



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**AVALIAÇÃO DE CARBON BLACK QUIMICAMENTE
MODIFICADO COM 3-
MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE Pb^{2+} EMPREGANDO SISTEMA FIA-
FAAS**

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**AVALIAÇÃO DE CARBON BLACK QUIMICAMENTE
MODIFICADO COM 3-
MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE Pb²⁺ EMPREGANDO SISTEMA FIA-
FAAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Doutor César Ricardo Teixeira Tarley

Co-orientadora: Profa. Doutora Marcela Zanetti Corazza

Londrina
2016

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**AVALIAÇÃO DE CARBON BLACK QUIMICAMENTE MODIFICADO
COM 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE Pb²⁺ EMPREGANDO SISTEMA FIA-FAAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profª. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Janksyn Bertozzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFP

Londrina, 28 de Março de 2016.

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

Nanicuacua, Daniel Morais.

AVALIAÇÃO DE CARBON BLACK QUIMICAMENTE MODIFICADO COM 3-MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb²⁺ EMPREGANDO SISTEMA FIA-FAAS / Daniel Morais Nanicuacua. - Londrina, 2016.
84 f. :il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Coorientador: Marcela Zanetti Corazza.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Carbon Black - Teses. 2. Modificação Química - Teses. 3. 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano - Teses. 4. Íons Pb²⁺ - Teses. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Corazza, Marcela Zanetti. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e proteção ao longo do período de formação acadêmica.

Em especial agradeço ao Prof. Doutor César Ricardo Teixeira Tarley, por aceitar em orientar-me mesmo sem nunca ter tido qualquer contato pessoal, abrindo deste modo as portas do seu laboratório e contribuindo de forma coerente na minha formação acadêmica e profissional, através de compartilhamento de seus conhecimentos, convicções ao longo destes dois anos de formação. Agradeço também pela paciência e pelo seu comprometimento com o presente projeto de pesquisa.

Extensivamente agradeço a Profa. Doutora Marcela Zanetti Corazza pela co-orientação, partilha de saber, amizade prestada durante o período do qual decorreu a formação.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida tornando possível a realização do mestrado e a participação em eventos científicos.

Agradeço a Profa. Doutora Maria Cristina Solci pelas correspondências em primeiros contatos estabelecidos com o corpo docente da Universidade Estadual de Londrina, bem como o Prof. Doutor Luiz Henrique Dall'Antonia por todo apoio prestado.

Ao meu ente-querido pai Morais Nanicuacua, pelo estímulo, que mesmo antes de partir deixou o seu conselho em prosseguir com estudos, afirmando ser a “lanterna que nos guia no escuro”. Pai, seus conselhos estão vivos eternamente em mim, que Deus o tenha no seu glorioso reino.

A minha querida e estimada mãe Albertina Calaboço, pelo amor e carinho ao meu filho Nabila Daniel Morais Nanicuacua, a quem inspiro este trabalho. As minhas irmãs pelo apoio moral em todas as fases da minha formação profissional tenho a agradecer.

A Universidade Estadual de Londrina e a Coordenação do Mestrado em Química, pela emissão da carta de aceite para cursar o mestrado na UEL.

Aos colegas do grupo de pesquisa Andreia, Ederson, Kristiany, Fábio Luís, Fábio Cajamarca, Fernanda, Guilherme, Eduardo, Lucineia, Juliana, pelo apoio prestado e amizade depositada, deixo aqui meus sinceros votos agradecimentos.

NANICUACUA, Daniel Morais. **Avaliação de carbon black quimicamente modificado com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para pré-concentração de Pb^{2+} empregando sistema fia-faas**. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

No presente trabalho carbon black comercial foi modificado empregando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano e, posteriormente, utilizado como adsorvente para pré-concentração de íons Pb^{2+} , por meio do sistema de injeção em fluxo (FIA) acoplado a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A modificação da superfície de carbon black foi realizada por oxidação com ácido nítrico (HNO_3) concentrado, seguida por funcionalização empregando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (3-MPTS). O material adsorvente resultante do processo de modificação foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman e análise textural (área superficial, volume e diâmetro de poros). Com o objetivo de otimizar os parâmetros que exercem influência no processo de pré-concentração de íons Pb^{2+} tais como pH, concentração da solução tampão, concentração do eluente, vazão de pré-concentração e massa de adsorvente, foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , e na seqüência, as variáveis pH e concentração da solução tampão foram otimizadas através de uma matriz de Doehlert. Sob condições otimizadas do método proposto foram obtidos fator de pré-concentração, limite de detecção, limite de quantificação e faixa de linear de 28,0; 1,35 $\mu g L^{-1}$; 4,48 $\mu g L^{-1}$ e 4,48 - 220,0 $\mu g L^{-1}$ ($R^2 = 0,9999$), respectivamente. A precisão do método de pré-concentração em termos de repetibilidade foi calculada como o desvio padrão relativo (RSD) de 10 medidas de padrões de 10,0 e 160,0 $\mu g L^{-1}$, rendendo RSD de 3,0 e 2,3%, respectivamente. Estudos comparativos do material modificado mostraram que o carbon black funcionalizado apresentou melhor desempenho adsorvente em relação ao carbon black *in natura* e oxidado. Adicionalmente aos resultados, o método foi aplicado em amostras naturais de água do lago, da torneira, mineral e soro fisiológico com resultados de recuperação variando de 91,0 – 108,0 % e sua exatidão foi verificada por meio de análise de material certificado de referência (MESS-3) pelo teste de Student com intervalo de confiança de 95%.

Palavras-chave: Carbon Black. Modificação química. 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano. Pré-concentração. Íons Pb^{2+} .

NANICUACUA, Daniel Morais. **Evaluation of carbon black chemically modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane for the preconcentration of pb²⁺ using fia-faas system.** 2016. 84p. Dissertation (Master in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

In this study, commercial carbon black was modified by using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane with further use as adsorbent for the preconcentration of Pb²⁺ ions by means of flow injection system (FIA) coupled to flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The surface modification of carbon black (CB) was carried out by the oxidation with concentrated HNO₃ followed by functionalization of CB surface with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. The resulting adsorbent was characterized by Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and textural analysis (surface area and volume and diameter of pores). With aim to optimize the parameters that exert influence on the pre-concentration of Pb²⁺ ions as, pH, buffer concentration, concentration of eluent, preconcentration flow rate and mass of adsorbent, a 2⁵⁻¹ fractional factorial design was performed and in the sequence, pH and buffer concentration were optimized through a Doehlert matrix. Under optimal conditions, the proposed method furnished preconcentration factor, limit of detection and quantification and linear range of 28,0; 1,35 µg L⁻¹; 4,48 µg L⁻¹ and 4,48– 220,0 µg L⁻¹ (R²=0,9999), respectively. The precision of the method assessed in terms of repeatability was calculated as the relative standard deviation (RSD) of 10 measurements of standard solution of 10,0 and 160,0 µg L⁻¹, yielding RSD of 3.0 and 2.28%, respectively. Comparative studies of the modified material showed that functionalized carbon black presented a better performance than oxidized carbon black. In addition to these results, the proposed method was applied to natural samples of water, medicinal herb (Ginkgo Biloba) and physiological serum with recovery results ranging from 91,0 – 108,0 % and its accuracy was assessed by means of analysis of certified reference material (MESS-3) by Student's t test with confidence interval of 95%.

Keywords: Carbon black. Chemical modification. 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. Preconcentration. Pb²⁺ ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama de distribuição de espécies de Pb em função do Ph	19
Figura 2 -	Porcentagem de métodos de pré-concentração empregados nos últimos 10 anos na determinação de vários analitos em estudos de SPE. Pesquisa realizada no banco de dados da Web of Science com as seguintes palavras-chave: W and preconcentration. Onde W= solid phase extraction; liquid-liquid; cloud point extraction; ion exchange.....	24
Figura 3 -	Representação esquemática das etapas de extração em fase sólida (SPE)	25
Figura 4 -	Trabalhos publicados envolvendo diferentes adsorventes nos últimos 10 anos na determinação de vários analitos em estudos de extração em fase sólida. Pesquisa realizada no banco de dados da Web of Science com as seguintes palavras-chave: X and solid phase extraction.....	32
Figura 5 -	Estrutura da superfície química de CB.....	34
Figura 6 -	Estrutura molecular do reagente modificador 3-mercaptopropiltrimetoxisilano	38
Figura 7 -	Esquema de funcionalização de CB com 3- MPTS e reação com íons Pb^{2+}	44
Figura 8 -	Diagrama do sistema de injeção em fluxo para pré-concentração de íons Pb^{2+} ; (a) – etapa de pré-concentração e (b) – etapa de eluição.....	45
Figura 9 -	Foto do injetor comutador contendo a mini-coluna recheada com CB-3 MPTS empregada no processo de pré-concentração de Pb^{2+}	46
Figura 10 -	Espectro FT-IR de CB <i>in natura</i> , oxidado (CB-oxi) e funcionalizado (CB-3 MPTS)	50
Figura 11 -	Imagens de MEV do material adsorvente: (a) CB <i>in natura</i> , (b) CB-oxi e (c) CB-3 MPTS com ampliação de 50000 vezes.	51
Figura 12 -	Isotermas de adsorção de N_2 sobre superfície de adsorvente P/P_0 vs V	53
Figura 13 -	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, (a) CB-3 MPTS, (b) CB-oxidado, (c) CB <i>in natura</i>	54
Figura 14 -	Espectro EDS de CB-3MPTS	55

Figura 15 -	Espectro Raman de CB <i>in natura</i> , oxidado (CB-oxi) e funcionalizado (CB-3 MPTS).....	57
Figura 16 -	Termogramas dos materiais adsorventes: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG	59
Figura 17 -	Difratograma de Raios-X de CB <i>in natura</i> , CB-oxi e CB-3 MPTS.....	60
Figura 18 -	Diagrama de Pareto das variáveis principais e suas interações quando analisados pela absorvância (altura de pico)	62
Figura 19 -	Distribuição de pontos experimentais segundo a Matriz de Doehlert.....	64
Figura 20 -	Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert	66
Figura 21 -	Curvas de ruptura do CB-3MPTS usando vazões de 2,0; 4,0 e 6,0 mL min ⁻¹	69
Figura 22 -	Curva analítica obtida pelo procedimento de pré-concentração de CB- 3 MPTS.....	70
Figura 23 -	Curva analítica obtida sem procedimento de pré-concentração.....	71
Figura 24 -	Curvas analíticas comparando os materiais CB <i>in natura</i> , CB-oxi e CB- 3 MPTS.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial fraccionário 2^{5-1}	47
Tabela 2 -	Análise de área superficial, volume e diâmetro de poro dos materiais adsorventes.	52
Tabela 3 -	Classificação de poros segundo IUPAC	52
Tabela 4 -	Dados referentes à percentagem molar dos constituintes do material adsorvente	55
Tabela 5 -	Respostas analíticas (absorbâncias) obtidas do planejamento fatorial fraccionário 2^{5-1}	61
Tabela 6 -	Optimização empregando a Matriz de Doehlert.	64
Tabela 7 -	ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert.....	65
Tabela 8 -	Efeito dos íons interferentes na pré-concentração <i>on-line</i> de uma solução de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Pb^{2+}	67
Tabela 9 -	Comparação do método proposto para pré-concentração de íons de Pb^{2+} com outros previamente publicados usando a determinação por FAAS	73
Tabela 10 -	Aplicação analítica do método proposto em amostras de água, soro fisiológico e erva medicinal	74
Tabela 11 -	Resultado analítico para determinação de Pb^{2+} em material certificado de referência, usando sistema de pré-concentração <i>on-line</i>	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3- MPTS	3-Mercaptopropiltrimetoxisilano.
ANOVA	Análise de variância.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barrett-Joyner-Halenda.
CB	Carbon black.
CE	Concentração de eluente.
CMA	Capacidade máxima adsortiva.
CNF	Nanofibras de carbono (do inglês: carbon nanofibers).
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CT	Concentração de tampão.
EC	Eficiência de concentração.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva.
ELL	Extração líquido-líquido (do inglês: liquid-liquid extraction).
FA	Frequência analítica.
FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês: flame atomic absorption spectrometry).
FIA	Análise por injeção em fluxo.
FPC	Fator de pré-concentração.
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
IC	Índice de consumo.
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente.
LD	Limite de detecção.
LQ	Limite de quantificação.
MA	Massa de adsorvente.
MCR	Material certificado de referência.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MWCNTs	Nanotubos de carbono em multi-camada (do inglês: multi-walled carbon nanotubes).
NTCs	Nanotubos de carbono.
OMS	Organização mundial da saúde.

SPE	Extração em fase sólida (do inglês: solid phase extraction).
SWCNTs	Nanotubos de carbono de camada simples (do inglês: single walled carbon nanotubes).
TGA	Análise termogravimétrica.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada.
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês: United States Environmental Protection Agency).
VPC	Vazão de pré-concentração.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	CHUMBO	17
2.2	MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO	19
2.2.1	Extração em fase sólida	23
2.3	MATERIAIS ADSORVENTES USADOS EM SPE	29
2.3.1	Materiais Carbonáceos	31
2.3.2	Carbon Black	33
2.4	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARBON BLACK	34
2.5	OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL	38
3	OBJETIVOS	40
3.1	OBJETIVO GERAL	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4	EXPERIMENTAL	41
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	41
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	42
4.3	PREPARO DE AMOSTRAS	43
4.4	FUNCIONALIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	43
4.5	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA ACOPLADO AO FAAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}	44
4.6	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}	46
4.7	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA ADSORTIVA DE CB- 3 MPTS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS	47
4.8	EFEITO DE ÍONS INTERFERENTES NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb^{2+}	48

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE (CB <i>IN NATURA</i> , CB-OXI E CB-3 MPTS)	49
5.1.1	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (ft-ir).....	49
5.1.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise da Área Superficial e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	50
5.1.3	Caraterização por Espectroscopia de Raman e Análise Termogravimétrica	56
5.1.4	Análise por Difração de Raios X	59
5.2	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO <i>ON-LINE</i> ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA.....	61
5.3	ESTUDOS DE ÍONS INTERFERENTES NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO <i>ON-LINE</i> DE ÍONS Pb ²⁺ EM CB-3 MPTS.....	66
5.4	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DINÂMICA DE CB-3 MPTS.....	68
5.5	PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO <i>ON-LINE</i> DE Pb ²⁺	69
5.6	APLICAÇÃO DO MÉTODO	74
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por íons metálicos tóxicos e/ou potencialmente tóxicos tem sido uma das maiores preocupações ao longo de muitos anos em relação à saúde humana e ao meio ambiente, devido a sua elevada toxicidade (SAADAT; KARIMI-JASHNI; DOROODMAND, 2014). Pelo fato desses íons não se biodegradarem como a maioria de contaminantes orgânicos e, usualmente, serem bioacumulativos, a sua presença em ambientes aquáticos tem sido considerada um problema de saúde pública. A contaminação de corpos d'água por metais tóxicos tem sido crescente com o rápido desenvolvimento industrial, de modo que a remoção dessas espécies e sua determinação tornou-se um assunto de extrema importância nos últimos anos (TOFIGHY; MOHAMMADI, 2011).

Dentre os metais tóxicos, o chumbo (Pb) figura-se como um dos principais contaminantes causando sérios problemas à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que pode ser emitido para atmosfera pela queima de combustíveis fósseis, emissões industriais como fundição de metais não ferrosos, fabricação de baterias, queima de carvão e modificação de construções antigas contendo tintas à base de chumbo (TARLEY et al., 2012; MOREIRA; MOREIRA, 2004). Além disso, devido à elevada capacidade de complexação com inúmeros ligantes orgânicos e inorgânicos, o chumbo pode ser extraído dos aterros movendo-se facilmente para águas subterrâneas alcançando níveis significativos nesse ambiente (MOUNI et al., 2011; WANG et al., 2015).

Com base nisso e nos baixos limites permitidos de chumbo em amostras naturais estabelecidos por órgãos governamentais, tais como CONAMA e Organização Mundial da Saúde na qual estabelecem a concentração máxima de íons de Pb^{2+} de $10,0 \mu g L^{-1}$ e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), que fixou a concentração de $15,0 \mu g L^{-1}$ de íons Pb^{2+} em água potável, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, seletivos e de baixo custo para remoção e determinação de íons Pb^{2+} em amostras ambientais (SÖNMEZAY; ÖNCEL; BEKTAŞ, 2012). Estudos sobre nível de íons metálicos tóxicos em amostras ambientais podem fornecer informações em relação ao grau de contaminação de rios, solos, lagos e outros ambientes naturais.

No entanto, a determinação de íons de Pb^{2+} em amostras ambientais constitui um processo laborioso e complicado em análises químicas, dada a baixa concentração destes íons em amostras ambientais, de alimentos e fluidos humanos, aliada a presença de elevados níveis de concomitantes na matriz das amostras. A espectrometria de absorção atômica, em especial a modalidade em chama (FAAS), tem sido amplamente

utilizada para este fim em função de sua alta simplicidade e baixo custo, frente a outras técnicas como ICP-MS, ICPOES e GFAAS, que exibem complexidade na instrumentação e requerem alto custo de aquisição. Entretanto, a principal limitação da FAAS é a baixa sensibilidade para determinação de metais em níveis traço ($\leq \mu\text{g L}^{-1}$). Sendo assim, etapas de pré-concentração se fazem necessárias para melhorar a detectabilidade da análise, além de garantir a seletividade ao sistema em estudo (PRASAD et al., 2006; TARLEY; FERREIRA; ARRUDA, 2004; MORTADA et al., 2015).

Dentre as diversas modalidades dos métodos de pré-concentração, a SPE é amplamente utilizada em estudos de separação/pré-concentração de traços de íons metálicos tóxicos, devido às diversas vantagens como: alto fator de enriquecimento, recuperação da fase sólida, baixo custo, baixo consumo de solventes orgânicos, redução do tempo de extração e a capacidade de combinar com diferentes técnicas de análise em modo *on-line* e *off-line*, bem como a disponibilidade de várias fases sólidas naturais e artificiais que podem ser utilizadas para esta finalidade (LIANG et al., 2014; CAMEL, 2003). Contudo, a escolha de um adsorvente apropriado é de fundamental importância para o desenvolvimento de um método de análise satisfatório empregando a SPE (LI et al., 2015).

