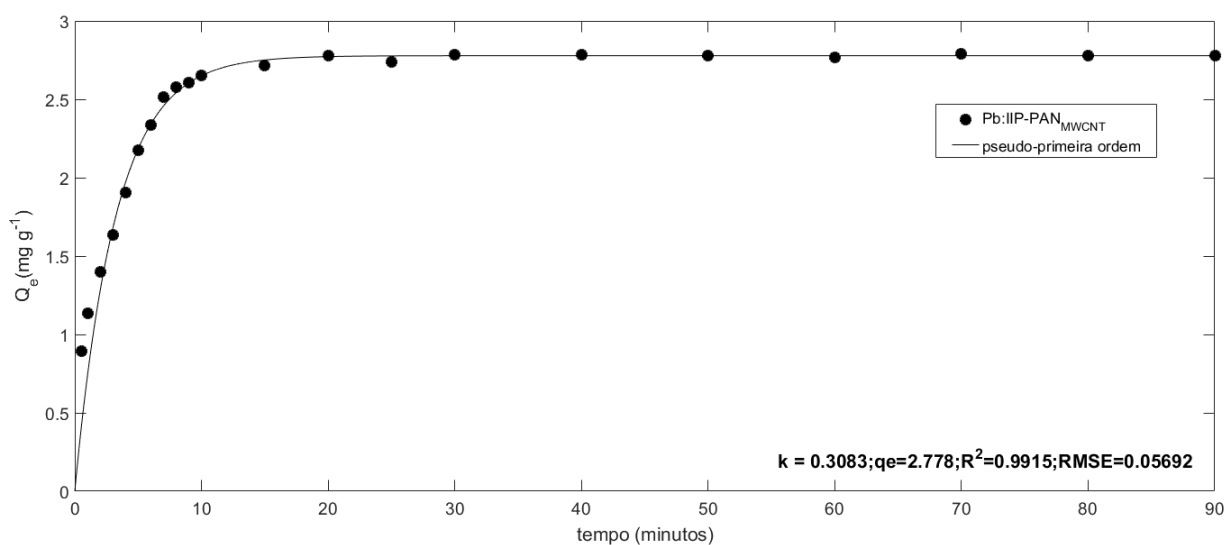


Figura 5-28 - Dados da cinética de sorção ajustados segundo o modelo de pseudo-segunda ordem. (10 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, 10,0 mL solução Pb²⁺ 3,00 mg L⁻¹).

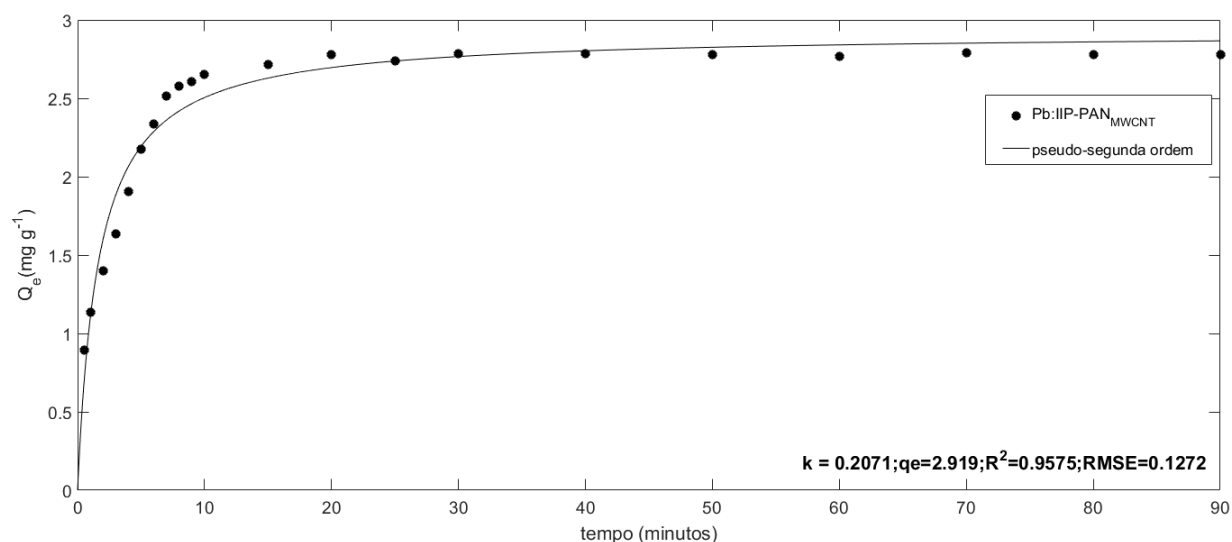


Figura 5-29 – Dados do estudo cinético ajustados segundo o modelo de Elovich (10 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, 10,0 mL solução Pb²⁺ 3,00 mg L⁻¹, ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00).

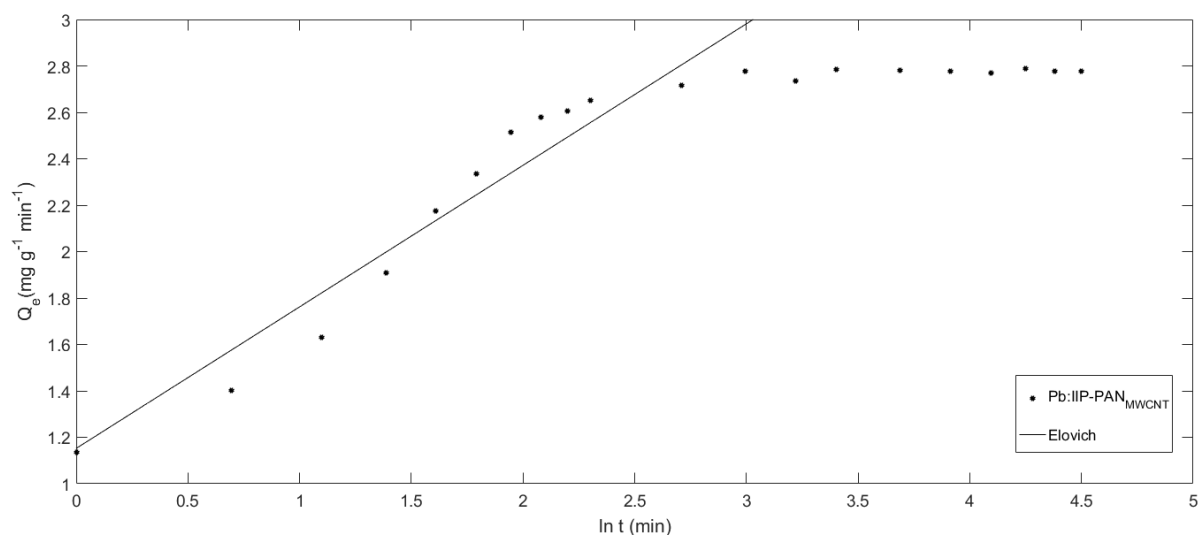
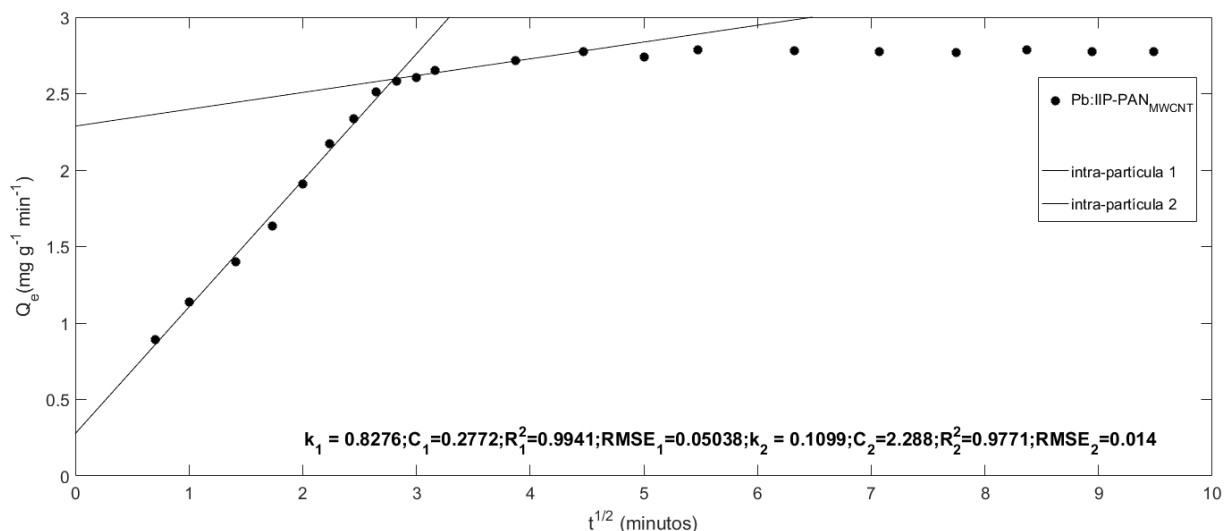


Figura 5-30 - Dados do estudo cinético ajustados segundo o modelo de difusão intrapartícula (10 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, 10,0 mL solução Pb²⁺ 3,00 mg L⁻¹, ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00).



As constantes termodinâmicas associadas ao processo de adsorção dos íons Pb²⁺ e da BSA no IIP-PAN_{MWCNT} foram calculadas usando a equação de Van't Hoff, conforme exibido pela

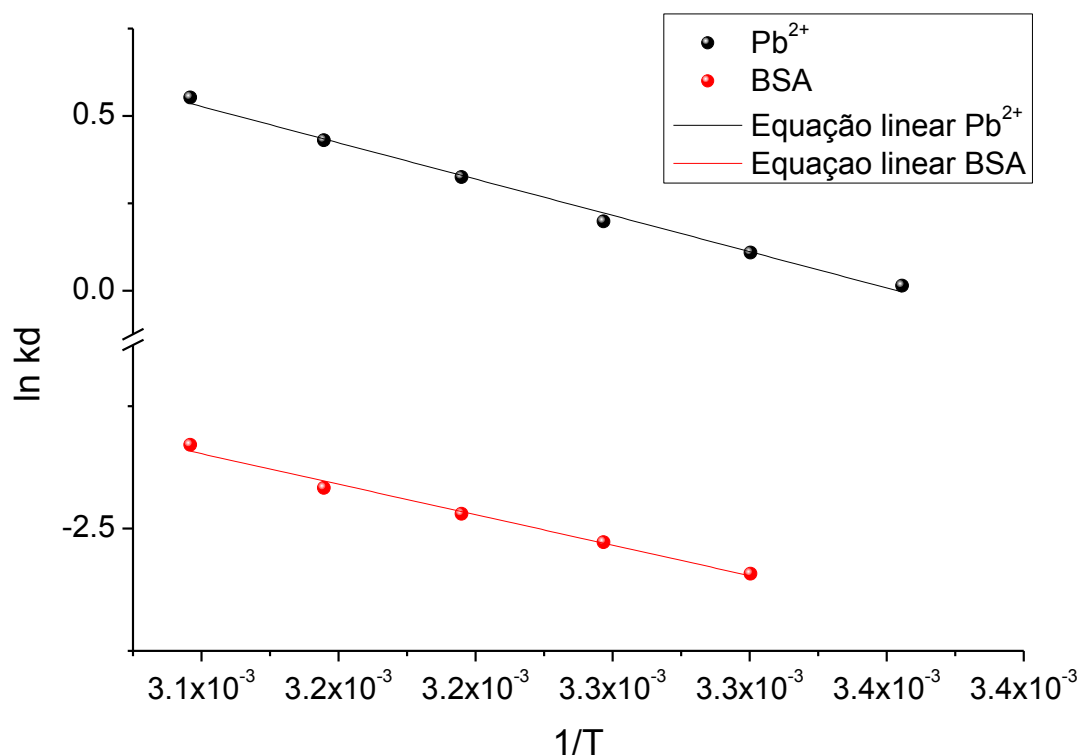
Figura 5-31. Esta equação relaciona o inverso da temperatura ($1/T$) ao logaritmo do k_d , fornecendo uma regressão linear na qual os coeficientes angular e linear, ao serem substituídos na Equação 8, possibilitam a determinação da entalpia e entropia do sistema. Em seguida, o valor do ΔG é calculado para 298,15, 303,15, 308,15, 313,15 e 318,15 K. As equações da reta, coeficientes de regressão e constantes termodinâmicas determinadas são exibidas na Tabela 5-7. A entalpia positiva indica processos endotérmicos, favorecidos a temperaturas maiores, bem como natureza física, pois os valores estão abaixo de 40,0 kJ mol⁻¹. Estes resultados corroboram com o modelo de pseudo-primeira ordem para a cinética de sorção de Pb²⁺. As interações físicas envolvem forças de Van der Waals, especialmente dipolo-dipolo permanente, e interações eletrostáticas, uma vez que o íon Pb²⁺ e a BSA são atraídos pela carga negativa da superfície do material e pela carga parcial negativa no sítio de impressão (S, O e N). Adicionalmente, é reportado na literatura interação de natureza física e endotérmica para adsorção de Pb²⁺ em uma membrana

decorada com PAN (WANG et al., 2022b), bem como em outras superfícies contendo grupos S, O e N (ALNAWMASI, 2023).

Tabela 5-7 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Pb^{2+} e BSA na superfície do IIP-PAN_{MWCNT}.

	Pb^{2+}	BSA
	$\ln(k_d) = -2076,8(1/T) + 6,9649$	$\ln(k_d) = -1164,4(1/T) + 1,1882$
	$r = 0,997$	$r=0,999$
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	17,3	9,68
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	0,0579	0,010
Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	
318,15	-1,16	6,54
313,15	-0,867	6,59
308,15	-0,578	6,64
303,15	-0,288	6,69
298,15	$1,79 \cdot 10^{-3}$	6,74

Figura 5-31 – Gráfico de Van't Hoff para sorção de íons Pb^{2+} e BSA no IIP-PAN_{MWCNT} (10,0 mg do adsorvente, Pb^{2+} 3,00 mg L⁻¹ e BSA 0,5 g L⁻¹, tampão ácido acético/acetato de sódio, pH 6,00, 25 a 50°C).



Os valores positivos da entropia indicam aumento da desordem da reação. Em relação aos valores de ΔG , diminuem com o aumento da temperatura, demonstrando que os processos são favorecidos em temperaturas mais altas, assim como foi demonstrado pelos valores de ΔH° . Para a adsorção de Pb^{2+} , os valores negativos do ΔG e a entropia positiva demonstram espontaneidade da reação nas condições estudadas. Entretanto, para a BSA, os valores positivos de ΔG , indicando um processo não espontâneo em todas as temperaturas, corroborando com a capacidade de exclusão de proteína apresentada pelo IIP-PAN_{MWCNT}.

Os parâmetros ajustáveis aos modelos de adsorção são apresentados na Tabela 5-8, enquanto as isotermas são exibidas na Figura 5-32. Vale ressaltar a sobreposição dos modelos de Langmuir, Sips para um e dois sítios. Os modelos de Langmuir e Sips apresentaram elevado R^2 e $\text{RMSE} < 2\%$, indicando melhor ajuste ao conjunto de dados. Adicionalmente, ambos indicam a mesma capacidade adsorptiva para íons Pb^{2+} no IIP-PAN_{MWCNT}. Entretanto, os parâmetros ajustáveis para

o modelo de Sips, K_1 , K_2 e b_2 , incluem o zero em seu intervalo de confiança, tornando nula a afinidade de adsorção e a segunda capacidade adsorptiva.

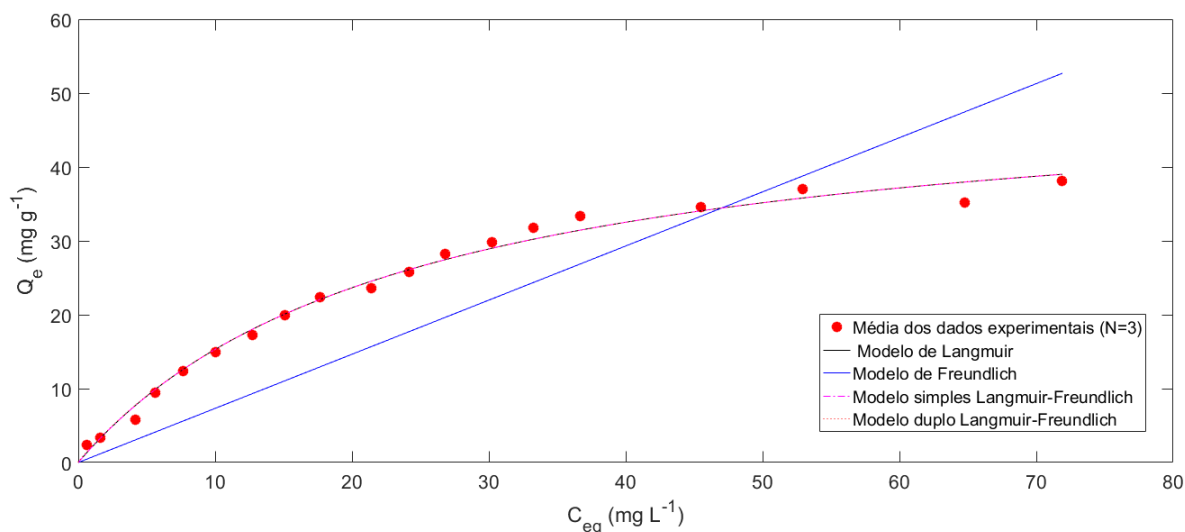
O modelo de Langmuir indica uma capacidade adsorptiva média de 52,01 mg g⁻¹, similar a encontrada na literatura para outros IIP para Pb²⁺. Possivelmente este resultado se deve a formação de hidróxidos de chumbo nas soluções mais concentradas, uma vez que tende a precipitar em valor de pH elevado. Embora a afinidade de adsorção de 0,04 esteja próxima de zero está coerente com os valores da literatura (Basaglia et. al., 2017, Tarley et. al., 2011). O valor calculado para R_L , de 0,181 indica sorção favorável ($K_L > 0$) (Constantino et. Al., 2017). Adicionalmente, o ajuste dos modelos aponta para a adsorção de íons Pb²⁺ em apenas um tipo de sítio, ou sítios de energia similar, possivelmente envolvendo atração eletrostática, resultado similar ao encontrado na literatura para IIP-ATU para Pb²⁺ (MISHRA; VERMA, 2017)

Tabela 5-8 - Parâmetros ajustáveis (k, b, n, R² e RMSE) das isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips simples e duplo.

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips simples	Sips duplo
K_1 (IC)	0,04171 (0,03473-0,04869)	0,6572 (-2,274-2,274.10 ⁻⁷)	0,04113 (-9,782.10 ⁻⁴ -9,782.10 ⁻⁴)	0,04 (-1,66-1,66.10 ⁵)
K_2 (IC)	-	-	-	17,31 (-1,18-1,18.10 ⁸)
b_1 (IC)	52,01 (48,25-55,76)	-	52,01(42,03-61,98)	52,05 (37,74-66,35)
b_2 (IC)	-	-	-	0,1414 (-7,354-7,637)
n_1 (IC)	-	0,1087 (-3,461-3,461.10 ⁻⁷)	0,01401(-2,378.10 ⁻⁶ -2,378.10 ⁻⁶)	0,02769 (-4,149-4,14.10 ⁶)
n_2 (IC)	-	-	-	6,424 (-6,79-6,79.10 ⁶)
R ²	0,9904	0,5553	0,9904	0,9903
RMSE	1,182	8,044	1,218	1,358

*IC determinado pelo MatLab, de acordo com o número de pontos das isotermas; k_1 e k_2 são as afinidades de sorção dos sítios 1 e 2; b_1 e b_2 são constantes relacionadas a CMA dos sítios 1 e 2; n_1 e n_2 são constantes relativas a heterogeneidade dos sítios 1 e 2.

Figura 5-32 - Isotermas de adsorção para íons Pb^{2+} no IIP-PAN_{MWCNT}; em tampão ácido acético/acetato de sódio pH 6,00.



Embora o modelo de Sips dois sítios seja o mais encontrado na literatura para descrever a adsorção de íons em polímeros impressos, em concentrações maiores tal modelo se resume a Langmuir (CONSTANTINO et al., 2017b). Uma vez que as concentrações de chumbo avaliadas neste estudo apresentam eficiências de adsorção de 47 a 92 %, presume-se que as condições se aproximem do patamar máximo, sendo as concentrações consideradas altas. Dessa forma, o modelo de Sips para um e para dois sítios se resumem ao modelo de Langmuir para IIP-PAN_{MWCNT}, indicando a predominância de interação física, proveniente do sítio de impressão química.

5.8 Otimização das condições de pré-concentração

Os resultados da otimização do processo de pré-concentração dos íons Pb^{2+} são apresentados nas Figuras Figura 5-33 e Figura 5-34. Os estudos permitiram determinar a massa de material adequada, a concentração e volume de HCl, o tempo de ultrassom para pré-concentração e eluição, uma vez que a resposta não foi alterada

Quanto a massa, houve um aumento na resposta de pré-concentração até 40 mg, mantendo-se até 75 mg e, acima disto, diminuindo a resposta. Para a

concentração do eluente, a resposta máxima foi obtida em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, pois abaixo desta concentração os íons Pb^{2+} não são totalmente efluídos, enquanto para concentrações maiores, possivelmente há uma diminuição na formação aerossol térmico, acarretando uma absorbância um pouco menor. A avaliação do volume do eluente mostrou uma resposta máxima usando $500 \text{ }\mu\text{L}$. Neste caso, volumes menores podem dificultar o contato da solução com o material, diminuindo a resposta, enquanto volumes maiores diluem a solução de Pb^{2+} do eluente. Quanto ao tempo de ultrassom, constatou-se que 1 minuto é suficiente nas etapas de pré-concentração e eluição.

O volume da amostra também se mostrou fundamental para a melhora da resposta pré-concentração dos íons Pb^{2+} , sendo observada resposta máxima em $20,0 \text{ mL}$. Outro parâmetro de suma importância foi a posição do ultrassom, demonstrando a posição sete como aquela que proporciona maior resposta. De acordo com a Figura 5-34, o centro do ultrassom é a melhor região para a pré-concentração de Pb^{2+} devido a intensidade das ondas sonoras, como também indicado em outro trabalho de nosso grupo (SUQUILA et al., 2019).

Figura 5-33 – Avaliação das variáveis massa (mg), tempo de eluição e pré-concentração, concentração e volume do eluente, e volume da amostra no processo pré-concentração dos íons Pb^{2+} . Condições de pré-concentração e eluição apresentadas em cada gráfico.

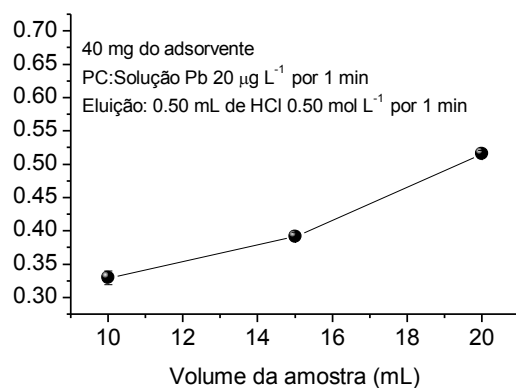
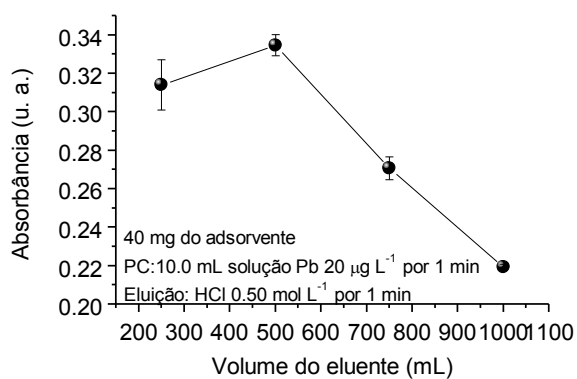
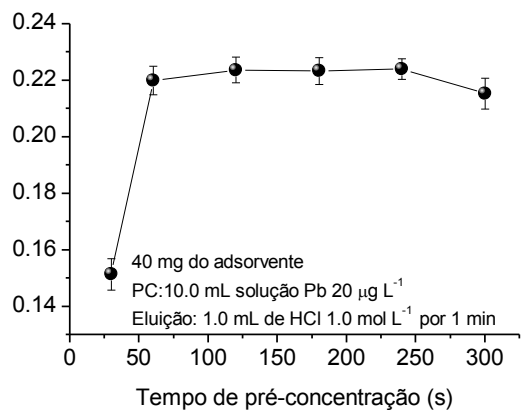
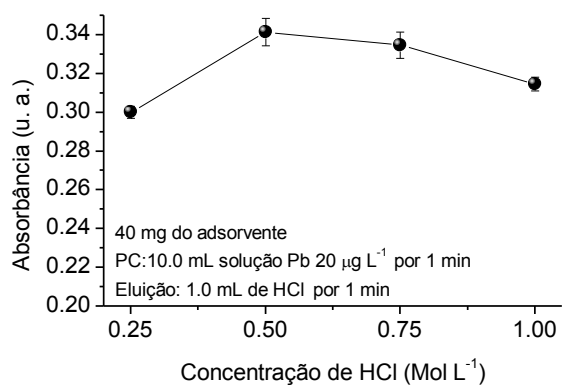
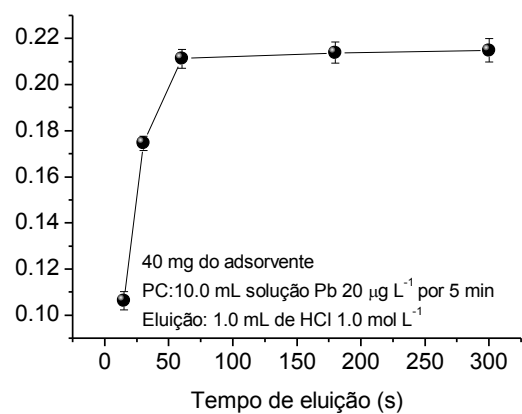
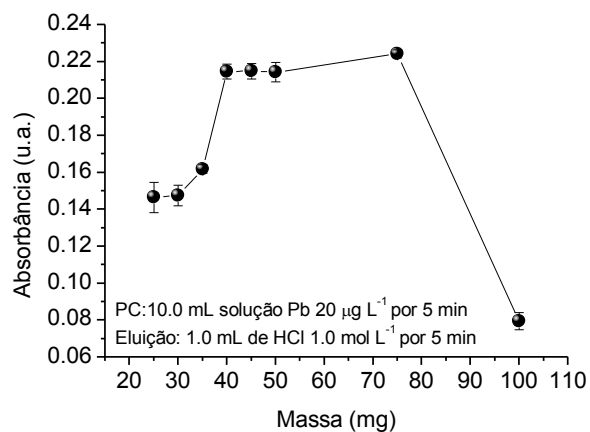
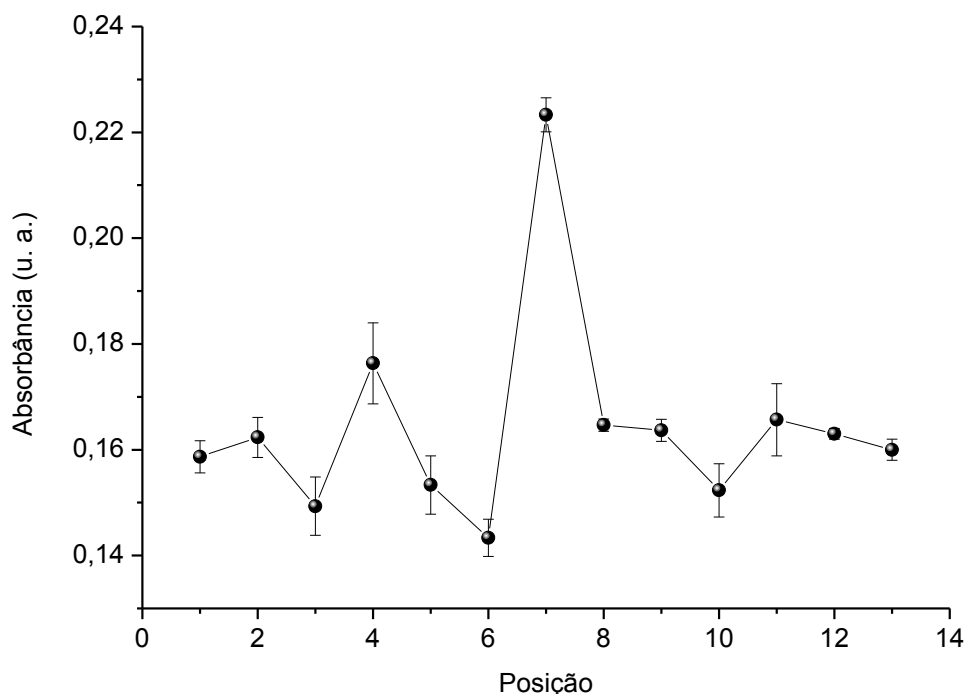


Figura 5-34 - Resposta da pré-concentração de íons Pb^{2+} em função da posição do ultrassom para IIP-PAN_{MWCNT} (Pb^{2+} 20,0 $\mu g L^{-1}$, ácido acético/acetato de sódio pH 6,00).



5.9 Parâmetros analíticos

A equação linear para a curva com pré-concentração foi: $Abs = 0,02584[Pb^{2+}] + 2,63 \cdot 10^{-4}$ ($r=0,999$), e para a curva sem pré-concentração $Abs = 8,25 \cdot 10^{-4}[Pb^{2+}] + 0,028$ ($r=0,999$), apresentadas na Figura 5-35. A curva sem pré-concentração apresentou valores de LD e LQ de 8,14 e 27,13 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. Para a curva com PC, os valores de LD e LQ foram 0,25 e 0,84 $\mu g L^{-1}$, respectivamente, com FPC de 31,32. Com intuito de avaliar se o LQ é de fato mensurável, foi preparado um padrão de chumbo na concentração de 0,84 $\mu g L^{-1}$ e inserido na curva analítica com a etapa de pré-concentração. A inserção do LQ na curva analítica não alterou a linearidade da mesma, obtendo a seguinte equação linear: $Abs = 0,02584[Pb^{2+}] + 3,00 \cdot 10^{-4}$ ($r=0,999$). A FA do método proposto foi de 10 h^{-1} . Os valores de DPR para as concentrações de 1,00 e 30,0 $\mu g L^{-1}$ foram de 7,19 e 3,38 % para precisão intra-dia ($N=10$), 8,68 e 4,35 % para precisão inter-dia

(N=2), respectivamente. Dessa forma, pode-se concluir que os valores obtidos são mesuráveis com exatidão.

Figura 5-35 - Curva analítica obtidas na ausência da etapa de pré-concentração. (40 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L⁻¹).