Neste sentido, inúmeros materiais adsorventes tem sido utilizados em estudos de extração em fase sólida incluindo carvão ativado (MOUNI et al., 2011), espuma de poliuretano (LE MOS; DE LA GUARDIA; FERREIRA, 2002), resinas quelantes (como exemplos, resina Chelex 100; Amberlite XAD-2 e Amberlite XAD-16) (PESAVENTO, et al., 2010), nanotubos de carbono (TOFIGHY; MOHAMMADI, 2011; LIANG et al., 2014), sílica (HUANG; HU., 2008), óxido ferro (WANG et al., 2015), casca de arroz (TARLEY, et al., 2004), entre outros materiais.

Adsorventes como as resinas poliméricas de caráter apolar a base de divinilbenzeno e espuma de poliuretano requerem o uso de agentes complexantes para extrair íons metálicos em soluções aquosas, dado que estes complexantes podem ser quimicamente imobilizados na matriz polimérica ou fisicamente adsorvidos na forma de complexos metálicos (DINIZ, 2013). Por vezes solventes orgânicos são empregados na etapa de eluição, diminuindo a extensão da curva analítica, além de gerar resíduos tóxicos ao meio ambiente e envolverem longas etapas. Porém, além dos adsorventes comercialmente disponíveis, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com propriedades relevantes para retenção de espécies metálicas como elevada estabilidade química da área superficial, presença de grupos ativos que permitem a interação com íons metálicos, elevada cinética de

adsorção/dessorção e capacidade adsortiva, tem atraído grande interesse de muitos pesquisadores (OLIVEIRA, 2013).

Materiais à base carbono apresentam algumas das características citadas anteriormente e tem despertado grande atenção devido às suas excelentes propriedades morfológicas como elevada razão superfície-volume, diversidade de morfologias (incluindo pós, fibras, tubos, discos, folhas e compósitos) fáceis processos de derivatização e excelentes propriedades térmicas, mecânicas e elétricas que facilitam o processamento em dispositivos desejados, além de serem quimicamente estáveis e apresentam facilidade de modificação de sua superfície (CHEN et al., 2013).

Devido ao caráter hidrofóbico de nanomateriais carbonáceos que resulta em pobre capacidade adsortiva, o desempenho destes materiais como adsorventes frente aos íons metálicos tóxicos pode ser melhorado mediante procedimentos de modificação de sua superfície. A modificação química embora produza defeitos nas paredes laterais dos adsorventes por causa do tratamento prévio de oxidação drástico, ela gera adsorventes quimicamente mais estáveis devido à presença de ligações covalentes entre o reagente modificador e a matriz de carbono, ao passo que a modificação física, embora preserve a estrutura inicial dos materiais adsorventes, ela gera materiais de baixa estabilidade química, uma vez que o modificador ou o complexo metálico pode ser lixiviado nas sucessivas etapas de eluição (KATHI; RHEE; LEE, 2009; GASPARG et al., 2011; JIN; LI; WU, 2015).

A modificação química consiste na inserção de grupos funcionais com afinidade sobre o analito a ser determinado na matriz adsorvente, o que melhora o desempenho adsortivo do mesmo. Além da oxidação vulgarmente conhecida, a silanização é um método de modificação química frequentemente empregado para melhorar a dispersão dos nanomateriais carbonáceos em meio aquoso (ATIF et al., 2013), baseado na utilização de reagentes (agentes) organossilanos, portadores de uma variedade de grupos funcionais com elevada afinidade por íons metálicos tóxicos, como SH, NH, etc, que ao reagirem com superfícies ricas em hidroxilas ou outras matrizes poliméricas, melhoram a adesão interfacial entre os nanomateriais carbonáceos e a matriz amostral (LEE; RHEE; PARK, 2011).

Os nanotubos de carbono asseguram uma posição proeminente entre os nanomateriais de carbono amplamente utilizados como adsorventes em estudos de determinação de íons metálicos tóxicos (REN et al., 2011). Contudo, estes materiais envolvem elevados custos de aquisição (10 gramas de nanotubos de carbono multicamadas custam R\$ 1.943,00 – Sigma-Aldrich, pureza de 90%) (CARBON NANOTUBES), abrindo

novas perspectivas para exploração de outros nanomateriais carbonáceos, de baixo custo e com desempenho analítico similar ou superior aos nanotubos de carbono.

Carbon black (CB) é uma das materiais-primas mais populares, consistindo de material nanoparticulado carbonáceo. A matéria-prima para produção de CB, consiste em hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, que sob condições controladas e otimizadas, fornecem uma variedade de qualidades de CB com características desejáveis, como área superficial específica, tamanho e estrutura de partícula e condutividade (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). Devido ao seu processo de produção, a forma das partículas primárias é quase esférica, e muitas destas partículas coalescem em um agregado. Dependendo do tamanho, da estrutura do agregado, estrutura cristalina interna e superfície química das partículas, o CB apresenta diversas características físicas e químicas (KAMEYA; HAYASHI; MOTOSUKE, 2016).

O CB é um material versátil com boa estabilidade química, boa resistência ao calor e possui excelente condutividade térmica e elétrica; isto garante a aplicação quando incorporado em matrizes poliméricas (ATIF et al., 2013), devido a sua microestrutura que possui muitos sítios ativos nas bordas e defeitos das camadas grafíticas pode ser empregado para melhorar o desempenho de catalisadores (LEE et al., 2004) e ser empregado na confecção de eletrodos de porosidade elevada (CHEN et al., 2013). A elevada área superficial e os diversos grupos funcionais fazem do CB um material atrativo como adsorvente para remoção de uma variedade de contaminantes e poluentes ambientais, incluindo íons metálicos potencialmente tóxicos de águas residuais e em amostras naturais, após procedimentos adequados de sua modificação.

Entretanto, a determinação de espécies metálicas a partir de matrizes amostrais complexas em SPE empregando CB pode ser melhorada através de combinação de procedimentos de pré-concentração com procedimentos convencionais de manipulação de amostras e reagentes que acopladas às técnicas de análise resultam em melhoria de resposta analítica.

Além disso, destaca-se o uso do sistema de análise em injeção em fluxo (FIA), uma técnica poderosa para estender as capacidades das técnicas analíticas. O acoplamento do sistema FIA à FAAS, já bem estabelecido, apresenta vantagens evidentes, como, menor consumo de amostras e reagentes de mascaramento, redução do risco de contaminação e maior frequência analítica. A aplicabilidade do sistema FIA acoplado a FAAS é estendido a colunas e mini-colunas contendo materiais adsorventes para melhorar a seletividade e sensibilidade do método proposto, descartar a matriz e pré-concentrar o analito,

melhorando significativamente os limites de detecção e quantificação do método (KARA; FISHER; HILL, 2009). Sendo assim, o presente estudo objetivou desenvolver um método de baixo custo e viável para pré-concentração de íons Pb^{2+} utilizando o sistema FIA acoplado a FAAS empregando carbon black comercial modificado com o reagente 3-mercaptopropiltrimetoxislano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CHUMBO

O chumbo é um metal tóxico, pesado, macio, maleável e de coloração azul cinza. Representado pelo símbolo químico Pb, possui número atômico igual a 82 e massa atômica 207,2 u. À temperatura ambiente, o chumbo encontra-se no estado sólido, com densidade 11340 Kg/m^3 , dureza igual a 1,5 e apresenta pontos de ebulição e de fusão iguais a $1748,85 \text{ }^\circ\text{C}$ e $327,46 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Seu minério comumé galena e ocorre na forma de sulfeto de chumbo (PbS), mas também pode ser encontrado na forma de cerussita (PbCO₃).

A presença de chumbo na natureza é atribuída tanto à sua ocorrência natural como às atividades antrópicas. Como exemplo, este metal é muito usado na fabricação de baterias, de vidros de altos índices de refração e seu composto Pb₃O₄ é usado como pigmento vermelho em tintas anti-ferrugem. Ainda, outras fontes antropogênicas de contaminação por Pb incluem a queima de carvão, processamento e fabricação de produtos de chumbo, como pesticidas, inseticidas, cosméticos, coletes a prova de bala, munições, etc. Devido ao seu baixo ponto de fusão e à facilidade de manipulação, este metal tem sido utilizado em uma extensa variedade de objetos, como produtos de latão e bronze (MOREIRA; MOREIRA, 2004). Além disso, a contaminação de ar por chumbo é decorrente à presença de aerossóis e *sprays*. Na crosta terrestre o Pb está presente em cerca de $0,05 \text{ mg g}^{-1}$ enquanto na água do mar a concentração é cerca de 5 mg m^{-3} . Também pode ser encontrado em todos os organismos vivos. Como por exemplo, o corpo humano contém cerca de $0,121 \text{ mg Kg}^{-1}$ de íons Pb, sendo aproximadamente 96% desse valor está presente nos ossos (ACHARYA, et al., 2009).

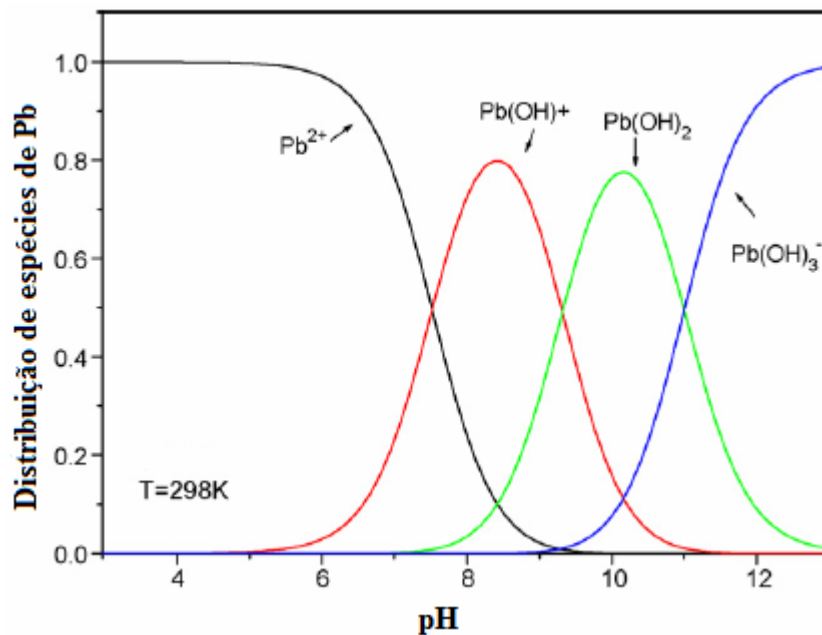
A contaminação de seres humanos por chumbo pode ocorrer pela respiração, e pela ingestão de água potável e alimentos contaminados, mesmo em baixas concentrações (WANG et al., 2015). Uma vez no corpo humano, o chumbo altera o funcionamento normal do organismo causando má formação de fetos, cancro, dificuldades em aprendizagem, distúrbios do sistema nervoso, anemia, pressão arterial, dores de cabeça, diarreias, danos ao fígado, infertilidade e redução na formação de hemoglobina (MOUNI et al., 2011). Além disso, o chumbo pode combinar com os grupos SH de enzimas das proteínas celulares, induzindo a nefrotoxicidade e neurotoxicidade. Ainda devido ao seu tamanho e carga iônica, o mesmo pode substituir o cálcio, acumulando-se nos ossos (SARDELLA et al., 2015). Em águas superficiais e subterrâneas, a contaminação por Pb ocorre através de despejo

de águas residuais provenientes de muitas industriais incluindo refinarias de petróleo. Cabe ainda salientar que por não ser biodegradável e apresentar forte capacidade de complexação, os íons Pb podem ser facilmente absorvidos pelas plantas alcançando as cadeias alimentares (MOUNI et al., 2011; EBRAHIMZADEH et al., 2015).

Devido à elevada toxicidade deste metal sobre a saúde humana, órgãos legisladores ambientais e governamentais, estabeleceram valores máximos permitidos de íons de Pb^{2+} em diferentes amostras. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), a concentração máxima de Pb permitida em água potável é de $15,0 \mu g L^{-1}$ (MOMČILOVIĆ et al., 2011), enquanto que segundo Organização Mundial da Saúde (OMS) o valor estabelecido é de $10,0 \mu g L^{-1}$ (SÖNMEZAY; ÖNCEL; BEKTAŞ, 2012). Os valores máximos permitidos para lançamento de efluentes no Brasil são determinados pela Resolução CONAMA 357/2005, onde o valor máximo permitido de íons Pb^{2+} em descarte de efluentes industriais é $0,5 mg L^{-1}$; $0,03 mg L^{-1}$ em águas doces e $0,01 mg L^{-1}$ em águas classificadas como salobras e salinas (CONAMA, 2005).

Ainda, o pH do meio pode alterar a natureza das espécies metálicas de íons Pb^{2+} presentes numa solução e afetar profundamente no processo de sorção desses íons na superfície de vários adsorventes, uma vez que o pH modifica a carga de íons metálicos através das reações de hidrólise ou através da formação de complexos. A distribuição de espécies Pb^{2+} , em função do pH, está ilustrada na **Figura 1**. Em diversos valores de pH as espécies de Pb estão presentes nas formas de Pb^{2+} , $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$ e $Pb(OH)_3^-$. Observa-se que para valores de $pH < 6$, predomina a espécie Pb^{2+} . A baixa adsorção de Pb^{2+} sobre a matriz adsorvente em valores baixos de pH, pode estar relacionada com a competição entre íons Pb^{2+} e H^+ por sítios ativos na superfície do adsorvente, admitindo que para valores baixos de pH há maior concentração de H^+ . Em valores de pH 7 e 10 as espécies predominantes são $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2$ e deste modo a remoção de Pb é possivelmente efetuada por adsorção da espécie $PbOH^+$ dado que a espécie $Pb(OH)_2$ forma precipitado. Na faixa de pH 10 à 12 predominam as espécies $Pb(OH)_2$ e $Pb(OH)_3^-$. Portanto, essa região é caracterizada por diminuição de adsorção de Pb, sendo atribuído em parte a competição entre as espécies OH^- e $Pb(OH)_3^-$, a espécie negativamente carregada, dificilmente é adsorvida sobre a superfície negativa do adsorvente (XU et al., 2008). Assim, um conhecimento sobre pH fornece informações a cerca de possíveis espécies químicas de Pb presentes em determinado meio.

Figura 1 - Diagrama de distribuição de espécies de Pb em função do pH.



Fonte: Xu et al.(2008).

Conforme mencionado, além do pH ser uma fator importante na determinação de Pb²⁺, a complexidade das matrizes aliada a presença de interferentes eleva a dificuldade na determinação da espécie química em níveis traços. Assim sendo, métodos de separação/pré-concentração de Pb tornam-se extremamente necessários para facilitar a sua determinação, devido ao aumento do fator de pré-concentração e diminuição significativa dos limites de detecção e quantificação.

2.2 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E EXTRAÇÃO

A complexidade de amostras ambientais, aliado às concentrações relativamente baixas, muitas vezes fazem com que o analito a ser determinado, esteja presente na amostra de forma dificilmente detectável, e em outros casos em concentrações relativamente baixas, sendo necessário o uso de etapas de preparo de amostras para melhorar o desempenho da análise. De maneira geral, os principais objetivos dos métodos usualmente utilizados na pré-concentração e separação de íons metálicos incluem a simplificação da matriz da amostra através do *clean-up*, e o aumento da concentração.

As modalidades de pré-concentração comumente utilizadas em procedimentos analíticos são: extração líquido-líquido (PENA-PEREIRA; LAVILLA; BENDICHO, 2009), troca iônica (DARWISH et al., 2015), precipitação química

(BHATLURI et al., 2015), osmose reversa (MOHSEN-NIA; MONTAZERI; MODARRESS, 2007) deposição eletroquímica, extração em ponto nuvem (MOHAMMADI et al., 2011), electrodiálise (GHERASIM; KŘIVČÍK; MIKULÁŠEK, 2014), nanofiltração (MEHDIPOUR; VATANPOUR; KARIMINIA, 2015) e extração em fase sólida (TARLEY et al., 2004; MORTADA et al., 2015).

O método de pré-concentração por extração líquido-líquido (ELL) encontra muitas aplicações na determinação de elementos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas como amostras biológicas e ambientais. Este método consiste na transferência do analito da fase aquosa para a fase orgânica, através do uso de um solvente orgânico imiscível em água. Dessa forma, a eficiência do processo depende da afinidade do analito pelo solvente extrator, da proporção entre as fases e do número de extrações. No entanto, apesar da eficiência em remover os interferentes, a ELL apresenta algumas desvantagens como custo elevado devido aos grandes volumes de amostra e de solventes orgânicos tóxicos, baixa seletividade, fator de pré-concentração limitado, difícil automação, além de apresentar baixa repetibilidade/reprodutibilidade em função das várias etapas de análise. Entretanto, grande atenção tem sido dada pelos químicos analíticos aos novos métodos de extração que sejam mais eficientes, rápidos, de baixo custo e com menor consumo de reagentes e solventes orgânicos, de forma que forneçam dados mais precisos e exatos e com razoáveis limites de detecção. Tendo isso em mente, uma das técnicas que tem atraído especial atenção é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), introduzida por Rezaee et al. (2006) para pré-concentração de analitos orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas.

O princípio da DLLME reside na rápida injeção de uma mistura contendo um solvente dispersor miscível em água, e um solvente extrator imiscível em água em uma solução aquosa contendo analitos de interesse, tornando esta solução turva. Por sua vez, esta solução turva dá origem à formação de pequenas gotículas dispersas por toda fase aquosa promovendo uma rápida extração de analito a partir dessa fase. A dispersão formada é removida por centrifugação e o solvente extrator contendo o analito é levado para análise com auxílio de uma microseringa. Este método apresenta como vantagens, simplicidade de operação, baixo custo, relativa rapidez de extração e alto fator de enriquecimento (FARAJZADEH; NOURI, 2013).