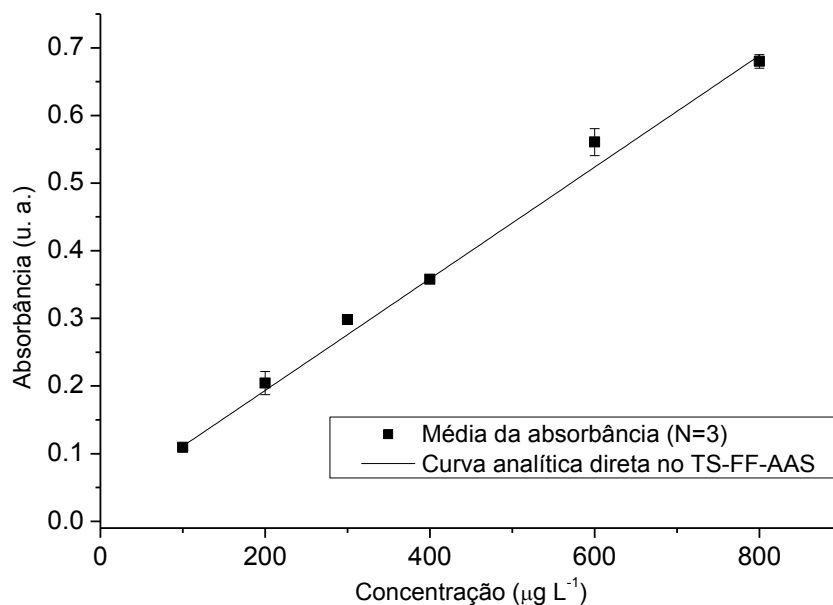
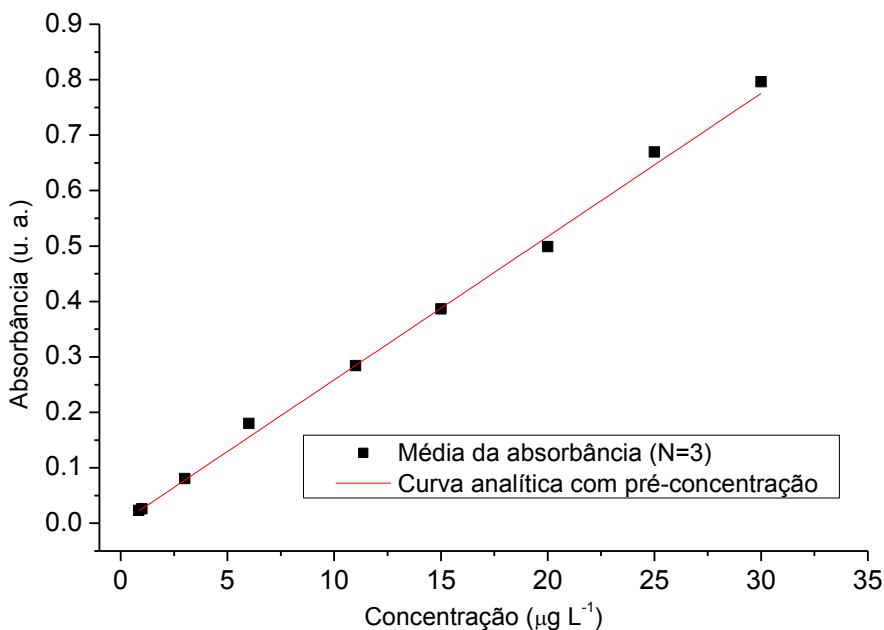


Figura 5-36 - Curva analíticas obtidas na presença da etapa de pré-concentração com inserção do LQ (40 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L⁻¹).



Como observado no Tabela 5-9, o método proposto forneceu valores de LD e LQ menores que a maioria dos trabalhos reportados, exceto aqueles que usaram técnicas de detecção mais sensíveis quando comparado ao TS-FF-AAS, como GFAAS. Quanto ao FPC, mostrou-se comparável aos outros métodos, com a vantagem de usar um menor volume de amostra, com exceção do trabalho relatado por Tarley et. al. Além disso, o volume de amostra usado por estes trabalhos foi notavelmente superior, de 50 a 400 mL, enquanto neste estudo foram usados apenas 20,0 mL da amostra. Por consequência, o valor do CI deste estudo é comparável aos trabalhos reportados na literatura, pois, embora um método analítico apresente FPC muito elevado, não será aplicável se necessitar de um volume elevado de amostra.

Um dos pontos emergentes do método proposto está no valor de EF, de 31,32, notavelmente acima dos demais trabalhos reportados. Este parâmetro é de suma importância na avaliação da viabilidade de um método analítico, pois um método que apresente FPC elevado não é aplicável em análises de rotina de um laboratório se demandar muito tempo de trabalho. Assim, o método proposto exibe enorme viabilidade em relação à eficácia em função do tempo, expressa pelo EF, demonstrando-se superior aos demais neste aspecto.

Cabe salientar a durabilidade do IIP-PAN_{MWCNT}, na qual foram realizados, aproximadamente, 230 ciclos de pré-concentração/eluição sem prejudicar o desempenho do adsorvente (<10 %). Este resultado é superior à maioria dos adsorventes publicados para pré-concentração de Pb²⁺, constatando a alta estabilidade do adsorvente proposto (ALNAWMASI, 2023; BARZKAR; GHIAVAND; SAJDARIAN, 2023; HAWASH et al., 2023).

Frente aos trabalhos reportados e aos resultados apresentados, as maiores vantagens do método proposto estão na simplicidade do sistema de pré-concentração, usando uma seringa de polipropileno e ultrassom, bem como o uso de etapas mínimas de pré-tratamento, com elevada eficiência em um curto tempo de PC (1 min). Outro fator fundamental é sua aplicação em amostras de leite bovino contendo elevada concentração de proteína, demonstrando elevada exatidão, conforme será apresentado na seção 5.11.

Tabela 5-9 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos no método proposto com outros métodos analíticos usando IIPs como adsorventes em SPE para íons Pb^{2+} .

Técnica de detecção	LD/LQ ($\mu g L^{-1}$)	FPC	Volume de PC (mL)	EC	IC	Sistema de pré-concentração	Aplicação	Referência
ICP-MS	0.20/0,67	-	200,0	-	-	SPE em mini coluna	Água de rio e torneira	(ZHU et al., 2009)
ETAAS	0.49/1.68	-	25,0	-	-	SPE em coluna	Lula pescada, sardinha, carapau, garoupa e dourada	(BARCIELA-ALONSO et al., 2014)
TS-FF-AAS	0,23/0.75	128	20,0	25,6	0,15	SPE em mini coluna	Água e urina	(TARLEY et al., 2011)
GFAAS	$2,4 \cdot 10^3 / 8,0 \cdot 10^3$	200	200,0	0,02	1	MSPE	Cabelo humano e água	(FAYAZI et al., 2016)
FAAS	0.70/2,33	83,3	210,0	11,12	2,52	d-SPE	Água de rio e mar, outros alimentos	(KAKAVANDI et al., 2017)
FAAS	0.90/0,27	92,9	50,0	10	0,54	Batelada	Água de rio, mar e esgoto, limão doce, kiwi e romã	(BEHBAHANI; HASSANLOU; AMINI, 2015)
GFAAS	$5,5 \cdot 10^4 / 1,8 \cdot 10^3$	200	400,0	25	2	Batelada	Água potável e mineral, cabelo humano, chá, peixe e arroz	(SOLTANI; TAHER; BEHZADI, 2016)
ICP-AES	0.18/0,60	-	400,0	-	-	d-SPE	Água de rio	(LI et al., 2019)
FAAS	0.59/1.9	-	15,0	-	-	d-SPE	Água de canal	(ABDULLAH et al., 2019)
ICP-MS	2.1/7,0	-	20,0	-	-	d-SPE	Água de torneira, mineral, e do mar	(RENÉ et al., 2020)
GFAAS	$9 \cdot 10^3 / 30 \cdot 10^3$	100	50,0	0,71	0,5	MSPE	Água de rio, cabelo humano, e urina humana	(ZHAO et al., 2019)
FAAS	0.74/2.48	-	20,0	-	-	Batelada	Água potável e de fonte	(SAQAF; AAMNA; MAHESAR, 2021)
FS-AAS	0,43/1,43	98,46	50,0	5,97	0,2	μ -SPE	Água de rio e musculo de peixe	(FATTAHI et al., 2021)
TS-FF-AAS	0.25/0.84	31,32	20,0	31,32	0,64	ISd-SPE	Leite bovino desnatado	Este trabalho

*- dados não apresentados pelos autores.

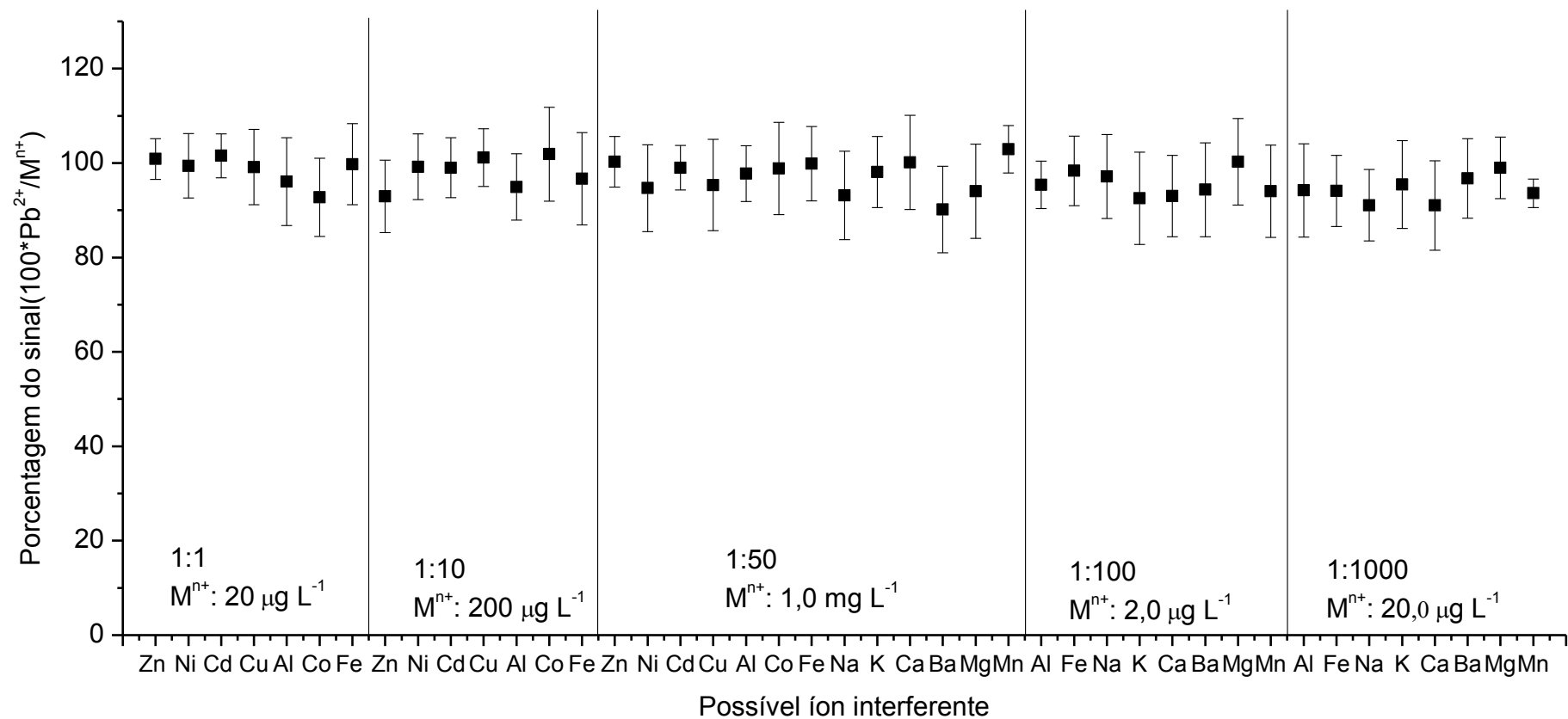
5.10 Estudo de Interferentes

Os dados referentes ao estudo de possíveis íons interferentes são apresentados na Figura 5-37. De forma geral, não foi observada interferência na pré-concentração de íons Pb^{2+} a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ na concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ para Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , e $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} , variando a porcentagem de recuperação de 91 a 104 %.

A baixa interferência pode ser explicada pela elevada quantidade e seletividade dos sítios de ligação, bem como pela seletividade da técnica usada na detecção, AAS. Três fatores podem estar associados, o primeiro se refere a seletividade dos grupos tiol, amino e piridina. Uma vez que são bases moles, interagem fracamente com ácidos duros, como metais alcalinos e alcalino-terrosos. O segundo fator está no formato da cavidade impressa, complementar ao íon Pb^{2+} ; e o terceiro se deve à geometria de coordenação formada (ZHU et al., 2009).

Os níveis de tolerância apresentados pelo método proposto estão acima daqueles usualmente encontrados em amostras ambientais e alimentícias (CAJAMARCA SUQUILA et al., 2023). Adicionalmente, outros IIP para Pb^{2+} também não apresentaram interferência pelos íons competitivos, devido à seletividade dos grupos funcionais inseridos (ABDULLAH et al., 2019; RENÉ et al., 2020; SOLTANI; TAHER; BEHZADI, 2016; ZHU et al., 2009).

Figura 5-37 - Efeito dos possíveis íons interferentes na porcentagem de recuperação do sinal analítico de íons Pb^{2+} nas proporções Pb^{2+} /interferente 1:1, 1:10, 1:50, 1:100 e 1:1000. (40 mg de IIP-PAN_{MWCNT}, Pb^{2+} 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ tampão acetato/ácido acético, pH 6,00, eluição com HCl 0,10 mol L^{-1}).



5.11 Aplicação em amostras reais

O método proposto foi aplicado na determinação de íons Pb^{2+} em duas marcas de leite bovino desnatado empregando o mínimo de preparo da amostra, conforme secção 4.13, e utilizando curva com calibração externa. O processo é exibido na Figura 5-38. Amostras de leite semidesnatado e integral não foram analisadas devido à presença da gordura, não avaliada nos estudos de exclusão de macromoléculas deste trabalho. Conforme apresentado na Tabela 5-10, foram observados valores satisfatórios de recuperação ao adicionar concentrações conhecidas de Pb^{2+} (98 a 102 %). Estas porcentagens de recuperação demonstram que a concentração de chumbo encontrada se refere a concentração inicial somada àquela adicionada. Portanto pode-se inferir que não há interferência de matriz na determinação de Pb^{2+} em amostras de leite bovino desnatado.

Figura 5-38 – Preparo das amostras de leite por meio do processo de filtração em membrana de nylon 0.45 μm .

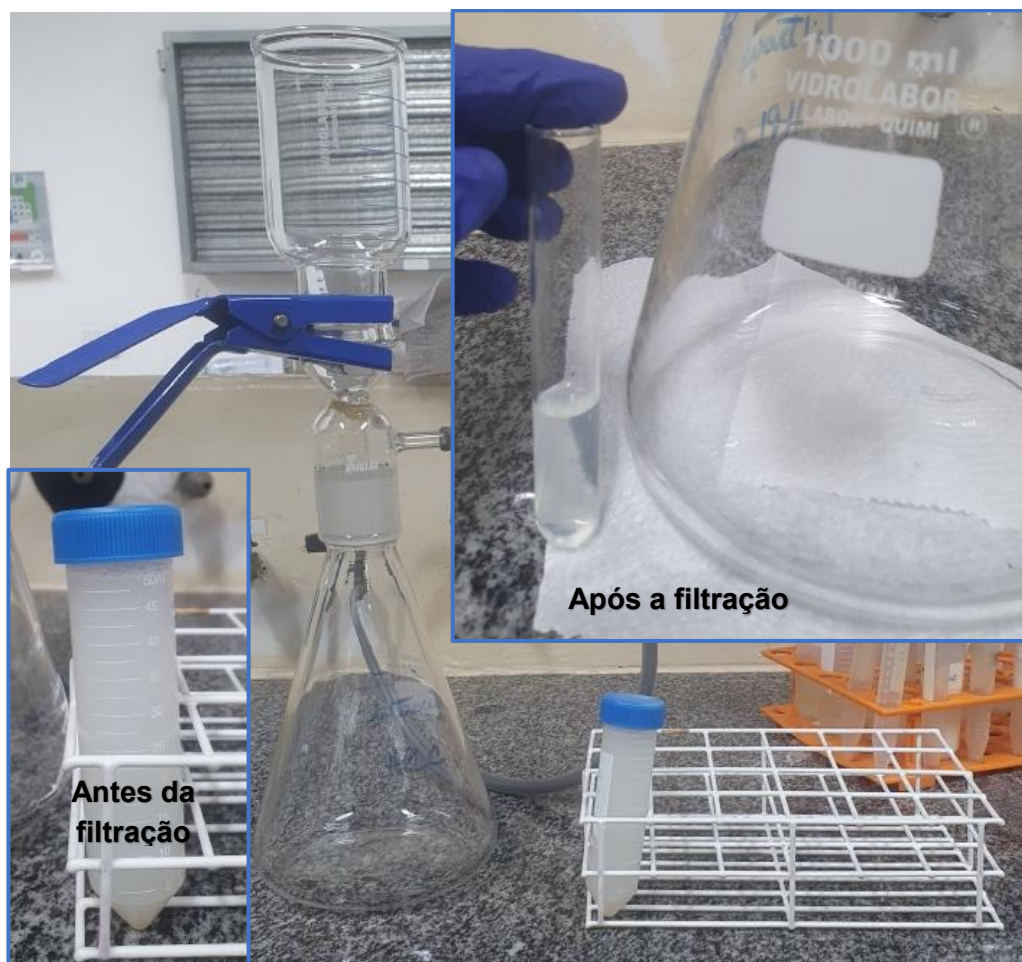


Tabela 5-10 – Determinação de Pb^{2+} em amostras de leite usando digestão assistida por micro-ondas e o método proposto no sistema ISd-SPE.

Digestão assistida por micro-ondas						
Concentração adicionada ($\mu g L^{-1}$)	Marca 1			Marca 2		
	Concentração obtida ($\pm dp$)	DPR (%)	% recuperação	Concentração obtida ($\pm dp$)	DPR (%)	% recuperação
0	1,11 $\pm$ 0,12	10,5	-	7,04 $\pm$ 0,33	4,4	-
3	4,17 $\pm$ 0,14	3,3	102	10,56 $\pm$ 0,49	4,7	101
20	21,26 $\pm$ 1,43	6,7	101	27,57 $\pm$ 0,67	2,5	101
Método proposto						
Concentração adicionada ($\mu g L^{-1}$)	Marca 1			Marca 2		
	Concentração obtida ($\pm dp$)	DPR (%)	% recuperação	Concentração obtida ($\pm dp$)	DPR (%)	% recuperação
0	1,11 $\pm$ 0,04	3,5	-	7,26 $\pm$ 0,48	6,2	-
3	4,09 $\pm$ 0,22	5,5	99	10,19 $\pm$ 0,61	6,1	99
20	20,66 $\pm$ 1,21	5,9	98	27,21 $\pm$ 1,14	4,2	100

Com o intuito de comparar a concentração de Pb^{2+} encontrada nas amostras M1 e M2 usando os métodos de digestão ácida assistida por micro-ondas e o método proposto, foi aplicado o teste *t* de *student* com nível de confiança de 95 %. Os valores de *t* calculados foram 0,94 para M1 e 0,63 para M2, ambos abaixo do valor tabelado ($t_{2,95\%}=4,30$), demonstrando que não há diferença significativa entre os métodos (NETO; SCARMINIO; BRUNS; 2010). Portanto, pode-se inferir que o método proposto quantifica os íons Pb^{2+} em amostras de leite bovino desnatado de maneira precisa e exata usando etapas mínimas de pré-tratamento da amostra. Adicionalmente, estes resultados confirmam a capacidade de exclusão de proteína do IIP-PAN_{MWCNT}, atuando como RAM mesmo sem co-monômero hidrofílico ou recobrimento com BSA.

Adicionalmente, os valores de concentração de Pb^{2+} foram convertidos para concentração presente na amostra, de acordo com a diluição utilizada (10 vezes). A concentração de chumbo em M1 é de 10,8 $\mu g kg^{-1}$ (11,1 $\mu g/L$) de leite, enquanto para M2 é de 70,5 $\mu g kg^{-1}$ (72,6 $\mu g/L$) de leite. Dessa forma, ambas se encontram

acima do valor máximo tolerado determinado pela FAO ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) e M2 pela ANVISA ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$) para chumbo, apresentado riscos à saúde quanto à concentração de Pb^{2+} .

Ainda, levando em conta a ingestão recomendada de leite e derivados pelo Ministério da Saúde (3 porções, 600 mL), uma pessoa de 60 kg estaria ingerindo $0,11 \mu\text{g kg}^{-1}$ em M1 e $0,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Pb^{2+} em M2, havendo aumento da pressão arterial decorrente do consumo de M2, de acordo com a WHO, conforme descrito na secção 2.7.

Embora os níveis de chumbo encontrados neste estudo estejam abaixo da maioria dos valores reportados na literatura, exibidos na Tabela 5-11, um trabalho realizado com amostras de leite da região de Guarapuava obteve resultados similares, indicando a conformidade dos resultados com a região. Cabe salientar os dados apresentados por Castro e colaboradores (2010), no qual uma das marcas avaliadas se refere a M1 deste estudo. Adicionalmente, a versão semidesnatada de M1 exibiu $105,9 \pm 25,4 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a versão integral, $63,0 \pm 8,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 5-11 – Concentrações de chumbo encontradas em leite bovino de diversas regiões do mundo, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Região	N	Média $\pm$ dp	Mín-máx	Referência
Egito	20	237 ± 179	8-644	(ABDELNABY et al., 2023)
Irã	1874	$13,95 \cdot 10^3$	$9,72 - 18,11 \cdot 10^3$	(ABEDI et al., 2020)
Algeria	88	$0,91 \pm 0,48$	0,040-2,09	(BOUDEBBOUZ et al., 2023)
Turquia	1	$4,4 \cdot 10^3$	-	(ÖZDEMİR; SERKAN YALÇIN; KILINÇ, 2021)
Irã	4	$31,0 \pm 13,0$	15,8-45,4	(RAMEZANPOUR et al., 2020)
Índia	4	$25 \pm 3,1$	Nd-16	(YASOTHA et al., 2021)
China	60	1,22	0,03-10,46	(ZHOU et al., 2019b)
Tanzânia	25	263	50-510	(ALI; AME; SHEIKH, 2023)
São Luís - MA (BR),	22	$3,55 \cdot 10^3$	$\text{Nd} - 8,15 \cdot 10^3$	(RIBEIRO SANT'ANA; DE CARVALHO; DA SILVA, 2021)
Nigéria e Brasil	20	Nd	Nd	(OLOYEDE et al., 2022)
Pernambuco (BR)	142	43 ± 2	13-98	(FILHO et al., 2023)
Brasil (RJ, SP, MG, PR, RS, SC, GO)	32	$84,0 \pm 59,1$	Nd- 244,1	(DE CASTRO et al., 2010)

Paraíba (BR)	54	230±12	62 -476	(SOARES et al., 2010)
Guarapuava – PR (BR)	15	6,0±10,1	Nd-37,36	(DE OLIVEIRA et al., 2017)
Londrina – PR (BR)	2	41,8±33,8	11,1-72,6	Este estudo

*nd – não detectado.

6 CONCLUSÃO

Este estudo propõe um novo IIP-RAM para adsorção de íons Pb^{2+} usando o método *iniferter* para sintetizar o polímero sobre os MWCNT. Simultaneamente, o efeito do PAN como complexante, HEMA como co-monômero hidrofílico, ATU como monômero e o recobrimento com BSA foram avaliados e comparados a respeito da adsorção de Pb^{2+} e exclusão de proteína. De acordo com os dados obtidos, a ATU demonstrou-se satisfatória, o uso do PAN, essencial e o HEMA prejudicial na pré-concentração de íons Pb^{2+} .

Um dos principais pontos que emergem deste estudo é a obtenção de um IIP-RAM na ausência de modificações de superfície, como adição de co-monômero hidrofílico e recobrimento com BSA. Por conseguinte, a seletividade do IIP é preservada e superior aos demais trabalhos reportados na literatura. Adicionalmente, este estudo contribui para o conhecimento a respeito da síntese de um RAM, uma vez que o IIP-PAN_{MWCNT}, sem a presença de um modificador hidrofílico como HEMA ou BSA, apresentou seletividade frente aos íons Pb^{2+} e simultânea capacidade de exclusão de BSA, corroborando aos dados de ΔG no processo de sorção da BSA. Esta propriedade de acesso restrito pode ser atribuída a elevada hidrofilicidade do material, demonstrando que um IIP pode apresentar tais características mesmo sem o emprego de agentes modificadores. Por outro lado, o estudo reportou diminuição do potencial de pré-concentração devido à inclusão do HEMA e diminuição acentuada da seletividade após a inclusão da BSA. Finalmente, o potencial do IIP-PAN_{MWCNT} é demonstrado pelo desenvolvimento do método de pré-concentração, com LQ e FPC comparáveis de $0,84 \mu\text{g L}^{-1}$ e 31,32, aplicado satisfatoriamente na determinação de íons Pb^{2+} em amostras de leite bovino desnatado.

Outro ponto que emerge deste estudo está na simplicidade do procedimento analítico e preparo da amostra, usando apenas etapas de filtração e correção do pH. Também cabe ressaltar o uso de seringa de polipropileno com dispersão assistida por ultrassom, enquanto a grande maioria dos trabalhos reportados usa seringa de vidro, e meios dispersivos mais trabalhosos ou tóxicos, aumentando o custo e tempo de execução. Adicionalmente, a instrumentação necessária é comumente

encontrada na maioria dos laboratórios de química, tornando o método proposto viável para aplicação em outros ambientes.

7 PERSPECTIVAS

Em futuros estudos relacionados à síntese de IIP-RAM poderiam ser avaliados outros monômeros funcionais e sua estequiometria, bem como seu comportamento e propriedades RAM na ausência dos modificadores hidrofílicos e BSA. Adicionalmente, outras estratégias de síntese e outros suportes, como grafeno e partículas magnéticas, poderiam ser avaliados em relação ao desempenho RAM do polímero sintetizado na ausência dos modificadores hidrofílicos.

Os demais adsorventes sintetizados neste estudo também poderiam ser avaliados quanto às propriedades RAM, visando compreender a influência da estratégia de síntese *inferter*, uso dos MWCNT e complexante auxiliar.

Por fim, a toxicidade e biodisponibilidade do chumbo em amostras de leite poderia ser avaliada mediante estudos de especiação química, para determinar sua concentração livre e complexada (Pb^{2+} e Pb-proteína), usando o IIP e IIP-RAM em suas respectivas condições otimizadas.

8 REFERÊNCIAS

ABDALLAH, A. B. et al. Selective and sensitive electrochemical sensors based on an ion imprinting polymer and graphene oxide for the detection of ultra-trace Cd(II) in biological samples. **RSC Advances**, v. 11, n. 49, p. 30771–30780, 2021.

ABDELNABY, A. et al. Application of Bentonite Clay, Date Pit, and Chitosan Nanoparticles as Promising Adsorbents to Sequester Toxic Lead and Cadmium from Milk. **Biological Trace Element Research**, p. 2650–2664, 2023.

ABDULLAH et al. Synthesis of ultrasonic-assisted lead ion imprinted polymer as a selective sorbent for the removal of Pb²⁺ in a real water sample. **Microchemical Journal**, v. 146, n. February, p. 1160–1168, 2019.

ABDULLAH et al. Synthesis of amine-functionalized ultrasonic assisted dual metal imprinted polymer: a real magnetic sorbent for simultaneous removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from water samples. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 5, p. 1–13, 2023.

ABEDI, A. S. et al. A systematic review and meta-analysis of lead and cadmium concentrations in cow milk in Iran and human health risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 10147–10159, 2020.

ABOLHASANI, J.; BEHBAHANI, M. Application of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified nanoporous silica as a technique in simultaneous trace monitoring and removal of toxic heavy metals in food and water samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, 2015.

ABRÃO, L. C. D. C.; FIGUEIREDO, E. C. A new restricted access molecularly imprinted fiber for direct solid phase microextraction of benzodiazepines from plasma samples. **Analyst**, v. 144, n. 14, p. 4320–4330, 2019.

ABU SAMAH, N. et al. Synthesis & characterization of ion imprinted polymer for arsenic removal from water: A value addition to the groundwater resources. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, n. April, 2020.

ALAMRANI, N. A. et al. Developing thiosemicarbazide-modified/ion-imprinted chitosan for selective cadmium ion biosorption. **Materials Today Chemistry**, v. 30, p. 101547, 2023.

ALI, H. R.; AME, M. M.; SHEIKH, M. A. Levels of Lead (Pb), Cadmium (Cd) and Cobalt (Co) in Cow Milk from Selected Areas of Zanzibar Island , Tanzania. n. Cd, p. 287–304, 2023.

ALKARAWI, D. the Investigation of the Electrical Control of Hemimicelles and. n. January, 2017.

ALNAWMASI, J. S. Construction of amino-thiol functionalized ion-imprinted chitosan for lead (II) ion removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 308, n. January, p. 120596, 2023.

AMBARSARI, N.; ZULFIKAR, M. A.; AMRAN, M. B. Synthesis of Ternary Complex-Based Ion Imprinted Polymer Sorbent for Selective Adsorption of Lead Ions. **Analytical and**

Bioanalytical Chemistry Research, v. 10, n. 1, p. 71–86, 2023.

AMINI, M. H.; BEYKI, M. H. Construction of 1, 10-phenanthroline functionalized magnetic starch as a lead (II) tagged surface imprinted biopolymer for highly selective targeting of toxic lead ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, n. P4, p. 124996, 2023.

ANDRADE, F. P.; NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. Cadmium and lead cloud point preconcentration and determination in tobacco samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 8, p. 1460–1466, 2009.

ANVISA, A. N. DE V. S. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html>.

ANVISA, A. N. DE V. S. –. **INSTRUÇÃO NORMATIVA - IN Nº 160, DE 1º DE JULHO DE 2022** Ministério da Saúde. [s.l: s.n.].

AOKI, KOICHIRO; HIRAMATSU, KOICHI; KIMURA, K. K.; SHOJI; NAKAMURA YOSHITOYO; SATO, K. Heat Denaturation of Bovine Serum Albumin. I: Analysis by Acrylamide-gel Electrophoresis. **Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University**, v. 47, n. 4, p. 274–282, 1969.

ARABI, M. et al. Strategies of molecular imprinting-based solid-phase extraction prior to chromatographic analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 128, p. 115923, 2020.

ARDALANI, M.; SHAMSIPUR, M.; BESHARATI-SEIDANI, A. A new generation of highly sensitive potentiometric sensors based on ion imprinted polymeric nanoparticles/multiwall carbon nanotubes/polyaniline/graphite electrode for sub-nanomolar detection of lead(II) ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 879, p. 114788, 2020.

ARRECHEA, S. et al. Effect of additions of multiwall carbon nanotubes (MWCNT, MWCNT-COOH and MWCNT-Thiazol) in mechanical compression properties of a cement-based material. **Materialia**, v. 11, n. May, 2020.

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical principles: The Quest for Insight**. 6. ed. [s.l: s.n.].

ATSDR. **ATSDR 2017 substance priority list**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>>.

AZ'HARI, S.; GHAYEB, Y. **Effect of chirality, length and diameter of carbon nanotubes on the adsorption of 20 amino acids: A molecular dynamics simulation study** **Molecular Simulation** Taylor & Francis, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2013.812210>>

AZZOUZ, A. et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 347–369, 2018.

BAI, Q. et al. Rapid adsorption and detection of copper ions in water by dual-functional ion-

imprinted polymers doping with carbon dots. **Separation and Purification Technology**, v. 315, n. December 2022, p. 123666, 2023.

BARAHONA, F. et al. Chromatographic performance of molecularly imprinted polymers: Core-shell microspheres by precipitation polymerization and grafted mip films via iniferter-modified silica beads. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1058–1066, 2010.

BARBOSA, A. F. et al. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, n. 4, p. 1512–1519, 2007.

BARBOSA, A. F. et al. Restricted access carbon nanotubes for direct extraction of cadmium from human serum samples followed by atomic absorption spectrometry analysis. **Talanta**, v. 131, p. 213–220, 2015.

BARBOSA, M. V. P. et al. Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 147, p. 478–484, 2016.

BARCIELA-ALONSO, M. C. et al. Ionic imprinted polymer based solid phase extraction for cadmium and lead pre-concentration/determination in seafood. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 106–110, 2014.

BARZKAR, M.; GHIASVAND, A.; SAFDARIAN, M. A simple and cost-effective synthesis route using itaconic acid to prepare a magnetic ion-imprinted polymer for preconcentration of Pb (II) from aqueous media. **Talanta**, v. 259, n. March, p. 124501, 2023.

BASAGLIA, A. M. et al. Synthesis of Pb(II)-imprinted poly(methacrylic acid) polymeric particles loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for micro-solid phase preconcentration of Pb²⁺ on-line coupled to flame atomic absorption spectrometry. **RSC Advances**, v. 7, n. 52, p. 33001–33011, 2017.

BEAL, A. et al. Analytical Methods A new analytical method for lead determination in atmospheric particulate matter by a combination of ultrasound-assisted extraction and supramolecular solvent preconcentration. p. 3745–3753, 2018.