Além da DLLME, outras metodologias como a microextração em gota única (SDME) e a microextração em fase líquida de fibra oca (HF-LPME), podem ser utilizadas como técnicas baseadas em miniaturização da ELL, na qual microlitros de solvente extrator

são utilizadas aumentando o fator de enriquecimento (PENA-PEREIRA; LAVILLA; BENDICHO, 2009). Embora os métodos baseados na miniaturização da ELL consumam volumes reduzidos de solventes extratores, a seletividade desses métodos depende exclusivamente da escolha adequada do ligante capaz de formar complexos metálicos, além de serem métodos morosos e de baixa frequência analítica e difíceis de serem automatizados/mecanizados. A microextração em gota única (SDME) baseia-se na distribuição do analito entre a microgota de solvente extrator na ponta da agulha e a fase aquosa contendo o analito. Após a extração, a microgota é recolhida de volta para a microseringa e em seguida injetada no equipamento de análise (LIU; DASGUPTA, 1996). No entanto, a agitação rápida tende a quebrar a gota orgânica, tornando ineficiente o processo de extração. Além disso, o procedimento é demorado porque requer etapa de centrifugação e na maior parte dos casos, o equilíbrio pode não ser alcançado após longo tempo de extração.

A modalidade de pré-concentração por microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) é um método de preparo de amostras que permite a extração e a pré-concentração de analitos em amostras complexas de uma maneira simples e barata. A separação consiste basicamente na extração do analito de uma amostra aquosa através de um agente extrator imiscível com água imobilizado nos poros de uma fibra oca, de polipropileno, suportado em uma microseringa (PSILLAKIS; KALOGERAKIS, 2003). A HF-LPME apresenta como vantagem, a viabilidade de sua utilização em amostras de matrizes complexas, uma vez que a fibra oca fornece proteção da fase de extração, aliado ao pequeno tamanho dos poros que permitem a microfiltração da amostra. No entanto, este método tem como principal desvantagem possível contaminação da fibra oca no momento da introdução da agulha na microseringa (PENA-PEREIRA; LAVILLA; BENDICHO, 2009).

O método de eletrodialise consiste no transporte de íons através de membranas de troca iônica sob a influência de uma diferença de potencial (ddp). Neste caso, a solução contendo o analito a ser determinado circula através de uma pilha de eletrodialise, contendo uma série de membranas de permuta aniônica paralelas alternando por membranas de permuta catiônica, fixas entre dois eletrodos, um ânodo e um cátodo. Sob ação de uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos, os cátions movem-se em direção ao cátodo enquanto os ânions migram para o ânodo por impregnação de membrana de cargas opostas sendo retidas pelas membranas de permuta iônica com a mesma carga. Desta forma, íons são esgotados num compartimento (compartimento diluído) e concentrados no compartimento adjacente (compartimento concentrado) (GHERASIM; KŘIVČÍK; MIKULÁŠEK, 2014). Contudo, a eficiência do processo é verificada através do aumento da voltagem e da

temperatura, diminuindo a mesma com o aumento da taxa de fluxo. As desvantagens deste método incluem altos custos de operação e manutenção, complexidade no procedimento e entupimento da membrana.

A modalidade de precipitação química é um dos métodos convencionais e amplamente utilizado para remoção de íons metálicos a partir de águas residuais por ser de baixo custo e natureza simples. O método de precipitação consiste no uso de agentes extratores (precipitantes), que reagem com o analito a ser determinado formando precipitados insolúveis (em água) de carbonatos, sulfetos, hidróxidos, cloretos, acetatos, etc (CO_3^{2-} , S^{2-} , OH^- , Cl^- , CH_3COO^- ,) respectivamente, que podem ser separados por sedimentação ou filtração e o analito recuperado por dissolução ácida do precipitado. Íons metálicos bivalentes, tais como Cu (II), Pb (II), Cd (II), Mn (II), Zn (II) podem ser removidos com auxílio deste método. A precipitação por sulfetos é considerada a mais apropriada, uma vez que pode formar compostos pouco solúveis com um número menor de íons metálicos e, como consequência, é menos propensa a interferências de íons metálicos concomitantes. Durante a precipitação química o pH é ajustado com auxílio de reagentes alcalinos. Embora este método seja amplamente empregado em amostras contendo diferentes espécies metálicas, o mesmo mostra-se ineficaz quando a concentração dos íons metálicos é baixa (BILAL et al., 2013; BHATLURI et al., 2015).

Outro método de extração que tem se destacado nos últimos anos para remoção de poluentes e contaminantes é a extração em ponto nuvem (do inglês: *cloud point extraction* “CPE”). Nesta modalidade de extração, agentes surfactantes não iônicos ou anfóteros são empregados em concentrações superiores da concentração crítica micelar (CMC) formando micelas em soluções aquosas, e turvando a mesma quando aquecida a uma temperatura conhecida como temperatura de ponto nuvem (CPT). Em seguida, a fase rica em surfactante é diluída por uma solução de etanol e um solvente inorgânico, extrai o analito, o qual é posteriormente determinado. Sendo assim, a extração em ponto nuvem caracteriza-se como uma técnica de extração simples, de baixo custo, altamente eficiente, e de menor toxicidade para o meio ambiente quando comparado às extrações que utilizam solventes orgânicos (NEKOU EI et al., 2016).

Dentre os surfactantes não iônicos comumente utilizados na formação do ponto nuvem, destacam-se o Triton X-114 (octilfenoxipolietoxietanol) e o Triton X-110, enquanto os agentes complexantes mais empregados, na formação dos complexos de baixa solubilidade, figuram o PAN “1-(2-piridilazo)-2-naftol, o TAN [1-(2-piridilazoliazol)-2-naftol, o 4,(2-piridilazo) resorcinol (PAR), o 2-(5-bromo-2-piridilazo-5-(dietilamino) fenol (5-Br-

PADAP) e o O,O-dietilditiofostato (DDTP) (MOHAMMADI et al., 2011). Embora a CPE seja um método versátil e simples para remoção de poluentes orgânicos, tais como pesticidas, fenóis e policloreto, vitaminas, drogas e proteínas e poluentes inorgânicos, como os íons metálicos, a mesma apresenta como desvantagem a sequência de etapas empregadas no processo de extração, contribuindo para a contaminação de amostra e elevar o tempo de análise, bem como reduzida reprodutibilidade.

2.2.1 Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida (SPE) é um método popular de preparo de amostras, que permite a concentração e purificação de analitos provenientes de uma solução por sorção sobre um adsorvente sólido. A capacidade de retenção do analito pelo adsorvente depende em grande parte da área superficial disponível e da cinética do processo de extração. Contudo, o mecanismo de retenção das espécies químicas na fase extratora em SPE depende da natureza do adsorvente, e pode ocorrer por diferentes processos, como por adsorção simples, partição, quelação, troca-iônica ou por par-iônico.

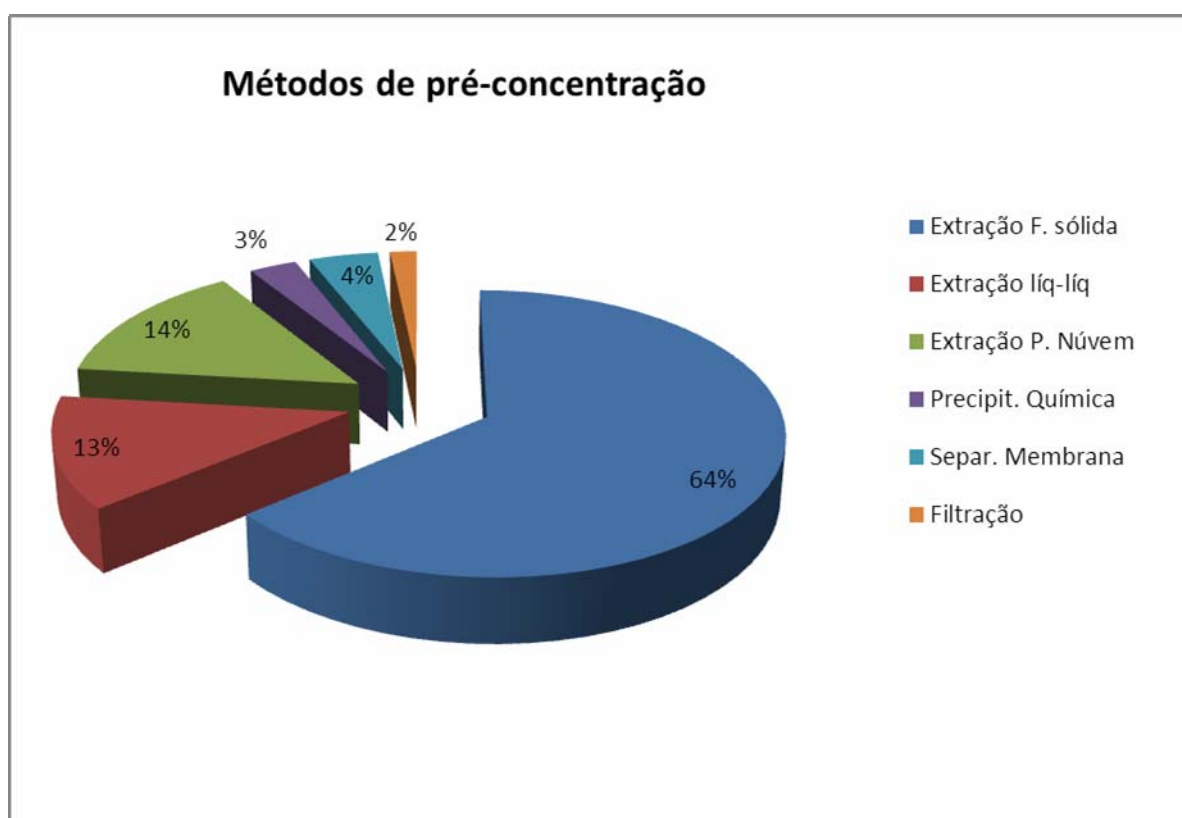
No mecanismo de adsorção os analitos (adsorbatos) podem ser retidos na fase sólida por meio de ligações de hidrogênio (fisissorção), atingindo o equilíbrio rapidamente, ou por meio de ligações covalentes ou iônicas (quimissorção). Já o mecanismo de quelação, se dá pelo uso de agentes complexantes capazes de formar complexos estáveis com íons metálicos, devido à presença de grupos como nitrogênio (presente em grupos aminas, azo, amidas, nitrilas), oxigênio (por exemplo, presente nos grupos carboxila, hidroxila, fenólico, éter, cetona) e enxofre (por exemplo, presente nos grupos tiol, tiocarbamatos, tioéteres).

Na extração por partição, ao contrário do processo de adsorção, os analitos solubilizam-se na matriz adsorvente através de interações hidrofóbicas. No processo de interação par-iônico ou troca-iônica, consiste no emprego de reagentes contendo porções apolares (cadeias longas de hidrocarbonetos) interagem com a parte apolar do adsorvente, enquanto a parte polar do mesmo é capaz de formar um par-iônico com íons metálicos presentes na solução. Dessa forma, por mecanismo de troca iônica, adsorventes contendo grupos funcionais catiônicos e aniônicos, permitem a troca do analito pelo contra-íon do adsorvente, resultando na extração (PORTA et al., 1988).

Como pode ser visto no gráfico da **Figura 2**, o método de extração em fase sólida, ainda figura-se como o método de extração mais empregado na separação/pré-

concentração de contaminantes de diversas naturezas, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Isso se deve ao fato que a SPE apresenta inúmeras vantagens em relação às demais modalidades, como por exemplo, elevado fator de pré-concentração, fácil regeneração do adsorvente, baixo custo em virtude do baixo consumo de reagentes, além de ser um método facilmente aplicado em sistemas *on-line* ou *off-line* com automação constituindo um dos métodos mais promissores e confiáveis no preparo de amostras (CRECENTE et al., 2014; PENG et al., 2015).

Figura 2 - Porcentagem de métodos de pré-concentração empregados nos últimos 10 anos na determinação de vários analitos em estudos de SPE.



Pesquisa realizada no banco de dados da Web of Science com as seguintes palavras-chave: W and preconcentration. Onde W= solid phase extraction; liquid-liquid; cloud point extraction; ion exchange.

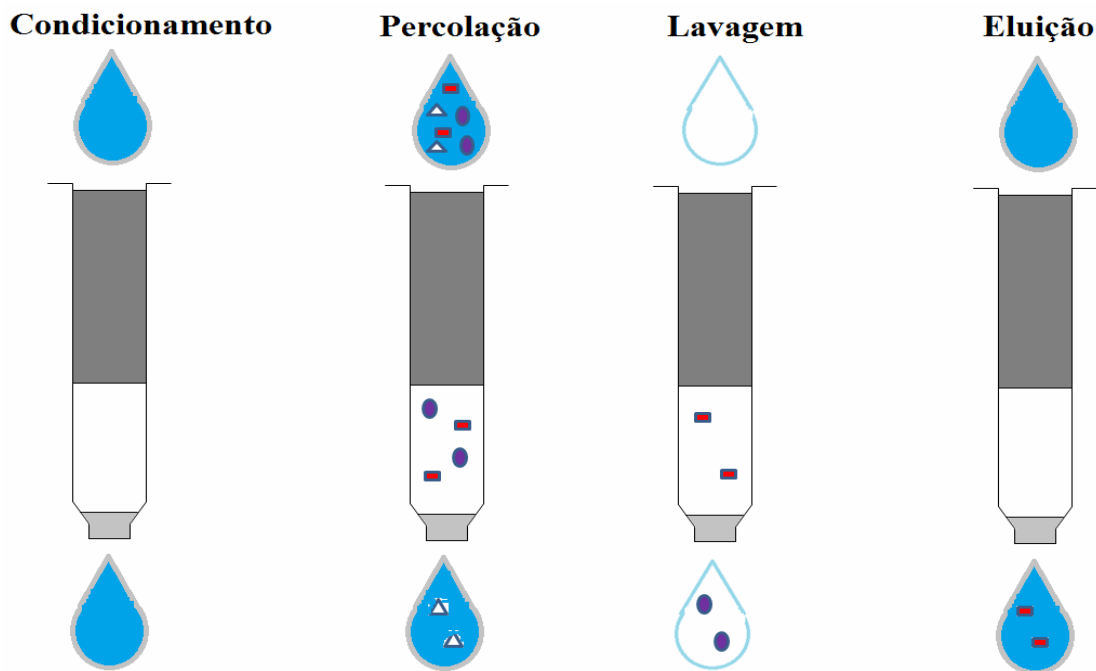
Fonte: O autor.

A SPE consiste de quatro etapas principais ao longo do processo de extração (**Figura 3**). A primeira delas é o condicionamento do adsorvente, na qual a fase sólida é preparada utilizando um solvente apropriado que garante a remoção de impurezas e bolhas de ar presentes na coluna ou mini-coluna do adsorvente, de modo que ocorra a maior interação com o analito. A segunda etapa, denominada de etapa de percolação do analito, consiste na percolação de um volume de solução contendo o analito de interesse em concentração

relativamente baixa através da fase sólida, separando o analito dos interferentes contidos na matriz amostral, aumentando a sensibilidade e seletividade do método proposto para determinação do analito (íon metálico).

Opcionalmente, após a etapa de percolação do analito, a etapa de lavagem, quando empregada, consiste da passagem de um solvente apropriado, de baixa resistência à eluição, pela coluna (ou mini-coluna) para eliminar os componentes da matriz amostral inicialmente retidos pelo adsorvente na etapa de percolação. Por fim, a última e quarta etapa do processo de extração em fase sólida, consiste na dessorção dos analitos da fase extratora por um eluente adequado, capaz de romper as interações analito-adsorvente, extraíndo-o para a fase líquida. Dessa forma, o volume do eluente deve ser ajustado de modo que a recuperação quantitativa de analitos seja alcançada com subsequente baixa diluição (CAMEL, 2003; ZHANG et al., 2013).

Figura 3 - Representação esquemática das etapas de extração em fase sólida (SPE).



Fonte: O autor.

Diversos trabalhos relatando o uso da SPE para pré-concentração/extração de íons de Pb^{2+} em diversas matrizes amostrais como fluidos humanos (urina, sangue) (MORTADA et al., 2015), alimentos (chá preto, leite, espinafre, arroz) (SILVA et al., 2015;

WANG et al., 2015), água residual, água do lago, água da torneira e vinho (NABID et al., 2012; TARLEY et al., 2004), tem sido reportado.

Nabid et al., (2012) reportaram o uso donanocompósito 2-poliaminotiofenol/MWCNTs como adsorvente eficiente para separação e/ou pré-concentração de níveis traço de Cd (II) e Pb (II) em amostras ambientais. O desempenho adsorptivo da fase sólida na retenção de íons Pb^{2+} foi atribuído à complexação desses íons (Cd^{2+} e Pb^{2+}) com átomos de N e S presentes no nanocompósito e/ou através de permuta de íons metálicos por íons H^+ presentes no grupo amino da cadeia polimérica dopada, resultando em limites de detecção para Cd e Pb iguais a 0,3 e 1,0 $\mu g L^{-1}$ respectivamente, com fator de pré-concentração de 280.

Silva et al. (2015) sintetizaram e aplicaram uma sílica funcionalizada com 3,6-ditio-1,8-octanodiol na pré-concentração de íons Pb^{2+} em amostras de leite bovino e materno, empregando o sistema de análise em fluxo multicomutado acoplado ao FAAS. O material funcionalizado apresentou uma combinação de propriedades orgânicas-inorgânicas que resultaram em aumento na capacidade adsorptiva para Pb^{2+} , descritos pelo fator de pré-concentração igual a 28, limite de detecção igual a 1,0 $\mu g L^{-1}$ e extensa faixa linear (5,0 – 20.000,0 $\mu g L^{-1}$). A dessorção do analito retido sobre a matriz adsorvente foi realizada usando 0,5 mol L^{-1} da solução de HNO_3 .

Gama, Lima e Lemos (2006) estudaram o desempenho adsorptivo de espuma de poliuretano impregnada pelo complexante 2-(-6-metil-2-benzotiazolilazo) “Me-BTANC” na adsorção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de chá preto e folhas de espinafre através da SPE acoplada ao FAAS. A formação de complexos entre o adsorvente e os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} renderam maior capacidade adsorptiva em pH 7,5 e fator de pré-concentração igual a 37 e limite de detecção igual a 3,75 $\mu g L^{-1}$ com frequência analítica de 19 amostras por hora em relação ao Pb.