BEHBAHANI, M.; HASSANLOU, P. G.; AMINI, M. M. Selective Solid-Phase Extraction and Trace Monitoring of Lead Ions in Food and Water Samples Using New Lead-Imprinted Polymer Nanoparticles. p. 558–568, 2015.

BELBRUNO, J. J. Molecularly Imprinted Polymers. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 94–119, 2019.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 119, n. 2, p. 105–118, 2005.

BEZERRA, M. A. et al. Thermospray generation directly into a flame furnace-An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 82, n. 2, p. 437–443, 2010.

BISWAS, T. K. et al. Ion-imprinted polymer for selective separation of cobalt, cadmium and lead ions from aqueous media. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 0, n. 0, p. 1–10, 2019.

BOJDI, MAJID KALATE MASHHADIZADEH, M. H. et al. Electrochimica Acta Synthesis , characterization and application of novel lead imprinted polymer nanoparticles as a high selective electrochemical sensor for ultra-trace determination of lead ions in complex matrixes. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 59–65, 2014.

BOKELOH, F. et al. Development of a Versatile Strategy for Inkjet-Printed Molecularly Imprinted Polymer Microarrays. **Chemosensors**, v. 10, n. 10, 2022.

BOLÍVAR-PINEDA, L. M.; MENDOZA-DOMÍNGUEZ, C. U.; BASIUK, V. A. Adsorption of lanthanide double-decker phthalocyanines on single-walled carbon nanotubes: structural changes and electronic properties as studied by density functional theory. **Journal of molecular modeling**, v. 29, n. 5, p. 158, 2023.

BOONPANGRAK, S. et al. Preparation of molecularly imprinted polymers using nitroxide-mediated living radical polymerization. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 3, p. 349–354, 2006.

BOUDEBBOUZ, A. et al. Heavy metals levels in raw cow milk and health risk assessment across the globe: A systematic review. **Science of the Total Environment**, v. 751, 2021.

BOUDEBBOUZ, A. et al. Determination of Heavy Metal Levels and Health Risk Assessment of Raw Cow Milk in Guelma Region, Algeria. **Biological Trace Element Research**, v. 201, n. 4, p. 1704–1716, 2023.

BRANGER, C.; MEOUCHE, W.; MARGAILLAN, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 6, p. 859–875, 2013.

BUSZEWSKI, B.; SZULTKA, M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 198–213, 2012.

CAI, T. et al. Preparation of monodisperse, restricted-access, media-molecularly imprinted polymers using bi-functional monomers for solid-phase extraction of sarafloxacin from complex samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1642, p. 462009, 2021.

CAJAMARCA SUQUILA, F. A. et al. Development of Micro-Column Preconcentration Method Using a Restricted-Access Poly(protoporphyrin-co-vinyl pyridine) Adsorbent for Copper Determination in Water and Milk Samples by FIA-FAAS. **Separations**, v. 10, n. 2, 2023.

CAPELARI, T. B. et al. Synthesis of novel poly(methacrylic acid)/ β -cyclodextrin dual grafted MWCNT-based nanocomposite and its use as electrochemical sensing platform for highly selective determination of cocaine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, 2021.

CAPELARI, T. B.; TARLEY, C. R. T. **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA EMPREGANDO SENSOR BASEADO EM NANOCOMPÓSITO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)/MWCNT/ β -CICLODEXTRINA**. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2019.

CARRONE, G. et al. Optimization of sample injection in TS-FF-AAS for determination of trace elements. **Microchemical Journal**, v. 160, n. PA, p. 105608, 2021.

CASSIANO, N. M. et al. Development of restricted-access media supports and their application to the direct analysis of biological fluid samples via high-performance liquid chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 7–8, p. 1462–1469, 2006.

CASTRO, V. G. et al. Improved functionalization of multiwalled carbon nanotubes in ultra-low acid volume: Effect of solid/liquid interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019.

CHEN, H. et al. Multiresidue Method for the Rapid Determination of Pesticide Residues in Tea Using Ultra Performance Liquid Chromatography Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry and In-Syringe Dispersive Solid Phase Extraction. **ACS Omega**, v. 2, n. 9, p. 5917–5927, 2017.

CHEN, W. et al. Emerging functional materials based on chemically designed molecular recognition. **BMC Materials**, v. 2, n. 1, p. 1–22, 2020.

CHEN, Z. et al. A hybrid material prepared by controlled growth of a covalent organic framework on amino-modified MIL-68 for pipette tip solid-phase extraction of sulfonamides prior to their determination by HPLC. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 6, 2019.

CHOPRA, S. et al. Effect of microwave treatment exposure time on functionalization and purification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 125, n. 12, p. 1–9, 2019.

ÇITLAKOĞLU, M.; YOLCU, Z. Dinuclear Pb(II) monomer complex: Synthesis, characterization, and application of Pb(II) ion-imprinted polymer as a selective potentiometric microsensor. **Polyhedron**, v. 243, 2023.

CODURI, M. et al. Local structure and magnetism of Fe₂O₃ maghemite nanocrystals: The role of crystal dimension. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, 2020.

COMEZ, L. et al. Heat-induced self-assembling of BSA at the isoelectric point. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 40–47, 2021.

CONSTANTINO, L. V. et al. Sorption-desorption of selenite and selenate on Mg-Al layered double hydroxide in competition with nitrate, sulfate and phosphate. **Chemosphere**, v. 181, p. 627–634, 2017a.

CONSTANTINO, L. V. et al. Sorption and desorption of silver ions by bentonite clays. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 12, p. 11349–11359, 2017b.

CORRIGAN, N. et al. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 111, 2020.

CUI, A. et al. Fabrication of high-performance cell-imprinted polymers based on AuNPs/MXene composites via metal-free visible light-induced ATRP. **Analyst**, v. 148, p.

1058–1067, 2023.

CUI, C. et al. Restricted accessed material-copper(II) ion imprinted polymer solid phase extraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of free Cu(II) in urine and serum samples. **Talanta**, v. 116, p. 1040–1046, 2013.

DAHAGHIN, Z.; KILMARTIN, P. A.; MOUSAVI, H. Z. Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead(II). **Food Chemistry**, v. 303, n. November 2018, p. 125374, 2020.

DAKOVA, I.; MITREVA, M.; KARADJOVA, I. Fe(II)ion-imprinted copolymer gels – smart materials for Fe(II)/Fe(III) speciation in surface waters. **Polymer International**, v. 71, n. 6, p. 706–714, 2022.

DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.

DAVIES, J.; BERNDT, H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, n. 2, p. 215–223, 2003.

DE CARVALHO ABRÃO, L. C. et al. Restricted Access Materials for Sample Preparation. **Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry**, p. 411–438, 2019.

DE CASTRO, C. S. P. et al. Toxic metals (Pb and Cd) and their respective antagonists (Ca and Zn) in infant formulas and milk marketed in Brasilia, Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 11, p. 4062–4077, 2010.

DE FARIA, H. D. et al. New advances in restricted access materials for sample preparation: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 959, p. 43–65, 2017a.

DE FARIA, H. D. et al. Online extraction of antihypertensive drugs and their metabolites from untreated human serum samples using restricted access carbon nanotubes in a column switching liquid chromatography system. **Journal of Chromatography A**, v. 1528, p. 41–52, 2017b.

DE OLIVEIRA, F. M. et al. Kinetic and isotherm studies of Ni²⁺adsorption on poly(methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni²⁺ Ion and cationic surfactant as templates. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 25, p. 8550–8557, 2013.

DE OLIVEIRA, H. L. et al. Microextraction by packed sorbent using a new restricted molecularly imprinted polymer for the determination of estrogens from human urine samples. **Microchemical Journal**, v. 150, n. April, p. 104162, 2019a.

DE OLIVEIRA, H. L. et al. Novel restricted access material combined to molecularly imprinted polymer for selective magnetic solid-phase extraction of estrogens from human urine. **Microchemical Journal**, v. 149, n. June, p. 104043, 2019b.

DE OLIVEIRA ISAC MORAES, G. et al. A new restricted access molecularly imprinted polymer capped with albumin for direct extraction of drugs from biological matrices: The case

of chlorpromazine in human plasma. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7687–7696, 2013.

DE OLIVEIRA, L. L. G. et al. Synthesis and application of restricted access material-ion imprinted poly(allylthiourea) for selective separation of Cd²⁺ and humic acid exclusion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, n. July 2018, p. 93–103, 2019c.

DE OLIVEIRA, T. M. et al. Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. **Food Chemistry**, v. 229, p. 721–725, 2017.

DESILETS, C. P.; ROUNDS, M. A.; REGNIER, F. E. Semipermeable-surface reversed-phase media for high- performance liquid chromatography. v. 544, p. 25–39, 1991.

DING, L. et al. Characterization of natural fiber from manau rattan (*Calamus manan*) as a potential reinforcement for polymer-based composites. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 7, n. 3, p. 190–200, 2022.

DO LAGO, A. C. et al. Magnetic restricted-access carbon nanotubes for dispersive solid phase extraction of organophosphates pesticides from bovine milk samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1102, p. 11–23, 2020.

DONG, C. et al. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique. **European Polymer Journal**, v. 145, n. December 2020, p. 110231, 2021.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2007.

DUGHERI, S. et al. A review of micro-solid-phase extraction techniques and devices applied in sample pretreatment coupled with chromatographic analysis. **Acta Chromatographica**, v. 33, n. 2, p. 99–111, 2021.

DUMÉ, I. **Scientists delve deeper into carbon nanotubes**. Disponível em: <<https://physicsworld.com/a/scientists-delve-deeper-into-carbon-nanotubes/>>.

DUTRA, F. V. A. et al. Restricted access macroporous magnetic polyaniline for determination of coumarins in rat plasma. **Microchemical Journal**, v. 153, n. June 2019, p. 104490, 2020.

EKEANYANWU, C. L.; ALISI, C. S.; EKEANYANWU, R. C. Levels of Aflatoxin M1 and selected heavy metals (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Fe, As, and Hg) in the breast milk of lactating mothers in South Eastern, Nigeria. **Food Control**, v. 112, n. November 2019, p. 107150, 2020.

EL KADI, N. et al. Unfolding and refolding of bovine serum albumin at acid pH: Ultrasound and structural studies. **Biophysical Journal**, v. 91, n. 9, p. 3397–3404, 2006.

ELSAYED, N. H. et al. Preparation of chromium (III) ion-imprinted polymer based on azo dye functionalized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 284, n. December 2021, p. 119139, 2022.

ELSAYED, N. H.; ALATAWI, R. A. S.; MONIER, M. Amidoxime modified chitosan based ion-

imprinted polymer for selective removal of uranyl ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 256, n. November 2020, p. 117509, 2021.

ELUGOKE, S. E. et al. Molecularly imprinted polymers (MIPs) based electrochemical sensors for the determination of catecholamine neurotransmitters – Review. **Electrochemical Science Advances**, v. 1, n. 2, p. 1–43, 2021.

ESKANDARI, P. et al. Polymer grafting on graphene layers by controlled radical polymerization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 102021, 2019.

ESKANDARPOUR, M. et al. Developing a highly selective method for preconcentration and determination of cobalt in water and nut samples using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and UV–visible spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, n. 5, p. 2272–2279, 2020.

EZODDIN, M. et al. Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 900–905, 2010.

FAKHARPOUR, M.; GHOLIZADEH ARASHTI, M. Effect of three MWCNTs-COOH (chiral, zigzag and armchair) on the mechanical properties and water absorption of cement-based composites. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 31, n. 5, p. 404–411, 2023.

FAKHARPOUR, M.; KARIMI, R. Electromagnetic wave absorption properties of MWCNTs-COOH/cement composites with different shapes of chiral, armchair and zigzag. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 29, n. 5, p. 386–393, 2020.

FAN, J. et al. Modification of Carbon Dots for Metal-Ions Detection. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 19, 2023.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; GHOLAMI, M. **Recent Advances and Trends in Applications of Solid-Phase Extraction Techniques in Food and Environmental Analysis**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 82

FAROOQ, S. et al. Molecularly imprinted polymers' application in pesticide residue detection. **Analyst**, v. 143, n. 17, p. 3971–3989, 2018.

FATTAHI, M. et al. Micro solid phase extraction of cadmium and lead on a new ion-imprinted hierarchical mesoporous polymer via dual-template method in river water and fish muscles: Optimization by experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. June 2020, p. 123716, 2021.

FAYAZI, M. et al. Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions. **Materials Science and Engineering C**, v. 60, p. 365–373, 2016.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235–246, 2013.

FILHO, E. F. DE O. et al. Factors Affecting Toxic and Essential Trace Element Concentrations in Cow's Milk Produced in the State of Pernambuco, Brazil. **preprint**, 2023.

FIYADH, S. S. et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783–793, 2019.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polimeros**, v. 18, n. 2, p. 100–105, 2008.

FLORES-AGUILAR, J. F. et al. Selective Pb(II)-Imprinted Polymer for Solid Phase Extraction in the Trace Determination of Lead in Infant Formula by Capillary Electrophoresis. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 221–236, 2022.

FLOREZ, D. H. A.; DUTRA, F. V. A.; BORGES, K. B. Magnetic solid phase extraction employing a novel restricted access material based on mesoporous polyaniline coated with hydrophilic monomers and casein for determination of antibiotics in milk samples. **Microchemical Journal**, v. 150, n. April, p. 104145, 2019.

FRACHINI, E. et al. Chemosphere Modeling the kinetics of potentially toxic elements desorption in sediment affected by a dam breakdown disaster in Doce River - Brazil. v. 283, n. June, 2021.

GALUNIN, E. et al. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed : Environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 280–287, 2014.

GANAPATHE, L. S. et al. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. **Magnetochemistry**, v. 6, n. 4, p. 1–35, 2020.

GAO, J. et al. Spectroscopic investigation on assisted sonocatalytic damage of bovine serum albumin (BSA) by metronidazole (MTZ) under ultrasonic irradiation combined with nano-sized ZnO. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, n. 4, p. 895–901, 2010.

GARCÍA-VALVERDE, M. T. et al. In-syringe dispersive micro-solid phase extraction using carbon fibres for the determination of chlorophenols in human urine by gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1464, p. 42–49, 2016.

GASPAR, A.; BERNDT, H. Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry : A New Flame Method. v. 72, n. 1, p. 240–246, 2000.

GATABI, J. et al. Facile and efficient removal of Pb (II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network. **Chemosphere**, v. 240, 2020.

GEMUH, C. V. et al. Renewable sorbent dispersive solid phase extraction automated by Lab-In-Syringe using magnetite-functionalized hydrophilic-lipophilic balanced sorbent coupled online to HPLC for determination of surface water contaminants. **Analytica Chimica Acta**, v. 1210, n. April, 2022.

GHANEI-MOTLAGH, M.; TAHER, M. A. Magnetic silver(I) ion-imprinted polymeric

nanoparticles on a carbon paste electrode for voltammetric determination of silver(I). **Microchimica Acta**, v. 184, n. 6, p. 1691–1699, 2017.

GHOLAMI, H. et al. Column packing elimination in matrix solid phase dispersion by using water compatible magnetic molecularly imprinted polymer for recognition of melamine from milk samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1594, p. 13–22, 2019.

GIACOMELLI, C. E.; AVENA, M. J.; DE PAULI, C. P. Adsorption of bovine serum albumin onto TiO₂ particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 188, n. 2, p. 387–395, 1997.

GONG, S. et al. Advancing selective copper detection in water: Innovative electrode utilizing surface ion-imprinted polymer. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, n. November, p. 100514, 2023.

GUPTA, N.; GUPTA, S. M.; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, v. 29, n. 5, p. 419–447, 2019.

GÜRSEL, H. **What is the Difference Between Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide?** Disponível em: <<https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide/>>.

GUTIÉRREZ-CLIMENTE, R. et al. Iniferter-mediated grafting of molecularly imprinted polymers on porous silica beads for the enantiomeric resolution of drugs. **Journal of Molecular Recognition**, v. 29, n. 3, p. 106–114, 2016.

HAGESTAM, I. H.; PINKERTON, T. C. Internal Surface Reversed-Phase Silica Supports for Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 1757–1763, 1985.

HAGINAKA, J. et al. Uniform-sized molecularly imprinted polymer for (S)-naproxen selectively modified with hydrophilic external layer. **Journal of Chromatography A**, v. 849, n. 2, p. 331–339, 1999.