O emprego de adsorvente com propriedades magnéticas (Fe_3O_4) modificado com reagente organossilano (3- MPTS) para pré-concentração de Pb^{2+} em amostras alimentícias de arroz, folhas de chá, água e fígado de porco foi descrito por Wang et al. (2015). A adsorção dos íons Pb^{2+} no novo adsorvente “SH- $Fe_3O_4/Cu_3(BTC)_2$ ” ocorre por interação do analito e os grupos SH em ambiente levemente ácido (pH igual a 6). A modificação química da partícula magnética de Fe_3O_4 favoreceu significativamente para a adsorção de Pb^{2+} , alcançando um fator de pré-concentração igual a 100 e limites de detecção e quantificação iguais a 0,29 $\mu g L^{-1}$ e 0,97 $\mu g L^{-1}$ respectivamente. A faixa linear de trabalho

variou de 1,0 – 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ainda, adsorventes naturais demonstraram desempenho satisfatório como fases extratoras na pré-concentração de íons metálicos contaminantes.

Em 2004, Tarley e demais autores desenvolveram um método de pré-concentração *on-line* de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} utilizando casca de arroz modificada com uma solução de NaOH 0,75 mol L^{-1} como adsorvente extrator. Além da presença de grupos funcionais provenientes das macromoléculas de polissacarídeos, proteínas, lignina, entre outras, o adsorvente apresentou maior capacidade adsortiva frente aos íons metálicos após a inserção de grupos hidroxila introduzidos na etapa de modificação. A aplicabilidade do método foi avaliada em amostras de água mineral e de lago e vinho tinto, enquanto a exatidão do mesmo foi comprovada através da análise de material certificado de referência (CRM 186 – rim de porco) e da técnica de referência ETAAS. Neste estudo, limites de detecção e quantificação e fator de pré-concentração para íons Pb^{2+} foram iguais a 14,1 $\mu\text{g L}^{-1}$; 47,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 46,0 respectivamente.

Mortada et al. (2015) desenvolveram um método de pré-concentração com determinação por FAAS, baseado na adsorção de íons metálicos de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} em casca de ovo modificada com $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ e subsequente dessorção desses analitos com 4,0 mL de tioureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 0,1 mol L^{-1} . Figuras analíticas do método, como LD foram estimados em 0,72; 0,55 e 5,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ para íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} respectivamente. O método foi aplicado em amostras ambientais de água do mar, de comida (tomate, espinafre, arroz, peixe e chá preto), bem como em amostras de sangue, urina e cabelo. A exatidão do método foi comprovada por análise de MCR (NCS ZC 85006) tomate.

Dessa forma, e tendo em vista que a natureza e as propriedades dos materiais adsorventes são de extrema importância para separação/pré-concentração de íons poluentes, uma extensa variedade de materiais adsorventes pode ser empregada em estudos de SPE (**Quadro1**).

Quadro 1 - Determinação de íons metálicos tóxicos através da extração em fase sólida.

Analito	Técnica	Adsorvente	FPC (Pb)	Aplicação	Referência
Cd, Cu, Ni, Pb e Zn	FAAS	Nanotubos de carbono	100	MCR (SEM 1570A), repolho, tomate, arroz água de rio e torneira.	(Gouda; Al Ghannam 2016)
Co, Ni, Cu, Cd e Pb	ICP-MS	Fe ₃ O ₄ /Óxido de grafeno	ND	Urina e plasma humano	(Sun et al, 2015)
Cu, Zn e Mn	FAAS	Espuma de poliuretano	100	Água torneira, MCR, folhas de oliveira, fígado de peixe	(Azeem; Attaf; El-Shahat, 2013)
Cu, Cd e Pb	GFAAS	Resina Amberlite XAD-4	240	MCR, leite bovino	(Hoque et al, 2015)
Mn, Co, Ni, Cu, Cd e Pb	ICP-MS	Óxido de grafeno/Silica	ND	Água de lago, de poço e lagoa, MCR,	(Su et al, 2014)
Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn	ICP OES	Carvão ativado	80,0	Maça e pêra	(Feist; Mikula 2014)
Cu, Zn, Cd e Pb	ICP-MS	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Ti O ₂	ND	Suco de laranja, maça, manga, água da torneira e mineral	(Habla, et al 2016)
Pb, Cd e Cr	ETAAS	Grafeno/Silica	17,15	Urina, saliva e MCR (SEM 2670a)	(Ghazaghi, et al 2016)

Onde: **FPC** – Fator de pré-concentração; **MCR** – Material certificado de referência; ND – Não disponível
Fonte: O autor.

2.3 MATERIAIS ADSORVENTES USADOS EM SPE

Atualmente a busca por novos adsorventes configura-se como o fator mais importante no desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e precisos empregando o método de extração em fase sólida. Para que uma substância possa funcionar eficazmente como adsorvente, a mesma deve apresentar algumas características desejáveis, tais como, matriz porosa estável e insolúvel, possuir grupos ativos em sua superfície capazes de interagir com os analitos, rápida cinética de adsorção e dessorção, boa regenerabilidade, elevada área superficial, apresentar baixa resistência à passagem de fluídos e ausência do efeito inchaço em fluídos (HUANG; HU, 2008; LEMOS; DE LA GUARDIA; FERREIRA, 2002).

Com base nisso, alguns adsorventes como, carvão ativado (ENSAFI; SHIRAZ, 2008), argila (DING et al., 2014), espuma de poliuretano (GAMA; LIMA; LEMOS, 2006), nanotubos de carbono modificados (SOMERA et al., 2012; SAADAT; KARIMI-JASHNI; DOROODMAND, 2014), CB(RAĐENOVIĆ; MALINA, 2013), polímero ionicamente impresso (TARLEY et al., 2012), grafeno (MACHIDA; MOCHIMARU; TATSUMOTO, 2006), óxido de manganês (SÖNMEZAY; ÖNCEL; BEKTAŞ, 2012), resinas Amberlite XAD-2010 (DURAN et al., 2007), alumina (MAHMOUD et al., 2010), black carbon (WANG et al., 2011), sílica (SOLTANI et al., 2014), óxido salino de ferro (WANG et al., 2015) e casca de arroz (TARLEY et al., 2004) tem sido amplamente empregados em estudos de SPE. Dentre eles, muitos dos materiais usados em procedimentos de pré-concentração apresentam dimensões em escala nanométrica, o que confere a estes materiais características desejáveis como fase extratora, tais como elevada razão entre área superficial por volume, fáceis procedimentos de derivatização e propriedades térmicas, eletrônicas e mecânicas particulares (ZHANG et al., 2013).

As sílicas têm sido frequentemente utilizadas como adsorventes por apresentarem elevada área superficial, boas propriedades térmicas, elevada estabilidade mecânica a altas pressões, presença de grupos silanol altamente reativos, poros bem definidos e ausência de efeito inchaço em meio aquoso (SILVA et al., 2015). Contudo, elas apresentam limitação química, devido à sofrível estabilidade em meios alcalinos e ácidos, dadas as frequentes reações de hidrólise do grupo silanol presente na matriz necessitando de frequentes tratamentos após a adsorção de íons metálicos (WANG et al., 2015). Similarmente, embora as espumas de poliuretano apresentem vantagens como, baixa resistência à passagem de fluídos, baixo custo, boa estabilidade em meios ácidos e alcalinos, o bom desempenho deste material como adsorvente é alcançado mediante a modificação de superfície, na qual íons metálicos

potencialmente tóxicos são adsorvidos por meio da formação de complexos. Além disso, o uso de solventes orgânicos como eluentes, compromete o desempenho do método por gerar resíduos para o meio ambiente (LEMOS; DE LA GUARDIA; FERREIRA, 2002; GAMA; LIMA; LEMOS, 2006).

Mais recentemente, o uso de óxidos metálicos como adsorventes tem se difundido em estudos de SPE. Uma particularidade desses materiais é a sua elevada estabilidade de degradação térmica, e outros apresentam propriedades magnéticas que são de interesse em processos adsorptivos (MAHMOUD et al., 2010). Nestes adsorventes em geral são utilizados agentes complexantes, que aprisionam o metal sobre o adsorvente na forma de composto de coordenação com centro metálico (WANG et al., 2015). Embora sejam considerados eficientes na separação/pré-concentração de íons, a etapa de complexação do analito a ser determinado, pode contribuir para a contaminação da amostra (HUANG; HU, 2008).

Como anteriormente mencionado, o desempenho de muitos adsorventes depende da imobilização de complexantes em sua superfície ou da modificação química da mesma. Como exemplo, os nanomateriais carbonáceos podem ser utilizados como adsorventes promissores na pré-concentração de íons após simples procedimentos de modificação de superfície, fazendo-se uso de reagentes modificadores de baixo custo. Grande parte dos materiais carbonáceos apresentam forças de Van der Waals e interações eletrostáticas entre suas camadas, favorecendo a formação de agregados hidrofóbicos de reduzida molhabilidade e baixa capacidade adsorptiva devido à sua desprezível dispersabilidade em meio aquoso. Assim, a modificação química da superfície destes materiais é de extrema importância para sua aplicação em estudos de SPE (OLANIPEKUN et al., 2014).

Uma revisão da literatura mostra uma extensa aplicação de nanomateriais carbonáceos modificados para determinação de analitos em níveis traço empregando SPE acoplada a várias técnicas de análise, como óxido de grafeno modificado com HNO_3 e determinação por FAAS (OLANIPEKUN et al., 2014), nanotubos de carbono modificados com ácido nítrico e determinações por ETAAS e FAAS (CRECENTE et al., 2014; BARBOSA et al., 2007), nanocompósito polimérico (MCNTs/PPPy) e determinação por FAAS (SAHMETLIOGLU et al., 2014), carvão ativado sem qualquer tratamento através da ICP-OES (FEIST; MIKULA, 2014), CB modificado com ácido sulfúrico para determinação de As usando a ICP-OES (BORAH et al., 2008), etc.

2.3.1 Materiais Carbonáceos

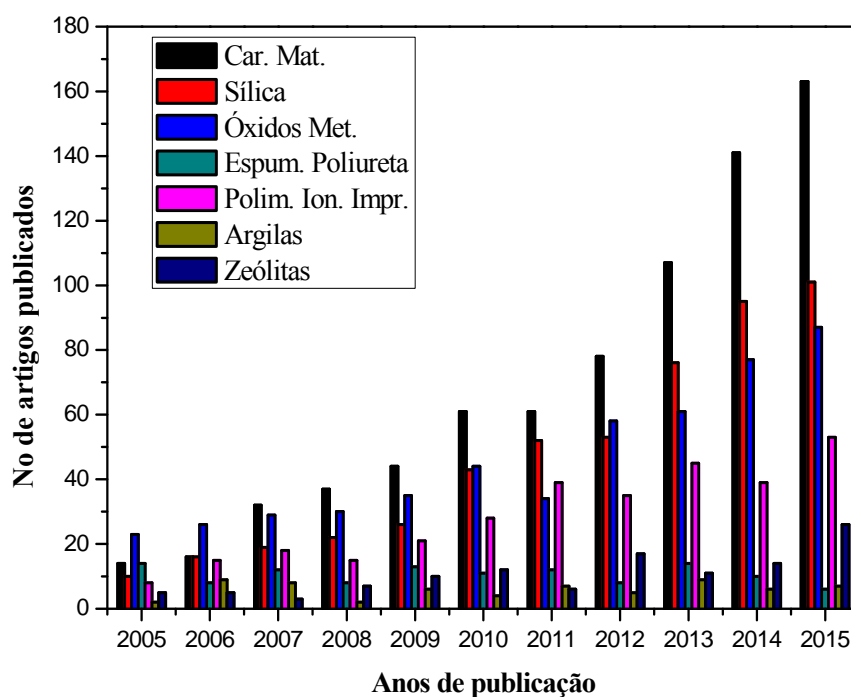
Recentemente, materiais nanocarbonáceos tem recebido grande atenção em vários campos de pesquisa científica incluindo a química analítica. Estes materiais encontram aplicação em reforço de borracha utilizada na fabricação de pneus para automóveis, produção de polímeros de fibra de carbono reforçados, tintas de impressora, tratamento de água, entre outras aplicações em diferentes áreas como medicina (produção de sensores para exames de sangue), construção civil (reforço de cimento), química analítica (como adsorventes), etc. Dentre eles, os nanotubos de carbono (NTCs) descobertos em 1991 por Iijima (ZHANG et al., 2013), apresentam diâmetros na fração de dezenas de nanômetros e comprimentos de vários micrômetros e tem sido os nanomateriais à base de carbono mais utilizados como adsorventes, com centenas de artigos de revisão disponíveis neste domínio. Sua estrutura, definida e uniforme, consiste de folhas de grafeno na forma de uma coroa cilíndrica semelhante ao fulereno e podem ser classificados em nanotubos de carbono de camadas simples e multicamadas (SWCNTs e MWCNTs). Suas áreas superficiais que variam de 150 à 1500 m² g⁻¹ e são quimicamente inertes o que favorece sua aplicação como adsorventes (REN et al., 2011). Além de sua elevada área superficial, os NTCs podem ser facilmente funcionalizados com diferentes moléculas orgânicas ou inorgânicas para proporcionar uma interação mais seletiva com os analitos.

Já o grafeno, considerado o bloco de construção básica de todas as formas de grafite incluindo os nanotubos de carbono, grafite e fulereno, possui uma única camada de átomos de carbono em estrutura de gaiola. Este material carbonáceo possui propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas extraordinárias, tais como elevada área superficial específica (estimada em 2630 m² g⁻¹) sugerindo elevada capacidade adsorptiva e boa condutibilidade térmica (LIU et al., 2011). As propriedades excepcionais do grafeno tornam dele um bom adsorvente em diferentes métodos de preparo de amostras.

As nanofibras de carbono (NFCs) são fibras de carbono sólidas com comprimento da ordem de poucos micrômetros e diâmetros inferiores a 100 nm. Estes materiais diferem dos nanotubos de carbono pela ausência de uma cavidade oca, e por possuírem diâmetros geralmente mais elevados. As NFCs são ainda mais atraentes, por possuírem área de superfície específica relativamente alta (1877 m² g⁻¹), elevada estabilidade química e distribuição uniforme de mesoporos (BUI et al., 2009). No entanto, devido as suas dimensões significativamente maiores que os demais nanocarbonáceos, as nanofibras de carbono podem ser modificadas/funcionalizadas facilmente (ZHANG et al., 2013).

Entretanto, dentre os nanomateriais carbonáceos, o carbon black, tem sido pouco explorado em propostas analíticas, mesmo em face de suas propriedades adsorptivas interessantes, boa condutividade elétrica e ao baixo custo, o que justifica uma investigação com maiores detalhes acerca de seu potencial no desenvolvimento de métodos analíticos de pré-concentração ou sensores eletroquímicos. Com base nisso e tendo em vista que os nanomateriais carbonáceos apresentam excelente desempenho em métodos de pré-concentração de contaminantes, sejam orgânicos e inorgânicos, um aumento significativo na aplicação destes como adsorventes promissores em estudos de SPE pode ser observado (Figura 4).

Figura 4 - Trabalhos publicados envolvendo diferentes adsorventes nos últimos 10 anos na determinação de vários analitos em estudos de extração em fase sólida.



Pesquisa realizada no banco de dados da Web of Science com as seguintes palavras-chave: X and solid phase extraction

Onde: X= carbon materials; silica adsorbents and solid phase extraction; ou, metals oxide; polyurethane foam; Ion-imprinted, clay material and zeolites and solid phase extraction.

Fonte: O autor.

2.3.2 Carbon Black

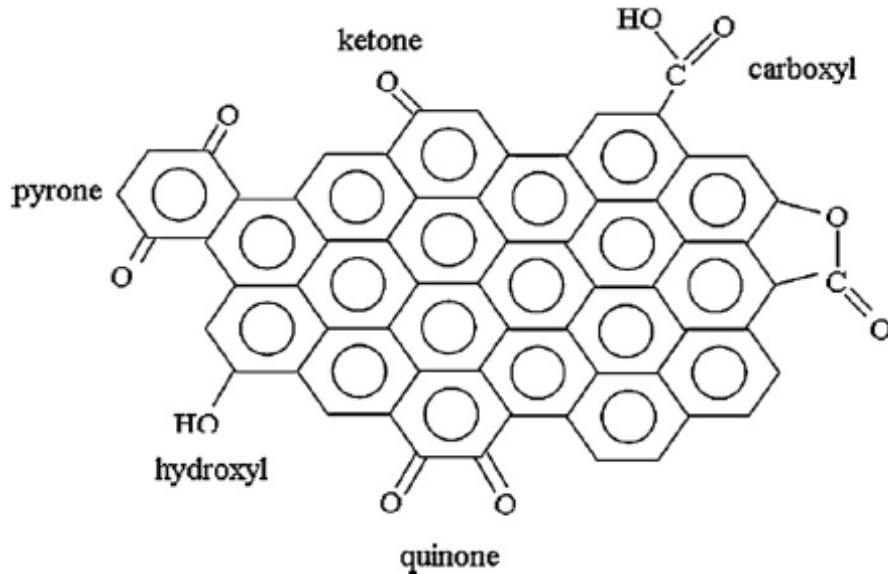
Carbon black (CB) é o nome genérico dado à uma família de pigmentos de carbono com partículas de pequeno tamanho e diâmetro médio de partículas primárias na escala nanométrica. O carbon black pode ser obtido a partir da combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos de alto teor aromático, como por exemplo petróleo bruto ou gás natural (SOARES et al., 2014; RAĐENović; MALINA, 2013). De acordo com o processo de produção, o CB pode ser classificado em três tipos, tais como, fornalha, termal e canal.

O CB de fornalha é produzido através da combustão parcial de hidrocarbonetos em fornos, e apresenta diâmetros que variam de 20-80 nm. Este material é o mais importante de todos CBs e sua superfície possui caráter neutro ou alcalino (YAUN et al., 2014; JIANG et al., 2012). Entretanto, o CB canal, pouco disponível no mercado é fabricado pela colisão de chamas de gás natural em canais de ferro, e suas partículas apresentam diâmetros que variam entre 9-30 nm, possuindo uma superfície mais ácida de todos os CBs. Já o CB do tipo termal é produzido pela decomposição de gás natural (YUAN et al., 2014), e suas partículas apresentam diâmetros que variam de 120-500 nm (JIANG et al., 2012). O CB acetilênico é um tipo especial de CB termal produzido pela decomposição exotérmica de acetileno (YUAN et al., 2014) e suas partículas primárias apresentam forma esférica ou esferoidal que coalescem em agregados, devido às forças de Van der Waals entre as finas partículas na superfície do CB. De maneira geral, de acordo com os diferentes processos de produção, os CBs apresentam agregados e partículas primárias de tamanhos e diâmetros que variam entre 50 - 500 nm e entre 10 - 70 nm respectivamente (ATIF et al., 2013).

O CB é material constituído de carbono elementar em cerca de 90-99% (ATIF et al., 2013) No entanto, após o processo de produção sua superfície apresenta grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio, tais como hidroxila (OH), carboxila (-COOH), formila (-COH), hidroximetila (-CH₂OH) e carbonila (CO), distribuídos por toda a matriz de CB, como ilustrado na **Figura 5**. Além disso, a matriz de CB pode apresentar pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre, dependendo da natureza do hidrocarboneto utilizado no processo de sua fabricação (RAĐENović; MALINA, 2013; JIANG et al., 2012). Cerca de 80% do mercado mundial de CB é consumido pela indústria automotiva, onde é aplicado como agente de reforço da borracha usada na produção de pneus para automóveis, outros usos destacam-se em tintas de impressão, tintas, plásticos e células elétricas secas. Sendo assim, a versatilidade do CB, faz com que possa ser utilizado como material adsorvente, catalisador,

material condutor e material adsorvente (RAĐENOVIC'; MALINA, 2013; ATIF et al., 2013; IJIMA et al., 2013).

Figura 5 - Estrutura da superfície química de CB.



Fonte: O autor.

2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARBON BLACK

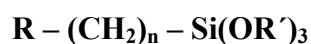
A aplicação de CB depende em grande parte do seu grau de dispersão, contudo, sua estrutura quase-grafítica, configurações complexas e dimensões coloidais resultam em pobre capacidade de dispersão em meios aquosos. Assim, por meio de processos de modificação de sua superfície, é possível melhorar a sua dispersão e estabilidade, bem como suas propriedades químicas e físicas, ampliando o seu campo de aplicação. Uma variedade de estratégias eficazes, incluindo a adsorção de surfactantes (LIN; SMITH; ALEXANDRIDIS, 2002; IJIMA et al., 2013), reação com organossilanos (PENG et al., 2015; SOMERA et al., 2012), com reagentes oxidantes (TARLEY et al., 2004; RAĐENOVIC'; MALINA, 2013), enxerto polimérico (JIANG et al., 2012) são realizadas para este fim.

A reatividade do CB é devida a presença de grupos funcionais distribuídos na sua superfície e de estruturas quinônicas e fenólicas, podendo a quantidade desses grupos ser eventualmente aumentada mediante processos de modificação de sua superfície (ATIF et al., 2013). De modo geral, a modificação da superfície de CB pode ser dividida em duas

categorias, tais como (1) modificação química e (2) modificação por adsorção física, encapsulando partículas de CB com surfactantes e polímeros durante a separação de fases na solução (DONG et al., 2011).

A modificação química pode ocorrer por oxidação e por funcionalização que promove a formação de grupos funcionais na superfície que estabelecem a ligação entre a matriz carbonácea e o analito desejado (AVILÉS et al., 2013). A oxidação química é provavelmente o método mais antigo e popular para modificar materiais carbonáceos, por meio de ligação covalente. É um processo de fácil introdução de uma variedade de grupos funcionais na superfície de materiais carbonáceos, o que permite a imobilização direta das espécies moleculares bem como de espaçadores. Os procedimentos de oxidação podem ser realizados em fase gasosa, utilizando oxigênio, ozônio, óxido nítrico e assim por diante, ou em fase líquida utilizando ácidos fortes como, HNO₃, H₂SO₄, HCl, mistura deles (HNO₃ e H₂SO₄), bases como NaOH e KOH, ácido fraco CH₃COOH ou então outros agentes oxidantes tais como H₂O₂, NaOCl ou KMnO₄. Este tipo de modificação ocorre comumente nos locais mais reativos de matriz de carbono, ou seja, nas bordas dos planos de grafite e nos defeitos intrínsecos da estrutura carbonácea (GASPAR et al., 2011). No entanto a oxidação pode ser utilizada como uma boa alternativa para remover impurezas na matriz carbonácea.

A oxidação química do CB permite que os grupos funcionais (grupos OH ou COOH) gerados na superfície do material adsorvente durante o processo da oxidação e/ou redução possam reagir facilmente com determinados reagentes modificadores, tais como os organossilanos. A funcionalização na superfície do CB com os reagentes modificadores permite elevar a capacidade adsorptiva e seletividade, dependendo do grupo funcional do reagente, em relação ao íon de interesse (LEE; RHEE; PARK, 2011). Os reagentes organossilanos geralmente utilizados são representados pela seguinte fórmula:



Onde: **R** é um grupo funcional orgânico; **OR'** é um grupo alcoxi hidrolisável e **n=0-3**. A escolha do grupo funcional **R** depende da matriz a ser usada, e os grupos alcóxi, podem ser trimetoxi (OCH₃)₃ ou trietoxi (OC₂H₅)₃, que facilmente são hidrolisáveis na forma de trisilanol (KATHI; RHEE; LEE, 2009). Reagentes organossilanos com dois grupos reativos, tem sido utilizados como espaçadores para imobilizar complexos de metais de transição sobre a superfície de nanomateriais de carbono (GASPAR et al., 2011). A oxidação de nanomateriais de carbono, seguida da silanização por organossilanos, foi principalmente reportada em trabalhos de reforço de compósitos de polímeros a fim de

umentar a adesão interfacial entre os nanomateriais de carbono e o analito. Os procedimentos aplicados consistiram no uso de um solvente polar e um organossilano tal como, aminopropiltrimetoxissilano (APTES), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-MPTS), metacriloxipropiltrimetoxissilano, trimetoxi (octadecil) silano ($C_{18}TMS$), entre outros. Deste modo, por seleção adequada de grupos silano, a compatibilidade e a interação do material de enchimento podem ser melhoradas. Por isso a silanização é considerada outro procedimento de funcionalização química amplamente utilizada.

Muitos autores têm relatado ampla aplicabilidade de materiais de carbono em escala nanométrica e outros materiais adsorventes enxertados com organossilanos, através do processo de oxidação seguida por silanização, pelo fato da aplicação destes materiais sem a adequada modificação superficial e funcionalização ser limitada. Peng e colaboradores (2015) estudaram a adsorção seletiva de espécies inorgânicas de cromo, arsênio e selênio numa mini-coluna recheada com MWCNTs modificados com 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxissilano (MWCTN-AAPTS) em valores baixos de pH. A inserção do reagente modificador mostrou ser eficiente na adsorção de As, Cr e Se uma vez que baixos limites de detecção 15,0; 38,0 e 16,0 ng L⁻¹, foram obtidos respectivamente. De maneira similar, a funcionalização de partículas magnéticas com reagentes contendo grupo mercapto mostrou ser eficiente na extração de íons Pb²⁺ em meio levemente ácido (pH 6,0). Como resultado, o método proposto pelos autores obteve baixo limite de detecção (0,29 µg L⁻¹) e quantificação (0,97 µg L⁻¹) e satisfatória faixa linear (1,0 – 20,0 µg L⁻¹) (WANG et al., 2015).

Ainda, a modificação de superfície de bentonita e posterior aplicação na determinação de íons Cd²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ e As³⁺ foi reportada por Guimarães, Ciminelli; Vasconcelos (2009). A modificação do adsorvente com o organossilano 3-mercaptopropiltrimetoxissilano procedeu-se após tratamento ácido da superfície de bentonita, através de interações covalentes entre os grupos inseridos pela oxidação e os grupos silanóis da intercamada da matriz adsorvente. A presença dos grupos SH na matriz adsorvente favoreceu as reações de complexação com os íons metálicos em estudo, resultando em maior capacidade adsortiva quando comparado à adsorção dos íons no material não funcionalizado.

Guerra et al. (2013) funcionalizaram bentonita usando como agente de silanização a mistura de 3-aminopropiltriethoxissilano (APS) e 3,2-aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AEAPS) para remoção de íons de Pb²⁺ a partir de meios aquosos. A capacidade adsortiva da bentonita mostrou ser fortemente dependente do pH, tempo de contato adsorvente/adsorvato e concentração inicial de íons Pb²⁺. A bentonita sem qualquer

tratamento teve uma capacidade máxima adsortiva (CMA) de 20,7 mg g⁻¹ enquanto a bentonita funcionalizada pelo silano apresentou CMA da ordem de 29,6 mg g⁻¹.

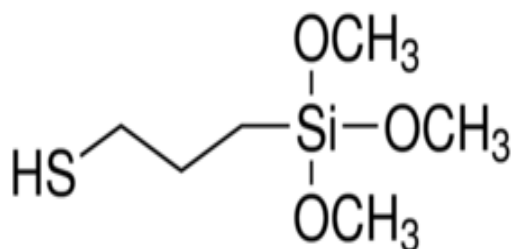
Trabalhos envolvendo o uso de CB em estudos de adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos ainda são incipientes, destacando-se as pesquisas de Borah et al. (2008), que modificaram a superfície de CB comercial empregando H₂SO₄ para remoção de As(V). O CB modificado por H₂SO₄ apresentou bom desempenho adsortivo de As(V), devido à presença de grupos funcionais sulfônicos ancorados sobre sua superfície após o tratamento ácido. Zhou et al. (2010) modificaram a superfície de CB comercial e aplicaram na remoção de íons de Cu²⁺ e Cd²⁺. Após a oxidação química com HNO₃ concentrado, o material resultante apresentou maior capacidade adsortiva frente aos íons Cu(II) e Cd(II) quando comparado ao CB *in natura*, provavelmente devido a presença de grupos hidroxila sobre a superfície modificada do CB. Ainda, a modificação química da superfície de CB comercial e posterior aplicação em estudos de adsorção de íons metálicos foi descrita por Rađenović e Malina (2013). No referido estudo, o material modificado apresentou elevada capacidade adsortiva em relação aos íons Ni²⁺ devido à presença de grupos carboxila inseridos na matriz adsorvente após tratamento ácido com CH₃COOH.

A funcionalização de materiais carbonáceos com diferentes reagentes modificadores contendo átomos doadores capazes de ligar-se às espécies metálicas em níveis traço, de forma seletiva e sensível, tem sido amplamente empregada. Os átomos doadores comumente presentes nos reagentes modificadores, destacam-se o nitrogênio (presentes em aminas, amidas, nitrilas, etc), oxigênio (presentes nos grupos carboxílicos, hidroxilas, fenol, éter, etc) e o enxofre (presentes em grupos tio, tiocarbamatos, e tio éteres). No entanto, a seletividade dos reagentes modificadores está intimamente ligada à natureza do grupo funcional.

Segundo a Teoria Ácido-Base de Pearson, os cátions inorgânicos podem ser divididos em 3 grupos: cátions duros, formados pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos, na qual interagem com os ligantes preferencialmente por interações eletrostáticas devido ao aumento da entropia de reação causada pela mudança na orientação das moléculas de água de hidratação; cátions intermédios ou conhecidos como cátions de fronteira, na qual possuem afinidade tanto para ligantes duros como para ligantes macios e cátions moles que tendem a formar ligação covalente com os ligantes macios. Com base nesta teoria, o emprego de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (3-MPTS) (**Figura 6**) como reagente modificador para funcionalização de materiais adsorventes carbonáceos, tem se mostrado promissor devido à

presença de enxofre, classificado como uma base mole de Pearson, e apresenta elevada afinidade por íons metálicos moles e de fronteira como é o caso do chumbo.

Figura 6 - Estrutura molecular do reagente modificador 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.



Fonte: O autor.

2.5 OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

A otimização de métodos analíticos usando análise multivariada no delineamento experimental tem atraído muita atenção nos últimos anos, em virtude de suas características desejáveis, como menor tempo de análise e menor consumo de reagentes e amostras, substituindo os onerosos procedimentos univariados. Para avaliar o desempenho analítico de sistemas de pré-concentração em linha, alguns fatores, como vazão de pré-concentração, pH da amostra, tipo e concentração de eluente, concentração do tampão, massa de adsorvente e volume de amostra podem ser otimizados por meio de análise multivariada lançando mão dos planejamentos fatoriais e matriz de Doehlert. Deste modo, a otimização dos fatores é de extrema importância não somente para compreensão do comportamento do sistema, mas também para obtenção das melhores condições experimentais, visando um procedimento analítico eficiente e reprodutível.

Na otimização multivariada é possível avaliar todas as combinações possíveis dos fatores, o que permite investigar o efeito de suas interações no sistema estudado. Para isso, planejamentos fatoriais completos ou fracionários com dois níveis são utilizados e os efeitos dos fatores podem ser avaliados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e representados graficamente por um diagrama de Pareto (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; NETO; SCRARMINIO; BRUNS, 2010). Dada à quantidade de variáveis escolhidas, um planejamento fatorial completo ou fracionário pode ser indicado para o estudo.

Os planejamentos fatoriais de dois níveis são planejamentos que resultam de equações de primeira ordem e são bastante empregados nos estudos preliminares da etapa

inicial da otimização, pois indicam uma tendência do efeito que os fatores e suas interações exercem sobre a resposta analítica. Os experimentos são realizados com base numa matriz de planejamento composta por uma combinação de fatores relevantes ao desenvolvimento do sistema em estudo. Os níveis superiores e inferiores são codificados em (+) e (-), respectivamente, e são combinados com os k fatores a serem estudados, resultando em um planejamento fatorial completo de 2^k experimentos. A partir dos resultados do planejamento, é possível conhecer a influência dos efeitos causados pelos fatores e efeitos das interações sobre a resposta analítica.

Entretanto, em sistemas no qual o número de variáveis é elevado, o planejamento fatorial fracionário é o mais indicado, uma vez que esse tipo de planejamento garante a obtenção de informações importantes a respeito do sistema, com menor número de ensaios. Dessa forma, o planejamento fatorial fracionário pode ser representado pela seguinte fórmula: (2^{k-b}) , na qual k é o número de variáveis, b o tamanho da amostra e 2 o número de níveis em estudo. Após o planejamento fatorial fracionário, uma matriz de Doehlert pode ser realizada, com o intuito de explorar as variáveis mais significativas, obtidas pelo planejamento, e os resultados são expressos através da superfície de resposta. Assim, através da superfície de resposta baseada na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado, obtém-se as condições ótimas para o sistema em estudo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo desenvolver um método analítico de pré-concentração para determinação de íons de Pb^{2+} , em diferentes matrizes amostrais, utilizando o CB funcionalizado com 3- MPTS como fase extratora em um sistema de injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica em chama.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Modificar a superfície de CB empregando o reagente modificador 3-MPTS;
- b) Caracterizar o material adsorvente (CB *in natura*, CB-oxidado e CB-funcionalizado) por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS); espectroscopia de Raman (IR), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios-X (XRD);
- c) Aplicar análise multivariada na otimização do método visando maximizar as respostas analíticas;
- d) Determinar as características analíticas do método de pré-concentração de íons Pb^{2+} (fator de pré-concentração, limite de detecção, limite de quantificação, faixa linear, precisão e exatidão);
- e) Avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido em amostras reais e avaliar a sua exatidão através de material certificado de referência.

4 EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Todas as medidas de íons Pb^{2+} foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama (Shimadzu AA-6601, Kyoto, Japão), equipado com uma lâmpada de catodo oco e lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de catodo oco foi operada a 8,0 mA, e o comprimento de onda selecionado foi de 217 nm. A chama foi composta por uma mistura de acetileno, operando em uma vazão de 2,0 L min^{-1} e ar numa vazão de 10,0 L min^{-1} . O sistema de pré-concentração em fluxo foi construído utilizando uma bomba peristáltica modelo ISMATEC (IPC-08, Suíça), equipada com tubos de Tygon para propulsionar as amostras e os reagentes. Nas etapas de pré-concentração e eluição foi utilizado um injetor de acrílico para suportar a coluna e acoplar o sistema ao FAAS. O pH das soluções foi determinado em um pHmetro digital Metrohm 827 (Herisau, Suíça).

A presença de grupos funcionais na matriz de CB antes e após as etapas de oxidação/funcionalização foi identificada por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR, operando no modo absorbância de 400–4000 cm^{-1} . A resolução de 4 cm^{-1} e 10 varreduras foram utilizadas para obtenção do espectro. As amostras sólidas (CBs) e líquidas (3- MPTS) foram colocadas em um cristal de ATR aplicando-se uma pressão e gerando os espectros FT-IR dos respectivos materiais. A caracterização morfológica do material adsorvente *in natura*, oxidado e funcionalizado foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta-200 (Philips-FEI) equipado com uma sonda de energia dispersiva (EDS), utilizada na identificação semi-quantitativa elementar.

Um forno micro-ondas Milestone SK-10 foi utilizado na decomposição das amostras de *Ginkgo Biloba* e de material certificado. A estabilidade térmica dos materiais em estudo foi realizada em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 4000 na faixa de temperatura de 30 – 800 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em atmosfera inerte de nitrogênio na vazão de 20 mL min^{-1} . As propriedades texturais foram avaliadas por um equipamento Quantachrome Nova 1200e, onde 214,0 mg de CB foram usados para estudos de adsorção/dessorção de nitrogênio durante 5 horas à 77 K. Os resultados obtidos pela isoterma de adsorção de nitrogênio foram interpretados segundo o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), enquanto que a área de superfície específica foi determinada segundo o método de

Brunauer-Emmett-Teller (BET). O espectro de Raman foi obtido através de um espectrômetro Advantage532® DeltaNu, operando em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} e equipado com uma câmara de USB focalizadora. A faixa espectral estende-se de 200 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} . As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na geometria Bragg-Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2 θ utilizado foi de 5 a 80 ° com passo angular de 0,05 °. O tempo de contagem por ponto foi de 1,0 s.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados em experimentos foram de grau analítico e todas as soluções preparadas com água purificada obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Para evitar contaminação, todas as vidrarias foram mantidas em uma solução de HNO_3 10% (v/v) durante 24 h e posteriormente lavadas com água deionizada. Soluções de trabalho de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} foram preparadas a partir de diluições adequadas de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} (Merck, Darmstadt, Germany). As soluções de tampão citrato e acetato foram preparadas a partir dos seus respectivos sais de sódio, enquanto o tampão Tris-HCl foi adquirido pela Sigma-Aldrich. O pH das soluções de trabalho foi ajustado com auxílio de soluções de ácido nítrico (FMaia), hidróxido de sódio e/ou hidróxido de amônio (Vetec, Brasil), todos na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras de *Ginkgo Bilobae* material certificado (MESS-3) foram digeridas usando HNO_3 65% (v/v), H_2O_2 30% (v/v), HCl 37% (v/v) e HF 40% (v/v), todos adquiridos pela Sigma-Aldrich, enquanto as soluções de íons de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , As^{3+} e Zn^{2+} , usadas no estudo de interferentes, foram preparadas a partir de seus respectivos sais, sem qualquer etapa de purificação ou do padrão NIST. Na etapa de oxidação do CB foi utilizado ácido nítrico (HNO_3) 65% (Sigma-Aldrich), enquanto que na etapa de funcionalização etanol (Panreac, 98%) e 3- MPTS foram utilizados e adquiridos pela Sigma-Aldrich. CB comercial, com tamanho de partículas variando de 20 a 70 nm, foi adquirido pela Cabot Brasil Indústria e Comércio LTDA.