HASANAH, A. N. et al. Factors affecting preparation of molecularly imprinted polymer and methods on finding template-monomer interaction as the key of selective properties of the materials. **Molecules**, v. 26, n. 18, 2021.

HASHAMI, Z. SADAT; TAHERI, A.; ALIKARAMI, M. Synthesis of a magnetic SBA-15-NH₂@Dual-Template Imprinted Polymer for solid phase extraction and determination of Pb and Cd in vegetables; Box Behnken design. **Analytica Chimica Acta**, v. 1204, p. 339262, 2022.

HAWASH, H. B. et al. Synthesis and functionalization of cross-linked molecularly imprinted polymer (MIP) microwave-assisted for recognition and selective extraction of lead (II) and arsenic (V) from water: Isotherms modeling and integrative mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 475, n. July, p. 146019, 2023.

HAZARIKA, M.; CHINNAMUTHU, P.; BORAH, J. P. Enhanced photocatalytic efficiency of MWCNT/NiFe₂O₄ nanocomposites. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 139, n. January, p. 115177, 2022.

HERRERO-LATORRE, C. et al. Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1002, p. 1–17, 2018.

HO, Y.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering. Wiley Online Library**, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998.

HOU, L. et al. Fabrication of recoverable magnetic surface ion-imprinted polymer based on graphene oxide for fast and selective removal of lead ions from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 625, n. June, p. 126949, 2021.

HU, J. et al. Chemiresistor sensor based on ion-imprinted polymer (IIP)-functionalized rGO for Cd(II) ions in water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 346, n. April, 2021.

HUANG, R. et al. Fabrication of an efficient surface ion-imprinted polymer based on sandwich-like graphene oxide composite materials for fast and selective removal of lead ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 566, n. January, p. 218–228, 2019.

HUANG, Z. et al. A novel ultrasensitive electrochemical sensor based on a hybrid of rGO / MWCNT / AuNP for the determination of lead (II) in tea drinks. v. 186, n. December 2022, 2023.

HUHTAMÄKI, T. et al. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018.

IESKE, B. L.; ANTZ, A. J.; INKE, B. F. Original article An improved analytical approach for the determination of bovine serum albumin in milk. **Dairy Science and Technology**, v. 85, p. 237–248, 2005.

ISLAM, A. et al. Triethylenetetramine-Grafted Magnetite Graphene Oxide-Based Surface-Imprinted Polymer for the Adsorption of Ni(II) in Food Samples. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 1, p. 456–465, 2021.

ISLAM, A.; JAVED, H. Trace determination of Cu(II) in milk samples after preconcentration on Fe₃O₄@graphene oxide composite based imprinted polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 43, p. 1–14, 2022.

ISLAM, A.; RAIS, S. A facile approach for grafting ion imprinted polymer onto magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal and preconcentration of cadmium in food and wastewater samples prior to atomic spectrometric determination. **Food Chemistry**, v. 405, n. PA, p. 134751, 2023.

JAKAVULA, S. et al. A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 314–326, 2022.

JAYADEVIMANORANJITHAM, J.; NARAYANAN, S. S. A mercury free electrode based on poly O-cresophthalein complexone film matrixed MWCNTs modified electrode for

simultaneous detection of Pb (II) and Cd (II). **Microchemical Journal**, v. 148, n. November 2018, p. 92–101, 2019.

JENSEN, K.A, NIELSEN, P. H. JENSEN_1966_FTIR_tioureas.pdf. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 20, n. 3, p. 597–629, 1966.

JIANG, Q.; ZHAO, Y. Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76, n. 1–3, p. 215–219, 2004.

JIN, X. et al. The preparation of TiO₂/hydroxylapatite (TiO₂/HA) composite and sonocatalytic damage to bovine serum albumin (BSA) under ultrasonic irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 341, n. 1–2, p. 89–96, 2011.

JON, C. S.; MENG, L. Y.; LI, D. Recent review on carbon nanomaterials functionalized with ionic liquids in sample pretreatment application. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, p. 115641, 2019.

KAKAVANDI, M. G. et al. Application of Ultrasonic Assisted-Dispersive Solid Phase Extraction Based on Ion-Imprinted Polymer Nanoparticles for Preconcentration and Trace Determination of Lead Ions in Food and Water Samples. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 7, p. 2454–2466, 2017.

KAMEL, S. et al. Graphene's Structure, Synthesis and Characterization; A brief review. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, n. Part 2, p. 593–608, 2019.

KAMYAB, H. et al. A review on carbon-based molecularly-imprinted polymers (CBMIP) for detection of hazardous pollutants in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 308, n. P3, p. 136471, 2022.

KARMAKAR, R. et al. Tunable dielectric properties and magneto-dielectric coupling of hematite based trap free flexible semiconductor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 881, p. 160516, 2021.

KARRAT, A. et al. Applications of Chitosan in Molecularly and Ion Imprinted Polymers. **Chemistry Africa**, v. 3, n. 3, p. 513–533, 2020.

KASIRI, E. et al. A silanized magnetic amino-functionalized carbon nanotube-based multi-ion imprinted polymer for the selective aqueous decontamination of heavy metal ions. **New Journal of Chemistry**, n. 45, p. 21704–21716, 2022.

KHAN, D. et al. A Review of the Challenges and Possibilities of Using Carbon Nanotubes in Organic Solar Cells. **Science of Advanced Materials**, v. 10, n. 6, p. 747–760, 2018.

KHEZELI, T.; DANESHFAR, A. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 99–118, 2017.

KIANI, A.; GHORBANI, M. Synthesis of core-shell magnetic ion-imprinted polymer nanospheres for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ from biological, food, and wastewater samples. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, n. 7, p.

1041–1048, 2017.

KOBASHI, K. et al. Quantitative Surface Characterization of As-Grown and Acid-Treated Single-Walled Carbon Nanotubes: Implications for Functional Materials. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 5, p. 5273–5284, 2021.

KOSMULSKI, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge . **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102064, 2020.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras - fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. Piracicaba: [s.n.].

KUCHMA, E.; KUBRIN, S.; SOLDATOV, A. The local atomic structure of colloidal superparamagnetic iron oxide nanoparticles for theranostics in oncology. **Biomedicines**, v. 6, n. 3, 2018.

KUMAR BISWAS, T. et al. Synthesis of Azobenzene-Based Ion-Imprinted Polymers for Selective Removal of Cobalt and Copper Ions from a Mixture of Metal Ions. **General Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 190009–190009, 2020.

KUSUMKAR, V. V. et al. Ion-imprinted polymers: Synthesis, characterization, and adsorption of radionuclides. **Materials**, v. 14, n. 5, p. 1–29, 2021.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. **Contact angle measurement and contact angle interpretation**. [s.l: s.n.]. v. 81

LAVAGNA, L. et al. Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. **Materials Today Chemistry**, v. 20, 2021.

LEE, H. K.; CHOI, J. W.; CHOI, S. J. Magnetic ion-imprinted polymer based on mesoporous silica for selective removal of Co(II) from radioactive wastewater. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, n. li, p. 1–11, 2020.

LEE, H. Y.; S. KIM, B. Grafting of molecularly imprinted polymers on iniferter-modified carbon nanotube. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 3, p. 587–591, 2009.

LEHOTAY, S. J.; HAN, L.; SAPOZHNIKOVA, Y. Automated Mini-Column Solid-Phase Extraction Cleanup for High-Throughput Analysis of Chemical Contaminants in Foods by Low-Pressure Gas Chromatography—Tandem Mass Spectrometry. **Chromatographia**, v. 79, n. 17–18, p. 1113–1130, 2016.

LI, B.; MI, C. On the chirality-dependent adsorption behavior of volatile organic compounds on carbon nanotubes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 23, p. 21941–21950, 2021.

LI, J. et al. One-Pot Synthesis of Surface-Functionalized Molecularly Imprinted Polymer Microspheres by Iniferter-Induced “Living” Radical Precipitation Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. Jan, p. 3217–3228, 2010.

LI, Y.; GAO, B.; DU, R. Studies on preparation and recognition characteristic of surface-ion imprinting material IIP-PEI/SiO₂ of chromate anion. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 1472–1481, 2011.

LI, Z. et al. Synthesis and characterization of a surface-grafted Pb (II) -imprinted polymer based on activated carbon for selective separation and pre-concentration of. p. 5110–5120, 2019.

LIANG, L. et al. Preparation of poly (allylthiourea-co-acrylic acid) derived carbon materials and their applications in wastewater treatment. **Molecules**, v. 24, n. 5, 2019.

LIU, H. et al. Fabrication of carbon dots@restricted access molecularly imprinted polymers for selective detection of metronidazole in serum. **Talanta**, v. 209, n. October 2019, p. 120508, 2020.

LIU, S. Preparation of nanocellulose grafted molecularly imprinted polymer for selective adsorption Pb(II) and Hg(II). **Chemosphere**, v. 316, n. December 2022, p. 137832, 2023.

LIU, W. et al. Synthesis and characterization of dibenzothiophene imprinted polymers on the surface of iniferter-modified carbon microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 605–613, 2014.

LIU, X. et al. Pb²⁺-imprinted thermosensitive antibacterial adsorbent derived from sodium alginate and PNIPAM for Pb²⁺ recovery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 225, n. July 2022, p. 207–218, 2023.

LORANDI, F.; FANTIN, M.; MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization: A Mechanistic Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 34, p. 15413–15430, 2022.

LOTFI, Z.; ZAVVAR MOUSAVI, H.; SAJJADI, S. M. Nitrogen doped nano porous graphene as a sorbent for separation and preconcentration trace amounts of Pb, Cd and Cr by Ultrasonic assisted in-syringe dispersive micro solid phase extraction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 3, p. 1–12, 2018.

LU, J. et al. Recent advances in ion-imprinted membranes: separation and detection via ion-selective recognition. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 10, p. 1626–1653, 2019.

LULIŃSKI, P. et al. Synthesis and characterization of cadmium(II)-imprinted poly(1-allyl-2-thiourea-co-ethylene glycol dimethacrylate) particles for selective separation. **Polymer Bulletin**, v. 71, n. 7, p. 1727–1741, 2014.

LUO, S. et al. Field specific capture of Pb(II) in aqueous samples with three channels in-tip microextraction apparatus based on ion-imprinted polymer. **Talanta**, v. 262, n. May, p. 124676, 2023.

LUO, X. et al. Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples. **RSC Advances**, v. 7, n. 26, p. 16033–16040, 2017.

LV, M. et al. Cassava Starch-Based Thermo-Responsive Pb(II)-Imprinted Material: Preparation and Adsorption Performance on Pb(II). **Polymers**, v. 14, n. 4, 2022.

MA, P. C.; KIM, J. K.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane

coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MA, W. et al. A conductive chlorine ion-imprinted polymer threaded in metal-organic frameworks for electrochemically selective separation of chloride ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, n. January, p. 128576, 2021.

MA, X. et al. Development of an Fe₃O₄ Surface-Grafted Carboxymethyl Chitosan Molecularly Imprinted Polymer for Specific Recognition and Sustained Release of Salidroside. **Polymers**, v. 15, n. 5, 2023.

MAHAR, F. K. et al. Rapid adsorption of lead ions using porous carbon nano fibers. **Chemosphere**, v. 225, p. 360–367, 2019.

MAHMOUD, M. E. et al. Imprinting “nano-SiO₂-Crosslinked Chitosan-Nano-TiO₂” Polymeric Nanocomposite for Selective and Instantaneous Microwave-Assisted Sorption of Hg(II) and Cu(II). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4564–4573, 2018.

MANIMARAN, P. et al. Characterization of new cellulosic fiber: *Dracaena reflexa* as a reinforcement for polymer composite structures. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1952–1963, 2019.

MAO, Y. et al. Preparation of pyridine Schiff base grafted ion-imprinted mesoporous sorbent for selective separation of Pb(II) from aqueous medium. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 102, n. 2, p. 454–464, 2022.

MARAKUSHEV, A. A.; BEZMEN, N. I. Chemical affinity of metals for oxygen and sulfur. **International Geology Review**, v. 13, n. 12, p. 1781–1794, 1971.

MARQUES, G. L. et al. Development of Electrochemical Platform Based on Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid) Grafted on Iniferter-modified Carbon Nanotubes for 17 β -Estradiol Determination in Water Samples. **Electroanalysis**, v. 33, n. 3, p. 568–578, 2021.

MAYA, F. et al. Automatic In-Syringe Dispersive Microsolid Phase Extraction Using Magnetic Metal-Organic Frameworks. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 7545–7549, 2015.

MENDES, T. V. et al. Synthesis and characterization of a new magnetic restricted access molecularly imprinted polymer for biological sample preparation. **Materials Today Communications**, v. 24, n. February, p. 101002, 2020.

MENDES, T. V.; ROSA, M. A.; DE FIGUEIREDO, E. C. Restricted access molecularly imprinted polymers for biological sample preparation. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 9, n. 35, p. 18–38, 2021.

MERCK. **Tabela e lista de espectro IV**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>>. Acesso em: 19 jul. 2023.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Guia alimentar para a população brasileira**. [s.l.: s.n.].

MISHRA, S.; VERMA, N. Surface ion imprinting-mediated carbon nanofiber-grafted highly porous polymeric beads: Synthesis and application towards selective removal of aqueous

Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1142–1151, 2017.

MONTAGNA, V.; HAUPT, K.; GONZATO, C. RAFT coupling chemistry: A general approach for post-functionalizing molecularly imprinted polymers synthesized by radical polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 1055–1061, 2020.

MORET, S.; HIDALGO, M.; SANCHEZ, J. M. Simple and Fast Methods Based on Solid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography with UV Detection for the Monitoring of Caffeine in Natural, and Wastewater as Marker of Anthropogenic Impact. **ISRN Chromatography**, v. 2012, n. May 2014, p. 1–7, 2012.

MORETTI, E. D. S. et al. A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid-hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28751–28760, 2016.

MOTAHARIAN, A.; HOSSEINI, M. R. M.; NASERI, K. Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nano-composite prepared by suspension polymerization method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 288, n. March, p. 356–362, 2019.

MSAAD, R. et al. Highly selective copper ion imprinted clay/polymer nanocomposites prepared by visible light initiated radical photopolymerization. **Polymers**, v. 11, n. 2, 2019.

NAKHAEI, J. M. et al. In-syringe solvent-assisted dispersive solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry for determination of nickel in water and food samples. **Microchemical Journal**, v. 144, n. August 2018, p. 88–92, 2019.

NANICUACUA, D. M. BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO) PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON EM MATRIZES BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO POLI (ÁCIDO METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO). 2022.

NICULESCU, A. G.; CHIRCOV, C.; GRUMEZESCU, A. M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. **Methods**, v. 199, n. April 2021, p. 16–27, 2022.

NISHIDE, H.; TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on poly(4-vinylpyridine) resins in which the ligand chain is immobilized by crosslinking. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 177, n. 8, p. 2295–2310, 1976.

NORIZAN, M. N. et al. Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors. **RSC Advances**, v. 10, n. 71, p. 43704–43732, 2020.

NURAZZI, N. M. et al. Nanotube-Reinforced Polymer Composite : An Overview. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1047, 2021.

OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Preparation of a new restricted access molecularly imprinted hybrid adsorbent for the extraction of folic acid from milk powder samples. **Analytical Methods**, v. 8, n. 3, p. 656–665, 2016.

OLOYEDE, O. O. et al. Elemental composition of marketed milk from Nigeria and Brazil using ICP-OES: Health risk assessment study. **Journal of Food Composition and**

Analysis, v. 114, n. March, p. 104768, 2022.

ORBAY, S. et al. Molecularly Imprinted Polymer-Coated Inorganic Nanoparticles: Fabrication and Biomedical Applications. **Micromachines**, v. 13, n. 9, p. 1–23, 2022.

OTSU, T. Iniferter concept and living radical polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 2121–2136, 2000.

ÖZDEMİR, S.; SERKAN YALÇIN, M.; KILINÇ, E. Preconcentrations of Ni(II) and Pb(II) from water and food samples by solid-phase extraction using *Pleurotus ostreatus* immobilized iron oxide nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 336, n. July 2020, p. 127675, 2021.

ÖZTÜRK ER, E. et al. Magnetic Nanoparticles Based Solid Phase Extraction Methods for the Determination of Trace Elements. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 231–249, 2022.

PAN, X. et al. Photomediated controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 62, p. 73–125, 2016.

PARULI, E. et al. Photopolymerization and Photostructuring of Molecularly Imprinted Polymers. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 10, p. 4769–4790, 2021.

PATHAK, P. K.; KUMAR, A.; PRASAD, B. B. Functionalized nitrogen doped graphene quantum dots and bimetallic Au/Ag core-shell decorated imprinted polymer for electrochemical sensing of anticancerous hydroxyurea. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 127, n. November 2018, p. 10–18, 2019.

PEREIRA, J. L. et al. Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC_xO_y in the presence and absence of cobalt acetate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 11–21, 2015.

PIAO, Y. et al. Comparative study of multiwall carbon nanotube nanocomposites by Raman, SEM, and XPS measurement techniques. **Composites Science and Technology**, v. 208, n. March, 2021.

PIRYAEI, M.; ABOLGHASEMI, M. M.; JODATVAND, S. Magnetic Dispersive Solid-phase Extraction of Nicosulfuron using Surface Immobilized Molecularly Imprinted Polymer by RAFT Polymerization on Fe₃O₄/Graphene Oxide Nanosheets. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 5, 2023.

PLOTKA-WASYLKA, J. et al. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 23–43, 2016.

POONIA, K. et al. Magnetic molecularly imprinted polymer photocatalysts: synthesis, applications and future perspective. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 113, p. 1–14, 2022.

POURSHAMSI, T.; AMRI, F.; ABNIKI, M. A comprehensive review on application of the syringe in liquid- and solid-phase microextraction methods. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 245–264, 2021.

POUTREL, B. Physiological and Pathological Factors Influencing Bovine Serum Albumin Content of Milk. **Journal of Dairy Science**, v. 66, n. 3, p. 535–541, 1983.

PRETE, M. C. et al. Preparation of Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid) Grafted on Iniferter-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes by Living-Radical Polymerization for 17 β -Estradiol Extraction. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 5, p. 1978–1990, 2019.

QIN, L. et al. Preparation of ion-imprinted montmorillonite nanosheets/chitosan gel beads for selective recovery of Cu(II) from wastewater. **Chemosphere**, v. 252, p. 126560, 2020.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAIS, S. et al. Preparation of a new magnetic ion-imprinted polymer and optimization using Box-Behnken design for selective removal and determination of Cu(II) in food and wastewater samples. **Food Chemistry**, v. 334, n. February 2020, p. 127563, 2021.

RAMAKERS, G. et al. Laser-Grafted Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Histamine from Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 52, n. 6, p. 2304–2313, 2019.

RAMEZANPOUR, M. et al. Trace analysis of Pb(II) in milk samples by Fe₃O₄@SiO₂@3-chloropropyltriethoxysilane@o-phenyldiamine nanoparticles as an unprecedented adsorbent for magnetic dispersive solid phase extraction. **Micro and Nano Letters**, v. 15, n. 6, p. 390–395, 2020.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 268, n. December 2020, p. 115095, 2021.

RATHORE, P. et al. Influence of MWCNT doping on performance of polymer bulk heterojunction based devices. **Optik**, v. 160, p. 131–137, 2018.

RAZAQ, A. et al. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. **Materials**, v. 15, n. 3, 2022.

REBOLLEDO, L. E. et al. Electrochemical Determination of Pb(II) Using Carbon Paste Electrodes Modified with Ion Imprinted Polymers (IIPs). **ECS Transactions**, v. 106, n. 1, p. 21–32, 2022.

RENÉ, W. et al. A turn-on fluorescent ion-imprinted polymer for selective and reliable optosensing of lead in real water samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 319, n. April, p. 128252, 2020.

RENÉ, W. et al. Influence of the synthesis parameters on the efficiency of fluorescent ion-imprinted polymers for lead detection. **Reactive and Functional Polymers**, v. 170, n. May 2021, 2022.

RIBEIRO SANT'ANA, M. A.; DE CARVALHO, T. C.; DA SILVA, I. F. Concentration of heavy

metals in UHT dairy milk available in the markets of São Luís, Brazil, and potential health risk to children. **Food Chemistry**, v. 346, n. March 2020, p. 128961, 2021.

ROUSHANI, M. et al. Preparation an electrochemical sensor for detection of manganese (II) ions using glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotube-chitosan-ionic liquid nanocomposite decorated with ion imprinted polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 804, n. July, p. 1–6, 2017.

SABBAGHI, N.; MONAJJEMI, M. Synthesis of Ion-Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction (IIP-SPE) of Lead from Tap Water Samples before ICP/OES Analysis: Compared to Monte Carlo simulation. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 668–681, 2021.

SAJINI, T.; GIGIMOL, M. G.; MATHEW, B. Kinetic and thermodynamic studies of molecularly imprinted polymers for the selective adsorption and specific enantiomeric recognition of D-mandelic acid. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 4, p. 1–15, 2019.

SALA, A. et al. Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 148, 2022.

SAQAF, M.; AAMNA, J.; MAHESAR, S. A. Selective and sensitive detoxification of toxic lead ions from drinking water using lead (II) ion - imprinted interpenetrating polymer linkage. **Polymer Bulletin**, n. li, 2021.

SARMAH, R. J.; KUNDU, S. Structure and morphology of bovine serum albumin–lysozyme (BSA–Lys) complex films at air–water interface. **Food Hydrocolloids**, v. 131, n. December 2021, 2022.

SEBASTIAN, M.; MATHEW, B. Multiwalled carbon nanotube based ion imprinted polymer as sensor and sorbent for environmental hazardous cobalt ion. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 455–465, 2018.

SEIDI, S. et al. Micro solid-phase extraction (pipette tip and spin column) and thin film solid-phase microextraction: Miniaturized concepts for chromatographic analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 810–827, 2019.

SELLERGREN, B.; RÜCKERT, B.; HALL, A. J. Layer-by-layer grafting of molecularly imprinted polymers via iniferter modified supports. **Advanced Materials**, v. 14, n. 17, p. 1204–1208, 2002.

SHAKERIAN, F. et al. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 55–69, 2016.

SHAMSIPUR, M. et al. Synthesis, characterization and using a new terpyridine moiety-based ion-imprinted polymer nanoparticle: sub-nanomolar detection of Pb(II) in biological and water samples. **Chemical Papers**, v. 72, n. 11, p. 2707–2717, 2018.

SHAO, Y. et al. A novel surface molecularly imprinted polymer electrochemical sensor based on porous magnetic TiO₂ for highly sensitive and selective detection of tetracycline. **Environ. Sci.: Nano**, v. 10, p. 1614–1628, 2023.

SHARMA, G.; KANDASUBRAMANIAN, B. Molecularly Imprinted Polymers for Selective Recognition and Extraction of Heavy Metal Ions and Toxic Dyes. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 2, p. 396–418, 2020.

SHIRANI, M. et al. Needle hub in-syringe solid phase extraction based a novel functionalized biopolyamide for simultaneous green separation/preconcentration and determination of cobalt, nickel, and chromium (III) in food and environmental samples with micro sampling flame a. **Microchemical Journal**, v. 152, n. October 2019, p. 104340, 2020.

SHIRAZIFARD, P. et al. Selective solid-phase extraction of trace Pb(II) from aqueous solution using Pb(II)-ion imprinted polymer. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 51, n. 2, p. 248–254, 2016.

SHUIB, N. S.; SAAD, B. In-syringe dispersive micro-solid phase extraction method for the HPLC-fluorescence determination of aflatoxins in milk. **Food Control**, v. 132, n. February 2021, p. 108510, 2022.

SILVA, R. C. DA S.; PIRES, B. C.; BORGES, K. B. Double-imprinted polymer based on cross-linked poly(vinylimidazole–trimethylolpropane trimethacrylate) in solid phase extraction for determination of lead from wastewater samples by UV–vis spectrophotometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, n. 10, p. 949–967, 2019.

SINGH, D. K.; IYER, P. K.; GIRI, P. K. Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 10, p. 1281–1288, 2010.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Thomson ed. [s.l: s.n.].

SOARES, V. A. et al. Determination of nutritional and toxic elements in pasteurized bovine milk from Vale do Paraiba region (Brazil). **Food Control**, v. 21, n. 1, p. 45–49, 2010.

SOLTANI, M. D.; TAHER, M. A.; BEHZADI, M. Preparation and application of nanostructure ion-imprinted polymer for selective solid-phase extraction of Pb ions in water, hair, and food samples. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 5, p. 1363–1369, 2016.

SONG, R. et al. Preparation of Molecularly Imprinted Polymer Microspheres for Selective Solid-Phase Extraction of Capecitabine in Urine Samples. **Polymers**, v. 14, n. 19, 2022.

SOYLAK, M. et al. Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu(II) and Pb(II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 517–521, 2010.

STOBINSKI, L. et al. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 77–84, 2010.

SUQUILA, F. A. C. et al. Assessment of ultrasound-assisted extraction combined with supramolecular solvent-based microextraction for highly sensitive cadmium determination in medicinal plant sample by TS-FF-AAS. **Microchemical Journal**, v. 145, n. September 2018, p. 1071–1077, 2019.

SUQUILA, F. A. C.; OLIVEIRA, L. L. G. DE; TARLEY, C. R. T. Restricted Access Copper Imprinted Poly (Allylthiourea): The Role of Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) and Bovine Serum Albumin (BSA) on the Sorptive Performance of Imprinted Polymer National Institute of Science and Technology in Bioanalysis (INCTB. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, n. May, p. 714–728, 2018.

SUQUILA, F. A. C.; TARLEY, C. R. T. Performance of restricted access copper-imprinted poly(allylthiourea) in an on-line preconcentration and sample clean-up FIA-FAAS system for copper determination in milk samples. **Talanta**, v. 202, n. February, p. 460–468, 2019.

SUWIER, D. R. et al. **The iniferter technique in radical polymerization under UV and thermal conditions: a comparative study**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.e-polymers.org>>.

TADIC, M. et al. Rhombohedron and plate-like hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: synthesis, structure, morphology, magnetic properties and potential biomedical applications for MRI. **Materials Research Bulletin**, v. 133, n. August 2020, p. 111055, 2021.

TAKAGISHI, T.; KLOTZ, I. M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. **Biopolymers**, v. 11, n. 2, p. 483–491, 1972.

TAKAKURA, A. et al. Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2019.

TANG, S. et al. In-syringe dispersive solid-phase extraction using dissolvable layered double oxide hollow spheres as sorbent followed by high-performance liquid chromatography for determination of 11 phenols in river water. **Journal of Chromatography A**, v. 1373, p. 31–39, 2014.

TARLEY, C. R. T. et al. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb²⁺ determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 145–151, 2011.

TARLEY, C. R. T. et al. Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole-co-ethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb²⁺ ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 254–263, 2015.

TARLEY, C. R. T.; PILAR, M. D. T.; KUBOTA, L. T. POLÍMEROS BIOMIMÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA. PARTE 1: PREPARO E APLICAÇÕES DE MIP (“MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS”) EM TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO César Ricardo Teixeira Tarley, Maria Del Pilar Taboada Sotomayor e Lauro Tatsuo Kubota*. v. 28, n. 6, p. 1076–1086, 2005.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. **QUALITY ASSURANCE SCHEMES FOR ANALYTICAL LABORATORIES * HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE-LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS (IUPAC Technical Report)** Harmonized guidelines for single-laboratory (IUPAC Technical Report). [s.l: s.n.].

TIWARI, S. K. et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 1, p. 10–29, 2020.

TOLKOU, A. K.; KYZAS, G. Z.; KATSOYIANNIS, I. A. Arsenic(III) and Arsenic(V) Removal from Water Sources by Molecularly Imprinted Polymers (MIPs): A Mini Review of Recent Developments. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 9, 2022.

TOPALĂ, T. et al. Bovine serum albumin interactions with metal complexes. **Clujul Medical**, v. 87, n. 4, p. 5, 2014.

U.S. FOOD & DRUG ADMINISTRATION. CFR - Code of Federal Regulations Title 21 CFR - Code of Federal Regulations Title 21 Tariq Al-Jallad CFR - Code of Federal Regulations Title 21 Tariq Al-Jallad. **U.S. Food & Drug**, n. d, p. 5–6, 2023.

ULLAH, N. et al. Restricted access-activated carbon clothes-based lead extraction from human serum: skipping the sample preparation step for biological media. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 96, n. 11, p. 1048–1058, 2016.

VEGA-HERNÁNDEZ, M. Á. et al. A Review on the Synthesis, Characterization, and Modeling of Polymer Grafting. **Processes**, v. 9, n. 375, 2021.

WANG, H. et al. Preparation of thermo-sensitive surface ion-imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotube composites for selective adsorption of lead(II) ion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, n. August 2019, p. 124139, 2020.

WANG, H. et al. Recent advances of restricted access molecularly imprinted materials and their applications in food and biological samples analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 147, p. 116526, 2022a.

WANG, J. et al. Sonocatalytic damage of bovine serum albumin (BSA) in the presence of nanometer anatase titanium dioxide (TiO₂). **Ultrasound in Medicine and Biology**, v. 32, n. 1, p. 147–152, 2006.

WANG, J. et al. Sonocatalytic damage of bovine serum albumin (BSA) under ultrasonic irradiation by mixed TiO₂/SiO₂ powder. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 4, p. 538–546, 2009.

WANG, R. et al. Novel silica sorbents surface-functionalized with a salicylhydroxamic acid-based ion-imprinting polymer for the selective removal of Pb(II) from aqueous solution. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 5, p. 1454–1463, 2015.

WANG, R. et al. Efficiently selective removal of Pb(II) by magnetic ion-imprinted membrane based on polyacrylonitrile electro-spun nanofibers. **Separation and Purification Technology**, v. 284, n. November 2021, p. 120280, 2022b.

WANG, S. et al. Multi-templates molecularly imprinted polymers for simultaneous recognition of multiple targets: From academy to application. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 166, n. May, 2023.

WANG, Z. et al. Spectroscopic analyses on sonocatalytic damage to bovine serum albumin (BSA) induced by ZnO/hydroxylapatite (ZnO/HA) composite under ultrasonic irradiation. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 94, p. 228–234, 2012.

WANG, Z. et al. Ion-imprinted polymer modified with carbon quantum dots as a highly sensitive copper(II) ion probe. **Polymers**, v. 13, n. 9, 2021.

WEBER, W. J.; MORIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division. ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEI, P. et al. Fe₃O₄/SiO₂/CS surface ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode for highly sensitivity and selectivity detection of toxic metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 113, p. 107–113, 2020.

WEN, Y. et al. Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 26–41, 2014.

WHO, W. H. O. **EVALUATION OF CERTAIN FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS** WHO technical report series. [s.l: s.n.].

WHO, W. H. O. **Codex Alimentarius - Milk and Milk Products**. 2. ed. Roma: [s.n.].

WLOCH, M.; DATTA, J. Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 86, p. 17–40, 2019.

WROBEL, K. et al. Environmentally friendly sample treatment for speciation analysis by hyphenated techniques. **Green Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 250–259, 2003.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, 2009.

WUFF, G.; SARHAN, A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. **Neuromuscular Disorders**, v. 28, n. 7, p. 597–605, 1972.

XIE, C. et al. Novel dual-template magnetic ion imprinted polymer for separation and analysis of Cd²⁺ and Pb²⁺ in soil and food. **Journal of Cleaner Production**, v. 262, p. 121387, 2020.

XING, J. et al. Microwave-assisted synthesis of magnetic Pb(II)-imprinted-poly(schiff base-co-MAA) for selective recognition and extraction of Pb(II) from industrial wastewater. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 12–25, 2023.

XU, Q. et al. Silica-based mesoporous ion-imprinted fluorescent sensors for the detection of Pb²⁺ in aqueous environments. **Nanotechnology**, v. 34, n. 10, 2023.

YANG, H. et al. Synthesis of imprinted amino-functionalized mesoporous silica and their selective adsorption performance of Pb²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 3, p. 465–477, 2019.

YANG, S. H. et al. Restricted access media as a streamlined approach toward on-line sample preparation: Recent advancements and applications. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 17, p. 2922–2938, 2013.