4.3 PREPARO DE AMOSTRAS

Diferentes tipos de amostras de água foram utilizados para avaliar a aplicabilidade do método proposto. A água da torneira foi coletada no laboratório de pesquisa do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (Londrina-Brasil), enquanto água mineral e soro fisiológico foram adquiridos em supermercados e farmácias locais. A água do lago Igapó, localizado na cidade de Londrina-PR, foi coletada e imediatamente acidificada com HNO_3 até pH 2,0 e posteriormente filtrada por uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm antes de utilização. 500,0 mg da amostra de *Ginkgo Biloba* em pó, adquiridas em farmácia de produtos naturais, foram submetidas ao processo de digestão ácida auxiliada por um microondas, empregando 10,0 mL de HNO_3 (65%) e 4,0 mL H_2O_2 (30%) (BARBOSA et al., 2007).

Para o sedimento marinho certificado (MESS-3), 237,0 mg foram digeridos com 10,0 mL de água régia ($\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) e 1,0 mL de HF(TARLEY et al., 2006). Todas as misturas foram mantidas em repouso durante 24 horas e posteriormente submetidas ao processo de digestão utilizando radiação micro-ondas em 3 etapas: etapa 1 – aquecimento a 80 °C durante 5 minutos, etapa 2 – rampa de aquecimento de 80 - 120 °C durante 7 minutos e permanência da temperatura de 120 °C durante 5 minutos e etapa 3 – rampa de aquecimento de 120 – 210 °C em 15 minutos e tempo de permanência em 210 °C durante 15 minutos.

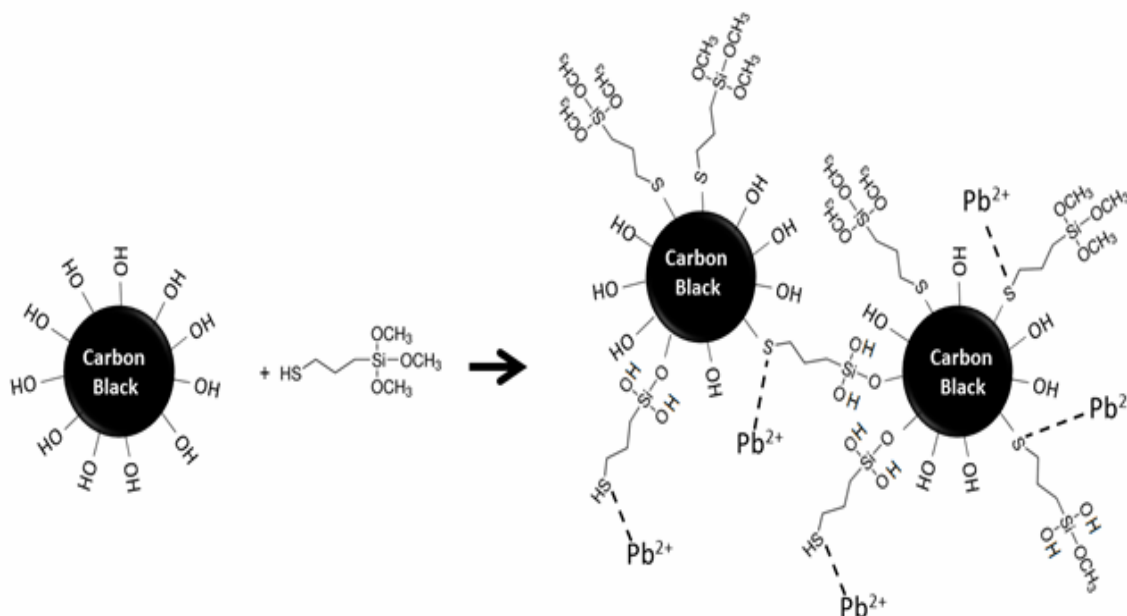
As amostras digeridas foram transferidas para béqueres e aquecidas em uma chapa de aquecimento até próximo à secura e resfriadas à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado ao resíduo uma solução do tampão acetato/acido acético pH, cujo volume foi aferido em balão volumétrico de 100,0 mL com água desionizada até concentração do tampão 0,036 mol L⁻¹. Adicionalmente, soluções de brancos analíticos foram preparados.

4.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A funcionalização do CB com 3- MPTS consistiu de um procedimento em duas etapas: primeiramente 2,0 g de CB *in natura* foram tratados com 50 mL de HNO_3 concentrado durante duas 2 horas sob refluxo a 120° C. Em seguida, o material obtido (CB-oxi) foi lavado e centrifugado com água deionizada até pH neutro para remover o excesso de ácido e seco em estufa a 100 °C (TARLEY et al., 2006; AQEL et al., 2012).Posteriormente, aproximadamente 1,5 g do CB-oxi foram dispersos em 200 mL de etanol e mantido em banho de ultrassom por 30 min. Após a dispersão do CB-oxi, 3,0 mL do reagente modificador 3-

MPTS foi adicionado à mistura e mantido sob refluxo por 3 horas a 65 °C. O material resultante (CB-3 MPTS) foi seco em estufa a 50 °C durante 12 horas (ATIF et al., 2013; CORAZZA et al., 2012). Na **Figura 7** está apresentado um esquema representativo das etapas e possíveis reações na modificação do CB inclusive da reação com íons Pb^{2+} :

Figura 7 - Esquema de funcionalização de CB com 3- MPTS e reação com íons Pb^{2+} .



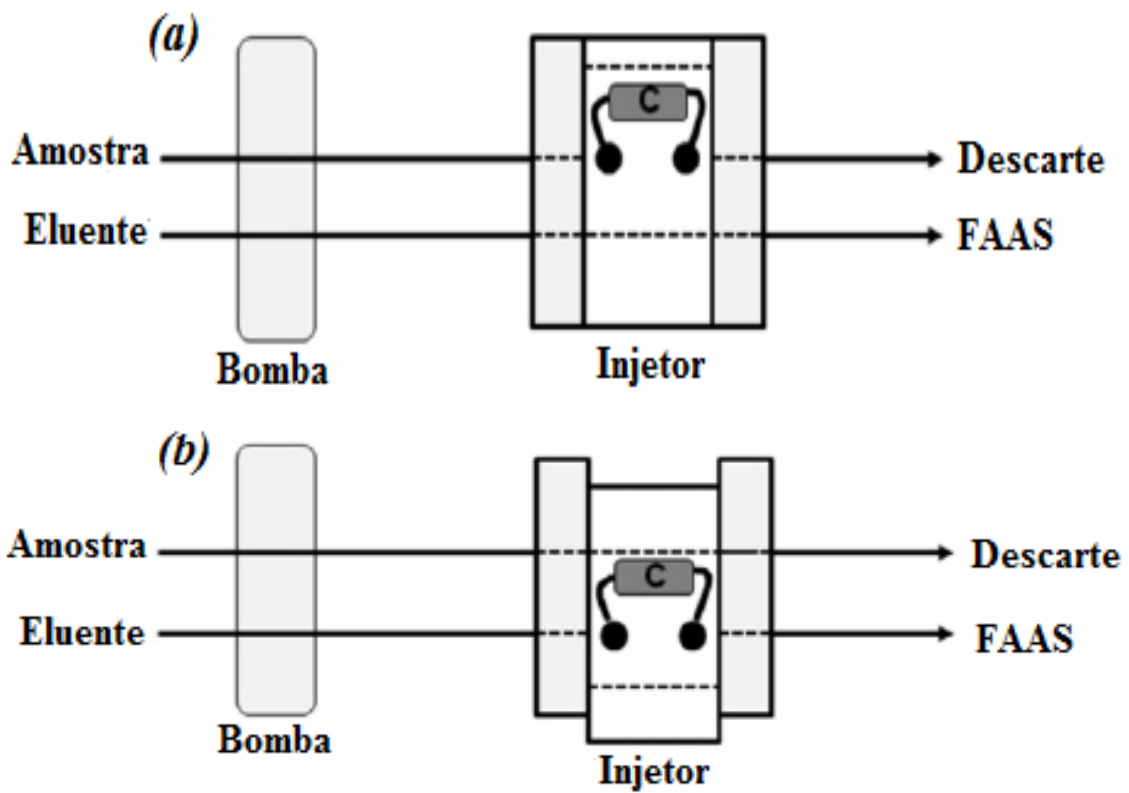
Fonte: O autor.

4.5 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA ACOPLADO AO FAAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}

O sistema de pré-concentração *on-line* acoplado ao FAAS para determinação de íons Pb^{2+} conforme ilustrado na **Figura 8**, baseou-se na percolação de 20,0 mL de uma solução de íons Pb^{2+} 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,76 e solução do tampão acetato 0,036 mol L^{-1}) através de uma mini-coluna contendo 100,0 mg de CB funcionalizado (CB-3 MPTS) a uma vazão de 4,0 mL min^{-1} . Após a etapa de pré-concentração, o injetor é comutado manualmente e os íons Pb^{2+} retidos na mini-coluna são dessorvidos utilizando uma solução de HNO_3 2,0 mol L^{-1} e diretamente medido no FAAS. A vazão de pré-concentração foi estabelecida através do uso de uma bomba peristáltica, enquanto a comutação entre a solução eluente e a solução contendo íons de Pb^{2+} percoladas pela mini-coluna em dado momento, foi realizada com o auxílio de um injetor manual. A mini-coluna (com 6,0 cm de comprimento e

0,90 cm de diâmetro) contendo o CB-3 MPTS foi preparada utilizando ponteiros de micropipetas, com capacidade de 1000,0 μL e com o formato cônico nas suas extremidades. Em cada extremidade da mini-coluna foram colocados tecidos de algodão para evitar qualquer perda de material durante as etapas de pré-concentração/eluição. A **Figura 9** exibe a foto do sistema injetor comutador contendo a mini-coluna de CB-3 MPTS. Foi usado um sistema de injeção em fluxo com linha única, por ser mais simples, não apresentando pontos de confluência no percurso analítico.

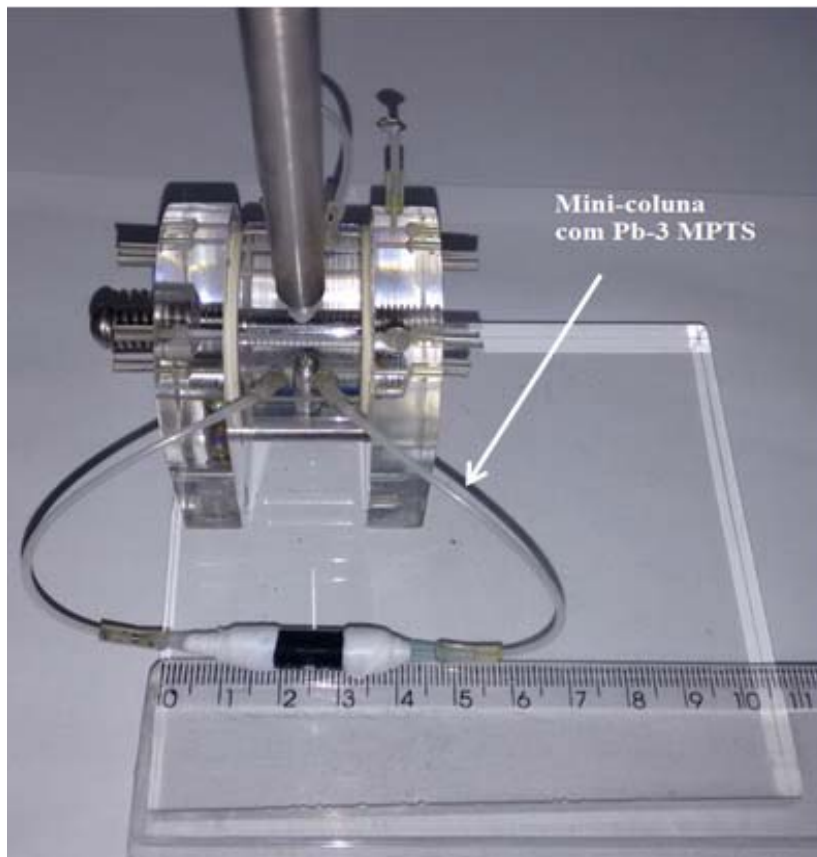
Figura 8 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para pré-concentração de íons Pb^{2+}



(a) – etapa de pré-concentração e (b) – etapa de eluição.

Fonte: Oliveira et al. (2011).

Figura 9 - Foto do injetor comutador contendo a mini-coluna recheada com CB-3 MPTS empregada no processo de pré-concentração de Pb^{2+}



Fonte: O autor.

Com o intuito de avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração apresentado na **Figura 9**, como adsorvente de Pb^{2+} , também foram construídas curvas analíticas empregando os materiais CB *in natura* e CB-oxi, o que permitiu avaliar o ganho em termos de sensibilidade quando se emprega o material CB-3 MPTS.

4.6 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}

Para avaliar a importância das variáveis que influenciaram no desempenho analítico do método de pré-concentração *on-line* de íons Pb^{2+} , um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi realizado e a significância de cada variável foi avaliada por meio de um diagrama de Pareto e análise de variância (ANOVA), com intervalo de confiança de 95%. As variáveis analisadas foram pH, concentração de tampão (CT), concentração de eluente (CE), vazão de pré-concentração (VPC) e massa de adsorvente(MA). Os estudos de otimização

foram realizados obedecendo dois níveis: o inferior (-) e o superior (+) bem como um ponto central.

Neste estudo, o planejamento fracionário permitiu avaliar o efeito de cada variável, bem como de suas interações, com menor número de experimentos, porém conferindo a mesma qualidade dos efeitos de cada variável considerada.

A **Tabela 1** apresenta as variáveis e níveis usados no planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}

Variável	Níveis		
	(-)	Ponto central (0)	(+)
pH	4,0 ^a	5,5 ^a	7,0 ^b
CT (mol L ⁻¹)	0,01	0,055	0,1
CE (mol L ⁻¹) ^c	1,0	1,5	2,0
VPC (mL min ⁻¹)	4,0	5,0	6,0
MA (mg)	50,0	75,0	100,0

Onde: ^aTampão acetato; ^bTris-HCl; ^cEluente: HNO₃

Fonte: O autor.

4.7 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA ADSORTIVA DE CB- 3 MPTS SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS

Uma curva de ruptura também denominada curva de exaustão foi construída sob condições dinâmicas do método desenvolvido para determinar a capacidade máxima de adsorção de íons Pb²⁺ retidos por grama de material adsorvente funcionalizado. Para isso, uma solução de íons de Pb²⁺ de concentração 3,0 mg L⁻¹ (pH 4,76 e 0,036 mol L⁻¹ de tampão acetato) foi preparada e posteriormente percolada sobre a mini-coluna contendo cerca de 100,0 mg de CB-3 MPTS. Entretanto, três curvas de exaustão foram construídas sob três diferentes vazões de pré-concentração, desde 2,0; 4,0 e 6,0 mL min⁻¹. As alíquotas coletadas foram de seguida determinadas no FAAS.

4.8 EFEITO DE ÍONS INTERFERENTES NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb^{2+}

Com o objetivo de avaliar o efeito de possíveis interferentes no sistema de pré-concentração *on-line* de íons de Pb^{2+} sobre o CB-3 MPTS, 20,0 mL de soluções binárias de íons Pb^{2+} com a concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas. Foram estudados íons de interferentes de Cd (II), Fe (III), As (III), Mg (II), Ba (II), Ni (II), Zn (II), Cu (II), Ba (II) e Ca (II), nas proporções de 1:1; 1:10; 1:50 e 1:100 (m/m). O limite tolerável de recuperação do sinal analítico na determinação de íons Pb^{2+} foi de $\pm 10\%$ em relação à resposta analítica obtida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE (CB *IN NATURA*, CB-OXI E CB-3 MPTS)

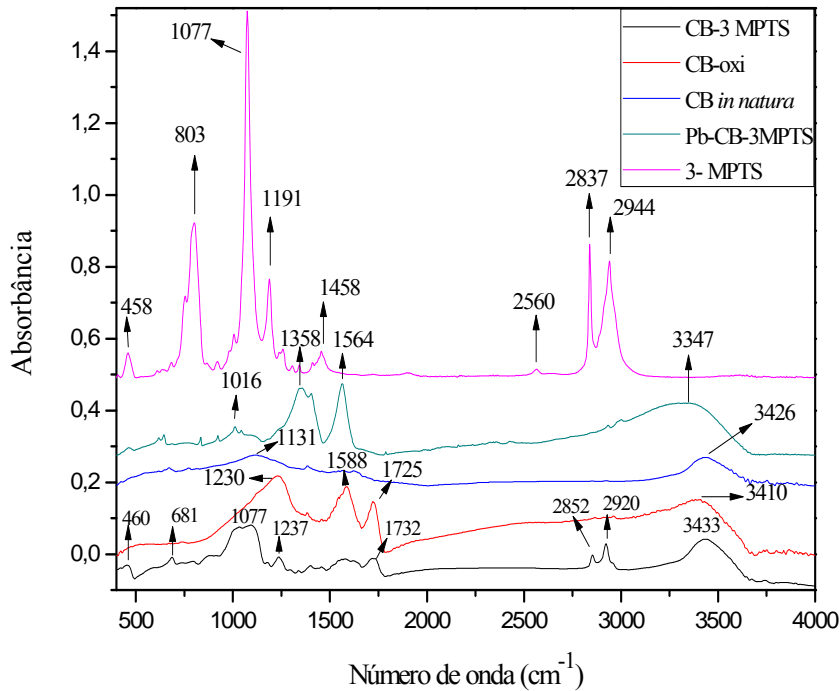
5.1.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A presença de grupos funcionais antes e após a modificação do CB foi confirmada por FT-IR, como é apresentada na **Figura 10**. As bandas de 460 cm^{-1} e de 681 cm^{-1} em CB-3 MPTS bem como bandas de adsorção de 458 cm^{-1} e 803 cm^{-1} para 3-MPTS são devidas aos estiramentos vibracionais da ligação Si-O (BAIKOUSI et al., 2012). As bandas de adsorção de 1016 cm^{-1} para Pb-CB-3MPTS, 1077 cm^{-1} para o CB-3 MPTS e 3-MPTS correspondem as vibrações da ligação Si-O-Si característico das reações de hidrólise do 3-MPTS (SOMERA et al., 2012; ATIF et al., 2013). Os picos em 1131 cm^{-1} para CB *in natura*, 1191 cm^{-1} para o 3-MPTS, 1237 cm^{-1} para CB-3 MPTS e 1230 para CB-oxi representam as vibrações da ligação C-O ou flexão de Si-OCH₃. A presença de picos nas bandas 1358 cm^{-1} Pb-CB-3 MPTS é devida a flexão dos grupos OH resultantes da deformação em COOH (KATHI; RHEE; LEE, 2009). Duas bandas em 1588 cm^{-1} para CB-oxi e 1564 cm^{-1} para Pb-CB-3 MPTS estão relacionadas água fisissorvida sobre o material adsorvente (ASHU-ARRAH; GLENNON; ALBERT, 2012). Vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos de CH₂ são observadas nas bandas de 2852 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} para CB-3 MPTS e 2837 cm^{-1} e 2944 cm^{-1} para o 3- MPTS (ATIF et al., 2013; CORAZZA et al., 2012; LEE; RHEE; PARK, 2011). Uma banda em 2560 cm^{-1} para 3- MPTS indica a presença do grupo SH (ATIF et al., 2013). Contudo, intensas bandas na região de 3433 cm^{-1} para CB-3 MPTS, 3410 cm^{-1} para o CB-oxi, 3426 cm^{-1} para o CB *in natura* e 3347 cm^{-1} para o Pb-CB-3 MPTS correspondem as vibrações do grupo OH proveniente de moléculas de água adsorvida sobre o material adsorvente (LEE; RHEE; PARK, 2011); (CORAZZA et al., 2012).

A fim de avaliar os possíveis sítios de interação dos íons Pb²⁺, foram registrados espectros de FT-IR com o CB-3MPTS saturado com íons Pb²⁺. Para tanto, o experimento de adsorção de Pb²⁺ no material foi realizado empregando uma solução $3,0\text{ mg L}^{-1}$ de íons Pb²⁺ (pH igual à 4,76 e CT igual à $0,036\text{ mol L}^{-1}$) que foi percolada em uma minicoluna contendo 100 mg de CB-3 MPTS a uma VPC de $4,0\text{ mL min}^{-1}$ durante 5 minutos e de seguida, foi novamente percolada em sentido oposto durante 5 min. O espectro de CB-3 MPTS saturado com Pb²⁺ mostra claramente a ausência do pico na banda de 1732 cm^{-1} que é

atribuído a presença do grupo funcional carboxila, indicando que a interação entre Pb^{2+} e matriz de CB-3 MPTS pode ser efetuada através deste grupo.

Figura 10 - Espectro FT-IR de CB *in natura*, oxidado (CB-oxi) e funcionalizado (CB-3 MPTS)



Fonte: O autor.

5.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise da área superficial e Espectroscopia de energia dispersiva

A morfologia do material adsorvente foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como pode ser observada a **Figura 11**, a morfologia para o CB *in natura* e o CB-oxi é muito similar, constituída de agregados esféricos ou esferoidais em escala manométrica (RAĐENOVIC; MALINA, 2013; SOARES et al., 2014; BORAH et al., 2008). Entretanto, um maior grau de agregação pode ser observado para o CB-3 MPTS, provavelmente devido à inserção dos grupos tiols provenientes do reagente modificador na superfície e nos poros mais internos do material, promovendo diminuição notável da área superficial e, conseqüentemente, diminuição do volume de poros, confirmado pelas propriedades texturais (AQEL et al., 2012; SALEH; AL-SAAD; GUPTA, 2014). Com base em estudos de adsorção física de nitrogênio sobre a superfície do material

adsorvente, volume e diâmetro de poros foram determinados pelo método multipontos BHJ (Barret-Joyner-Halenda), enquanto a área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e os dados destas análises podem ser observados na **Tabela 2**. O menor diâmetro médio dos poros da matriz carbonácea oxidada, em relação ao *CB in natura*, pode ser atribuído a presença de grupos hidrofílicos na superfície do material resultando em maior interação entre as partículas por meio de ligações de hidrogênio. Além disso, a inserção de moléculas grandes, como o 3- MPTS nos estreitos poros do CB-oxi proporcionou aumento considerável no diâmetro de poros (18,65 nm) do material funcionalizado (CB-3 MPTS) e maior grau de hidrofilicidade para o mesmo (SOMERA et al., 2012). A partir dos dados da análise textural observou-se redução de área superficial para os materiais oxidado e funcionalizado, respectivamente. O diâmetro do poro mostra nitidamente que ocorreu a formação de mesoporos, dado o diâmetro das partículas encontrarem-se no intervalo de 2,0 nm e 50,0 nm (SALEH; GUPTA, 2004).

Figura 11 - Imagens de MEV do material adsorvente.



(a) *CB in natura*, (b) *CB-oxi* e (c) *CB-3 MPTS* com ampliação de 50000 vezes.
Fonte: O autor.

Tabela 2 - Análise de área superficial, volume e diâmetro de poro dos materiais adsorventes.

Adsorvente	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
CB <i>in natura</i>	1573	2,751	6,99
CB oxidado	551,1	0,458	3,33
CB – 3 MPTS	8,33	0,039	18,65

Fonte: O autor.

A IUPAC classifica os poros de acordo com seus diâmetros, em três categorias: microporos, mesoporos e macroporos como podem ser observados na **Tabela 3**. Com base nessa classificação pode inferir-se que ao longo do processo de modificação de CB foi obtido material adsorvente mesoporoso, dado que o diâmetro de seus poros encontra-se na faixa de $2,0 < x < 50$ nm (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Ainda de acordo com IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção podem ser classificadas em seis tipos, tal como apresentado na **Figura 12**.

Tabela 3 - Classificação de poros segundo IUPAC.

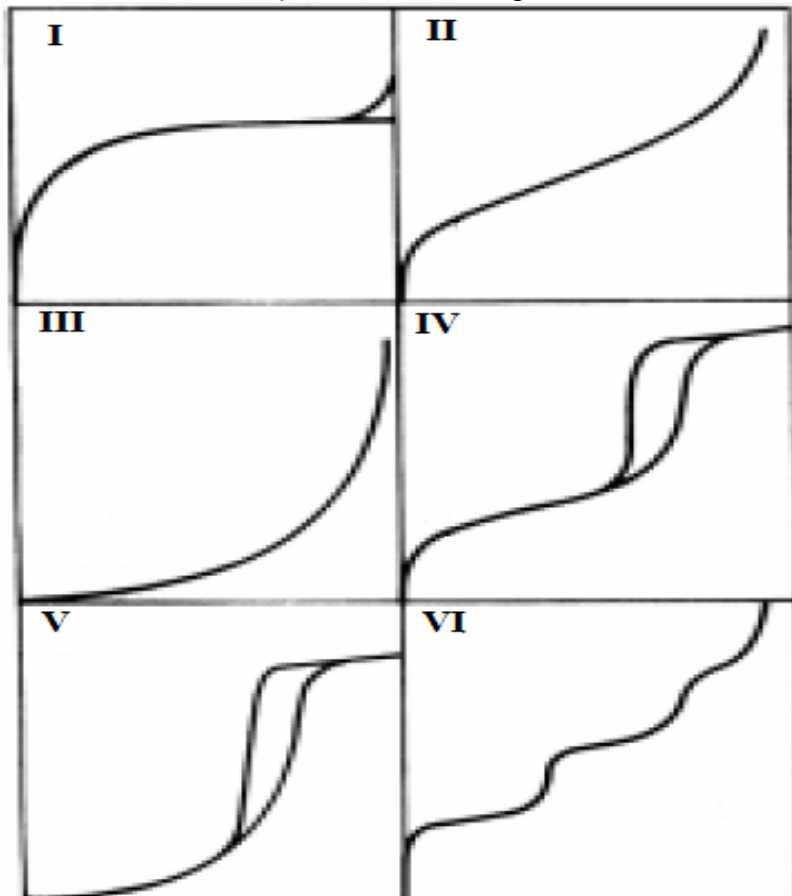
Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\theta < 2,0$
Mesoporo	$2,0 < \theta < 50,0$
Macroporo	$\theta > 50,0$

Fonte: O autor.

Além das características morfológicas corroborarem com as propriedades texturais dos materiais adsorventes, as mesmas podem ser compreendidas por meio da interpretação das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção podem fornecer informações sobre a área superficial e a estrutura porosa de um sólido, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material adsorvente. Isto é devido, ao fato de que as isotermas mostram a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Figura 12 - Isotermas de adsorção de N_2 sobre superfície de adsorvente P/P_0 vs V .

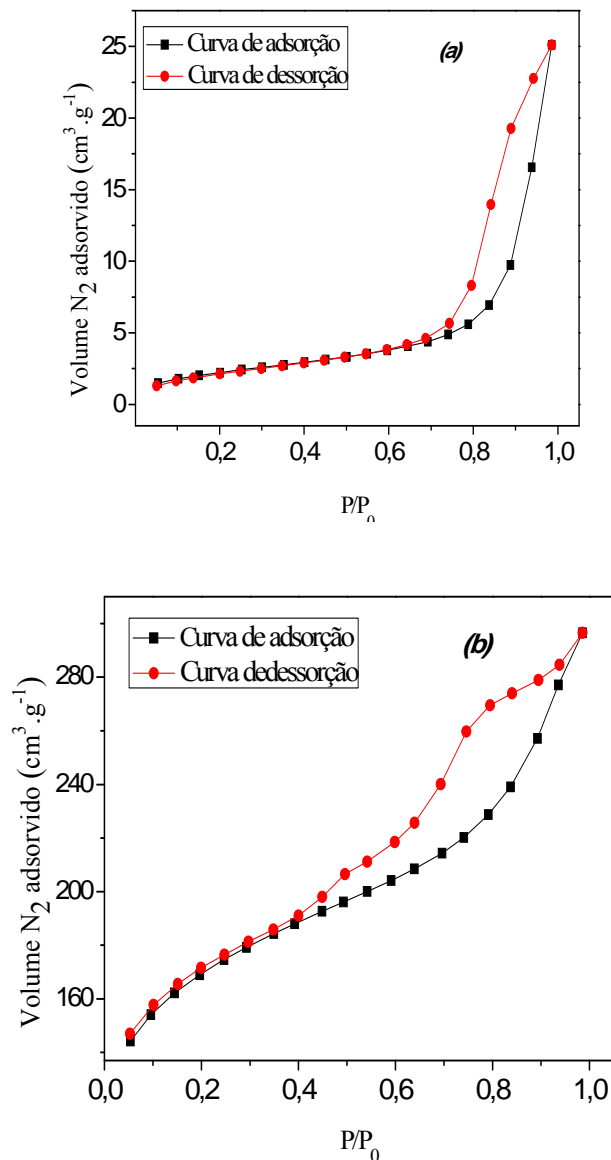


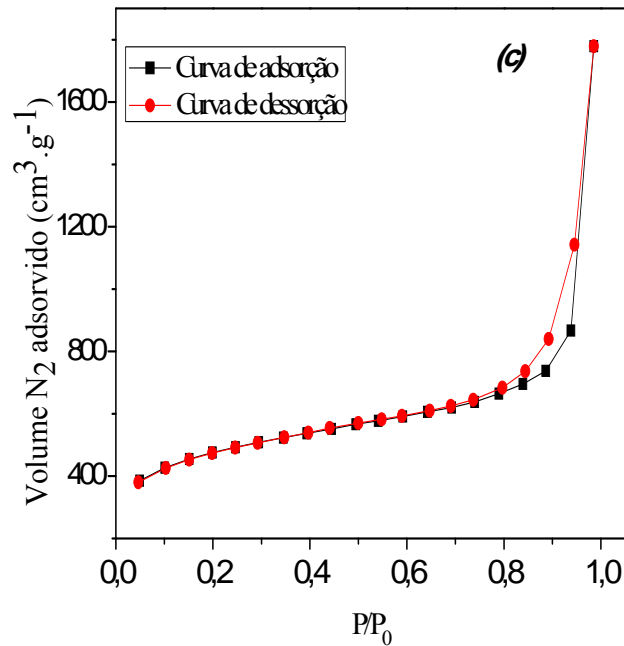
Fonte: O autor.

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas empregando a matriz carbonácea de CB, tal como documentam as **Figuras 13a, 13b e 13c**. Pode ser observado a partir da **Figura 13a**, que a quantidade de N_2 adsorvido é baixa mesmo em pressões relativas elevadas até 0,7; evidenciando a baixa porosidade do CB-3MPTS. Este tipo de isoterma pertence ao tipo IV, que indica a presença de mesoporos, gerando uma

histerese do tipo H3 na qual os poros apresentam formas de cunha, cones e/ou chapas paralelas. Para o CB-oxi (**Figura 13b**), o volume de N₂ adsorvido foi consideravelmente superior ao observado para o CB-3 MPTS, mesmo em baixas pressões relativas. Ainda, observa-se um comportamento quase linear para as isotermas de adsorção e dessorção, com característica de isoterma do tipo IV e histerese do tipo H2, com poros cilíndricos e com estrangulações. Este comportamento pode ser atribuído a diferenças significativas do diâmetro de poro na superfície do poro e no interior. Já para o CB *in natura* (**Figura 13c**), o fenômeno de histerese não foi observado uma vez que este fenômeno é mais pronunciado em adsorventes com baixo volume de poros (GUO; GAO, 2009; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Figura 13 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.



(a) CB-3 MTPS, (b) CB-oxidado, (c) CB *in natura*.

Fonte: O autor.

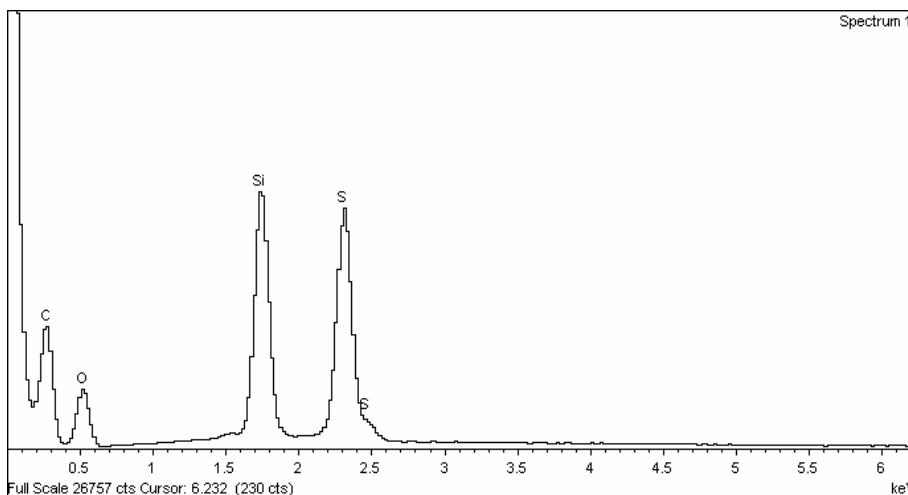
A eficiência da funcionalização da matriz carbonácea de CB também foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (**Figura 14**) e seus resultados expressos em mols do elemento. Como pode ser visto na **Tabela 4**, a presença dos constituintes do agente modificador (3-MPTS), e os valores obtidos para cada elemento constituinte do CB-3 MPTS foram iguais a 4,66; 1,85; 0,23 e 0,26 mols para C, O, Si e S, respectivamente, indicando a presença de moléculas do agente modificador (3- MPTS) ancoradas sobre a superfície do CB (ATIF et al., 2013; KATHI; RHEE; LEE, 2009; CORAZZA et al., 2012).

Tabela 4 - Dados referentes à percentagem molar dos constituintes do material adsorvente.

Elemento	% em massa (m/m)	%molar (mol)
Carbono	55,92	4,66
Oxigênio	29,57	1,85
Silício	7,26	0,26
Enxofre	7,25	0,23

Fonte: O autor.

Figura 14 - Espectro EDS de CB-3MPTS.



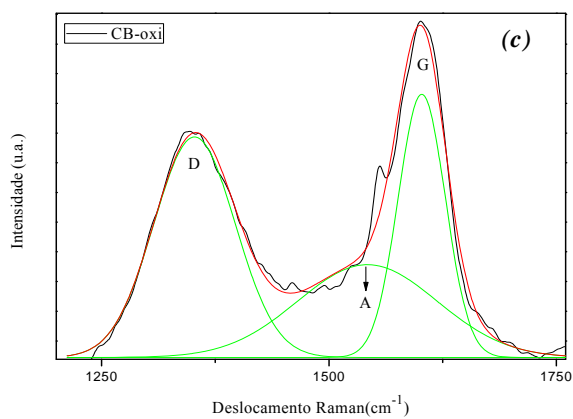
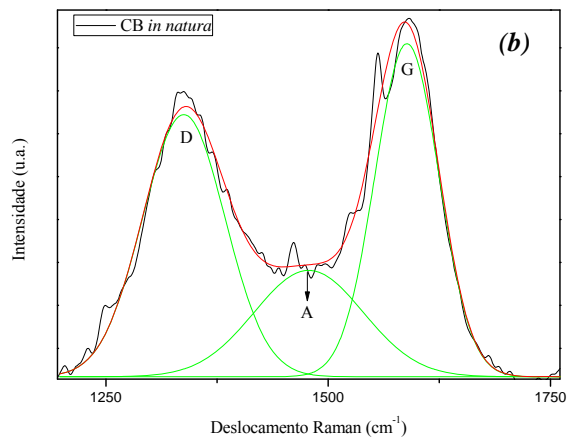
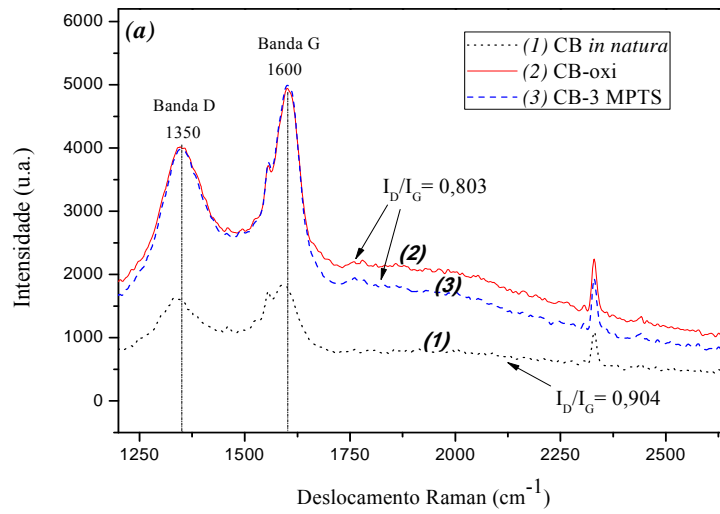
Fonte: O autor.