YANG, X. et al. Effervescence-assisted β -cyclodextrin/attapulgite composite for the in-

syringe dispersive solid-phase extraction of pyrethroids in environmental water samples. **Talanta**, v. 153, p. 353–359, 2016.

YASOTHA, A. et al. Risk assessment of heavy metals in milk from cows reared around industrial areas in India. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 5, p. 1799–1815, 2021.

YE, S. et al. Selective Adsorption Behavior and Mechanism for Cd(II) in Aqueous Solution with a Recoverable Magnetic-Surface Ion-Imprinted Polymer. **Polymers**, v. 15, n. 11, 2023.

YU, H. et al. Palladium ion-imprinted polymers with PHEMA polymer brushes: Role of grafting polymerization degree in anti-interference. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. November 2018, p. 176–185, 2019.

YU, H. et al. Selective biosorption of U(VI) from aqueous solution by ion-imprinted honeycomb-like chitosan/kaolin clay composite foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 206, n. March, p. 409–421, 2022.

YUAN, G. et al. A novel ion-imprinted polymer induced by the glycylglycine modified metal-organic framework for the selective removal of Co(II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, n. July 2017, p. 280–288, 2018.

YUAN, Y.; LEE, T. R. **Surface science techniques**. [s.l: s.n.]. v. 51

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZAREZADE, V. et al. Application of a new nanoporous sorbent for extraction and pre-concentration of lead and copper ions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 97, n. 4, p. 383–397, 2017.

ZEITLER, V. A.; BROWN, C. A.; BROWN, C. A. THE INFRARED SPECTRA OF SOME Ti-O-Si, Ti-O-Ti AND Si-O-Si. v. D, n. 3, p. 1174–1177, 1957.

ZHANG, K. et al. Specific spatial transfer PdCl₄²⁻ to [X-Pd-Y] by strong coordination interaction in a 3D palladium ion-imprinted polymer with footprint cavity. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, n. July 2020, p. 126613, 2021.

ZHANG, L. et al. Assisted sonodynamic damage of bovine serum albumin by metronidazole under ultrasonic irradiation combined with photosensitive antitumor drug-Amsacrine. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 98, n. 1, p. 61–68, 2010.

ZHANG, W. et al. A review: Development and application of surface molecularly imprinted polymers toward amino acids, peptides, and proteins. **Analytica Chimica Acta**, v. 1234, n. April, p. 340319, 2022.

ZHANG, X. L. et al. A facile approach for preparation of molecularly imprinted polymers layer on the surface of carbon nanotubes. **Talanta**, v. 105, p. 403–408, 2013.

ZHANG, Y. et al. 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol-modified bacterial cellulose/multiwall carbon nanotube/silicon dioxide membrane for selectively adsorbed Er (III). **Fullerenes Nanotubes**

and Carbon Nanostructures, v. 31, n. 3, p. 288–294, 2023.

ZHAO, B. et al. Fe₃O₄ nanoparticles coated with double imprinted polymers for magnetic solid phase extraction of lead (II) from biological and environmental samples. 2019.

ZHOU, G. et al. Ion imprinted polymer layer modified magnetic nanocomposites for selective recycling of aqueous Ni(II). **Journal of Cleaner Production**, v. 373, n. August, 2022a.

ZHOU, J. et al. ZnSe quantum dot based ion imprinting technology for fluorescence detecting cadmium and lead ions on a three-dimensional rotary paper-based microfluidic chip. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 305, n. October 2019, p. 1–9, 2020.

ZHOU, T. et al. Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: Preparation and application in sample pretreatment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 114, p. 11–28, 2019a.

ZHOU, X. et al. Relationships between Pb, As, Cr, and Cd in individual cows' milk and milk composition and heavy metal contents in water, silage, and soil. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 1–7, 2019b.

ZHOU, X.; WANG, B.; WANG, R. Insights into ion-imprinted materials for the recovery of metal ions: Preparation, evaluation and application. **Separation and Purification Technology**, v. 298, n. June, p. 121469, 2022.

ZHOU, Y.; FANG, Y.; RAMASAMY, R. P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 2, 2019.

ZHOU, Y. N. et al. Precision polymer synthesis by controlled radical polymerization: Fusing the progress from polymer chemistry and reaction engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 130, p. 101555, 2022b.

ZHU, F. et al. Selective solid phase extraction and preconcentration of Cd(II) in the solution using microwave-assisted inverse emulsion-suspension Cd(II) ion imprinted polymer. **Microchemical Journal**, v. 164, n. November 2020, 2021.

ZHU, G. T. et al. In-syringe dispersive solid phase extraction: A novel format for electrospun fiber based microextraction. **Analyst**, v. 139, n. 23, p. 6266–6271, 2014.

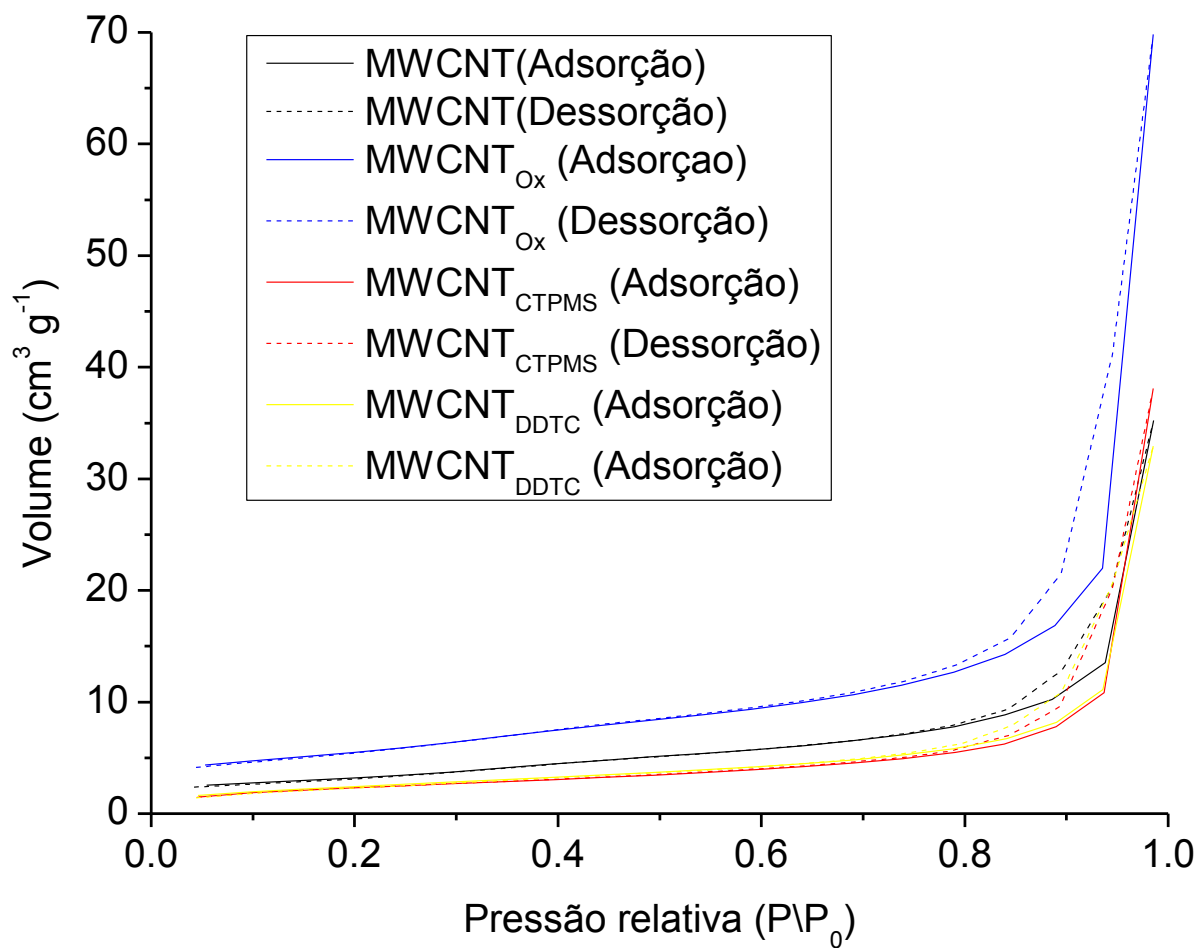
ZHU, J. et al. Graphene oxide based ion-imprinted polymers for selective uranium adsorption from seawater. **Applied Surface Science**, v. 640, n. August, p. 158378, 2023a.

ZHU, N. et al. A Novel Aptamer-Imprinted Polymer-Based Electrochemical. **Molecules**, v. 28, n. 196, 2023b.

ZHU, X. et al. Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers. **Microchimica Acta**, v. 164, n. 1–2, p. 125–132, 2009.

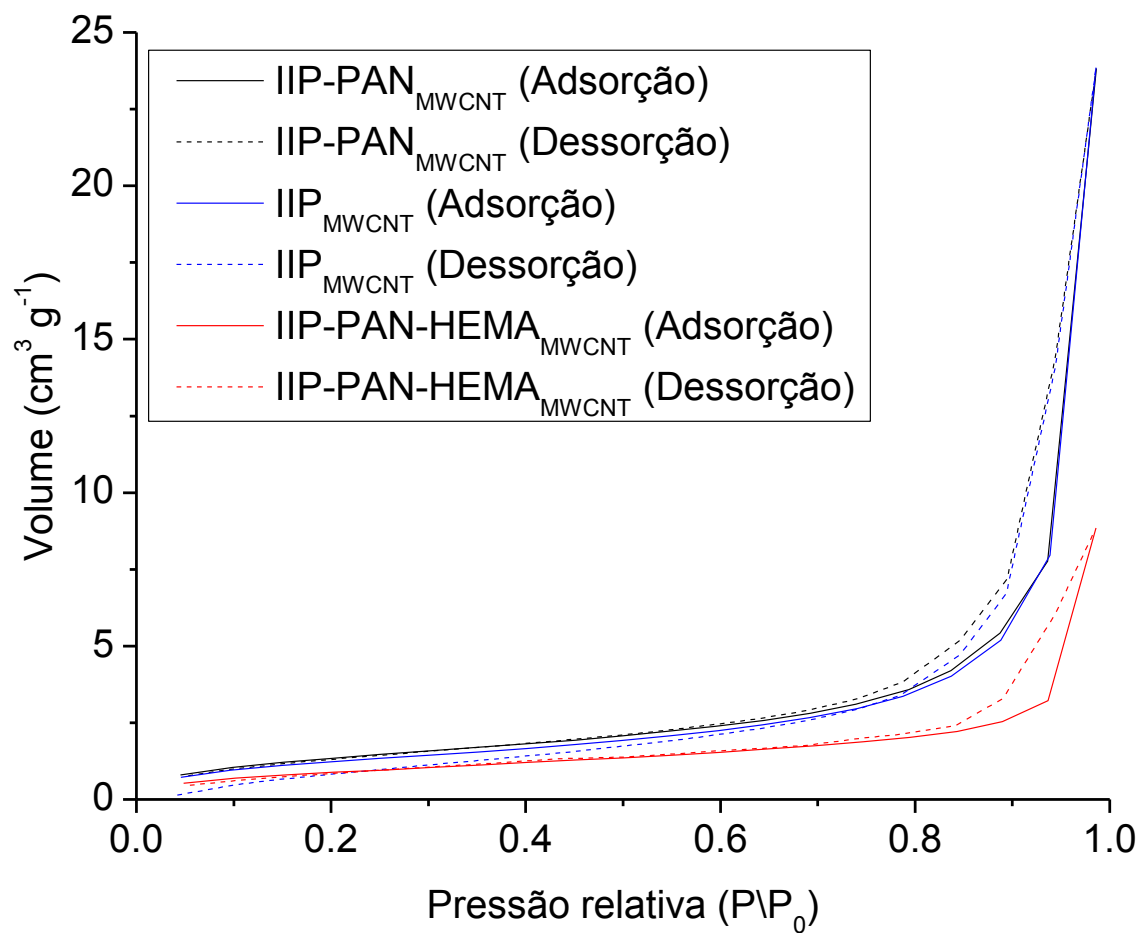
9 ANEXO A

Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio para MWCNT, MWCNT_{ox} e MWCNT_{CTPMS}.



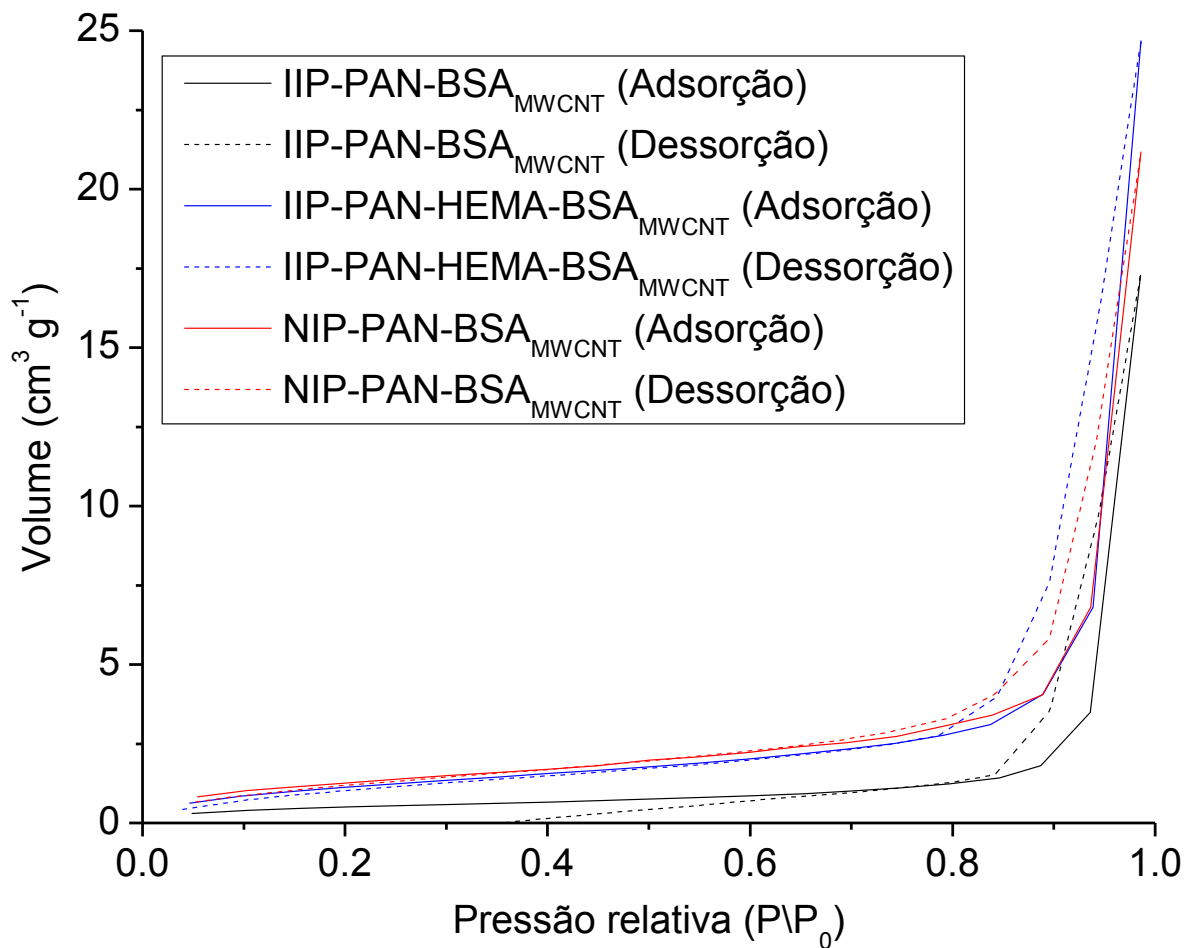
10 ANEXO B

Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio para IIP-PAN_{MWCNT}, IIP_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA_{MWCNT} e NIP-PAN_{MWCNT}.



11 ANEXO C

Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio para IIP-PAN-BSA_{MWCNT}, IIP-PAN-HEMA-BSA_{MWCNT}, NIP-PAN-BSA_{MWCNT}.



12 ANEXO D

Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio para IIP e IIP-PAN.