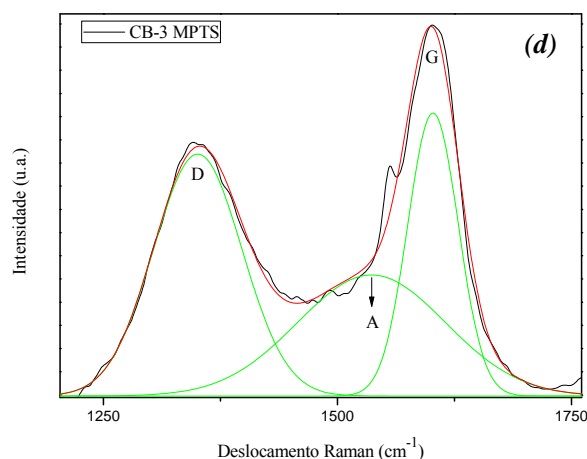
5.1.3 Caracterização por Espectroscopia de Raman e Análise Termogravimétrica.

A espectroscopia de Raman foi utilizada para caracterizar as mudanças ocorridas na estrutura carbonácea de CB antes e após a modificação química. Na **Figura 15**, a presença de dois intensos picos, conhecidos como banda G (grafite) próximo a 1600 cm^{-1} é resultante da presença de carbono hibridizado sp^2 e banda D (defeitos ou desordem) próximo a 1350 cm^{-1} , originada pela presença de carbonos hibridizados sp^3 (KAMEYA; HANAMURA, 2011). A razão entre a intensidade dessas bandas e a largura total a meia altura são parâmetros que exibem forte relação com a microestrutura desses materiais. Assim, como pode ser visto na **Figura 15 (a)**, a razão $I_{(D)}/I_{(G)}$ foi 0,904 e 0,803 para os materiais CB *in natura*, CB-oxi e CB-3-MPTS, respectivamente, indicando que a inserção de grupos hidrofílicos do oxidante, neste caso HNO_3 na matriz carbonácea, promove diminuição na desordem da estrutura grafítica (BAIKOUSI et al., 2012). Estes resultados também foram constatados por difração de raios-X.

Uma interpretação mais detalhada dos espectros Raman pode ser obtida por meio da deconvolução, tendo em vista que o espectro original possui um ombro junto à banda G. Os espectros Raman deconvoluidos são apresentados nas **Figuras 15 (b), (c) e (d)**, onde pode notar-se que além da banda D e G, uma banda menos intensa (banda A também denominada D3) é detectada, a qual é atribuída fração totalmente amorfa de carbono amorfo (JIN; LI; WU, 2015; KAMEYA; HANAMURA, 2011; UNGÁR et al., 2002).

Figura 15 - Espectro Raman de CB *in natura*, oxidado (CB-oxi) e funcionalizado (CB-3 MPTS).



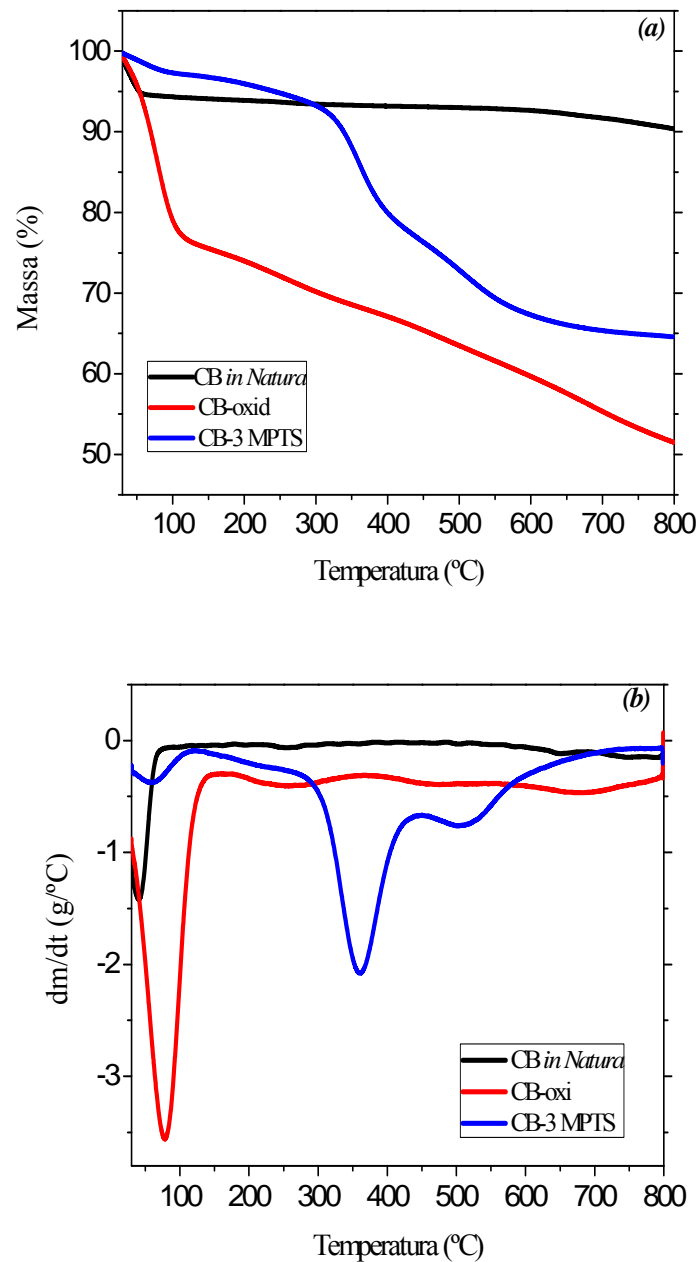


Fonte: O autor.

A análise termogravimétrica foi utilizada como técnica complementar à confirmação da presença de organossilanos na estrutura do CB após etapa de funcionalização química (**Figuras 16a e 16b**). Inicialmente, uma perda de massa de 2,32; 4,7 e 24,2 % foi observada para o CB-3- MPTS, CB *in natura* e CB-oxi, respectivamente, na qual é atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida. A maior perda de água observada para o CB-oxi pode estar relacionada, conforme já mencionado, a maior quantidade de grupos hidrofílicos tais como hidroxilas, carbonilas e carboxilas em sua superfície. O CB *in natura* é o material mais estável termicamente não apresentando perda de massa significativa na faixa de temperatura avaliada (30-800 °C).

Para o CB-3 MPTS, dois picos bem definidos podem observar-se na DTG em 360 °C e 514 °C, sendo atribuídos a decomposição das moléculas de 3- MPTS ligadas à matriz carbonácea e à perda de massa dos compostos inseridos na matriz após a etapa de oxidação, respectivamente (**Figura 16-b**). Ainda, com base na análise termogravimétrica, pode-se considerar que a maior estabilidade térmica e consequentemente menor perda de massa do CB-3 MPTS (35,07 %), quando comparado ao CB-oxidado (48 %), pode ser atribuído a presença de sílica no material modificado, confirmando a eficiência na etapa de funcionalização (CHONG et al., 2004; BAIKOUSI et al., 2012; ATIF et al., 2013).

Figura 16 - Termogramas dos materiais adsorventes: (a) Curvas TG e (b) Curvas DTG.



Fonte: O autor.

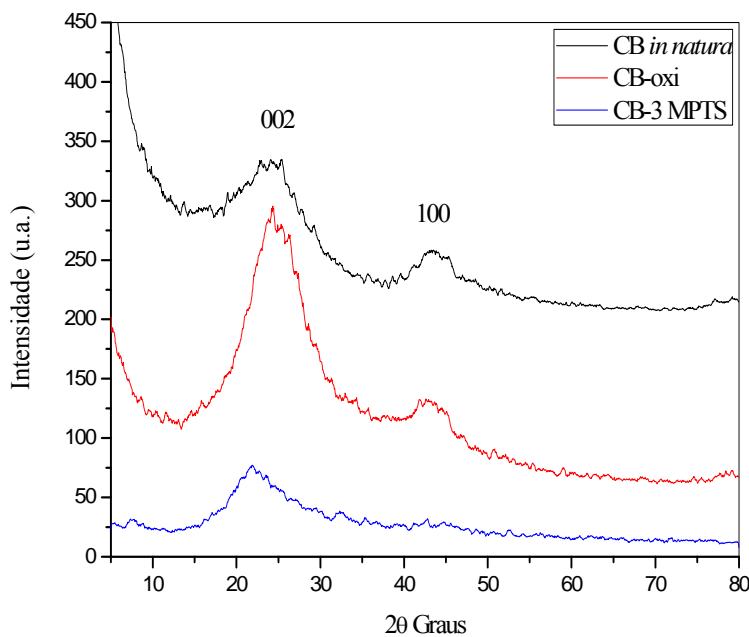
5.1.4 Análise por Difração de Raios X

A técnica de análise por difração de raios-X é usada para obter informações sobre estrutura cristalina de materiais, espaçamento interlamelar, deslocamento estrutural e impurezas bem como tamanhos de cristalitos grafíticos (AQEL, et al., 2012); (UNGÁR, et al., 2002). Como pode ser visto na **Figura 17**, picos de difração em $2\theta = 23,36^\circ$ e $43,29^\circ$ são designados por planos de CB 002 e 100 (VICENTINI et al., 2016). O plano 002 é atribuído à

estrutura gráfrica cristalina de carbono hexagonal (carbono gráfitico), no entanto devido ao alargamento do pico, pode-se inferir que o CB possui estados intermediários de carbono amorfo e cristalino (KLUG; ALEXANDER, 1974; WARREN, 1941), enquanto o plano 100 é atribuído à estrutura hexagonal de grafite (MOHAN; MONOJ, 2012).

Observa-se que após o processo de oxidação do CB a intensidade do pico em $23,36^\circ$ aumenta substancialmente, indicando que o ácido aumenta a estabilidade do CB levando a um estado de maior organização da rede gráfrica (YUAN et al., 2014). Em relação ao CB funcionalizado com 3-MPTS, constata-se descolamento do ângulo de difração de $23,36^\circ$ para $22,01^\circ$, indicando que houve espaçamento das camadas gráficas por conta de inserção do grupo funcional nas camadas, o que corrobora com os resultados de análise textural. Adicionalmente, observou-se que o pico em $43,29^\circ$ no CB modificado com 3-MPTS desaparece, revelando a alteração da ordem estrutural da folha hexagonal de grafite.

Figura 17 - Difratograma de Raios-X de CB *in natura*, CB-oxi e CB-3 MPTS.



Fonte: O autor.

5.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO *ON-LINE* ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA

Para definir as condições ótimas do método, as variáveis que influenciaram o sistema proposto de pré-concentração *on-line* de íons Pb^{2+} no material CB-3 MPTS foram avaliadas a partir de um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , com 16 experimentos e um ponto central, todos realizados em duplicata e de forma aleatória para evitar possíveis erros sistemáticos. Os níveis estudados para cada variável foram selecionados com base em trabalhos anteriores descritos na literatura (SOMERA et al 2012; BARBOSA et al., 2007), sendo os seguintes fatores estudados: pH, concentração da solução do tampão (CT), concentração do eluente (CE), vazão de pré-concentração (VPC) e massa de adsorvente (MA) (**Tabela 1**). A resposta analítica obtida dos experimentos foi à absorbância e pode ser verificada na **Tabela 5**. Para realização dos ensaios foi empregada uma solução de Pb^{2+} de $200,0 \mu g L^{-1}$.

Tabela 5 - Respostas analíticas (absorbâncias) obtidas do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}

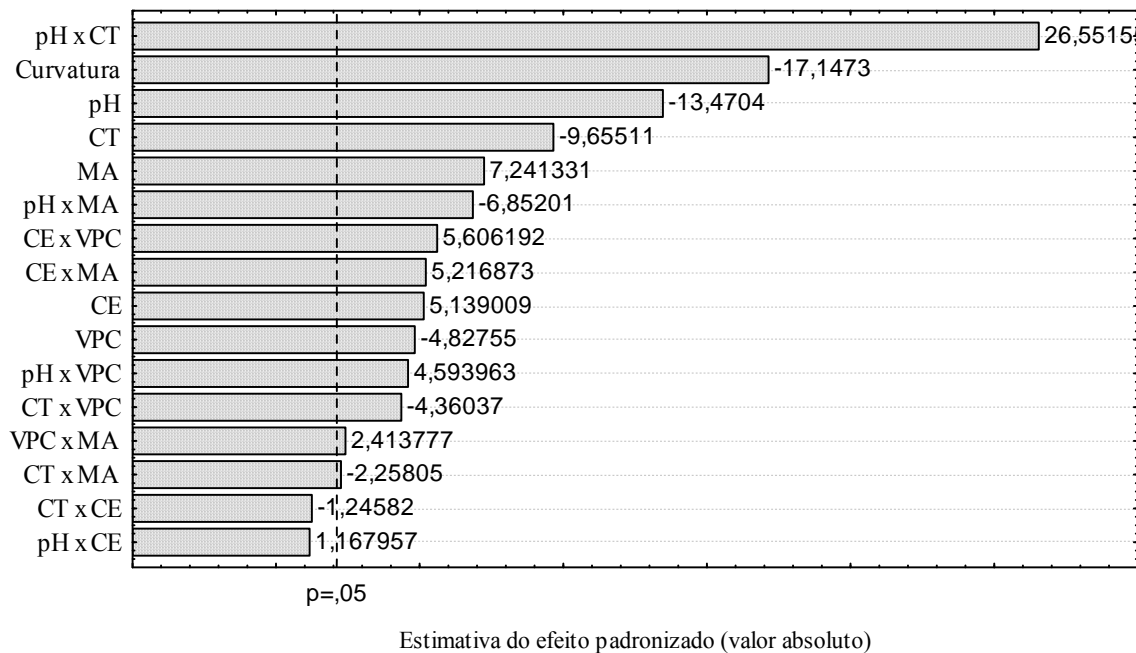
Ensaio	Variáveis					Média Absorbância	Variância
	pH	CT	CE	VPC	MA		
1	-	-	-	-	+	0,1545	$4,0 \times 10^{-5}$
2	+	-	-	-	-	0,078	$2,0 \times 10^{-6}$
3	-	+	-	-	-	0,095	$2,0 \times 10^{-6}$
4	+	+	-	-	+	0,127	$2,0 \times 10^{-6}$
5	-	-	+	-	-	0,1315	$5,0 \times 10^{-7}$
6	+	-	+	-	+	0,0815	$4,5 \times 10^{-6}$
7	-	+	+	-	+	0,1055	$6,05 \times 10^{-5}$
8	+	+	+	-	-	0,1085	$1,45 \times 10^{-4}$
9	-	-	-	+	-	0,1195	$4,5 \times 10^{-6}$
10	+	-	-	+	+	0,0715	$4,5 \times 10^{-6}$
11	-	+	-	+	+	0,0745	$9,8 \times 10^{-7}$
12	+	+	-	+	-	0,0975	$1,25 \times 10^{-5}$
13	-	-	+	+	+	0,167	$8,0 \times 10^{-6}$
14	+	-	+	+	-	0,0845	$3,54 \times 10^{-3}$
15	-	+	+	+	-	0,0595	$1,25 \times 10^{-5}$
16	+	+	+	+	+	0,116	$5,0 \times 10^{-5}$
17	0	0	0	0	0	0,0465	$2,12 \times 10^{-3}$

Onde: (-) nível inferior; (+) nível superior; CT-concentração do tampão; CE - concentração do eluente; VPC - vazão de pré-concentração; MA-massa de adsorvente; pH – potencial hidrogeniônico

Fonte: O autor.

Os dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foram analisados no software STATISTICA® e a significância de cada variável foi verificada por análise de variância (ANOVA) e representada pelo Diagrama de Pareto, num intervalo de confiança de 95%. A significância estatística de cada variável foi observada quando a barra de efeitos ultrapassa a linha vertical dos 95% de confiança (TARLEY et al., 2006).

Figura 18 - Diagrama de Pareto das variáveis principais e suas interações quando analisados pela absorvância (altura de pico).



Fonte: O autor.

Como pode ser constatado na **Figura 18**, todas as variáveis estudadas, bem como a maioria de suas interações foram estatisticamente significativas no intervalo de 95 % de confiança. O pH e a concentração do tampão foram os fatores mais importantes na adsorção de íons Pb^{2+} . Em relação ao pH, seu efeito negativo (-13,47) revela que a adsorção de íons Pb^{2+} na superfície ativa do CB-3 MPTS é favorecida em meio ácido, uma vez que em pH 4,0 a adsorção de íons Pb^{2+} é maior que a sua adsorção em pH 7. Este fato se deve, possivelmente, a formação de espécies como $Pb(OH)^+$ e $Pb(OH)_2$ em maiores valores de pH, tornando a interação entre íons Pb^{2+} com a superfície do material menos intensa. Além disso, a maior adsorção de íons Pb^{2+} em meio ácido (pH= 4) pode ser atribuída à interação de íons Pb^{2+} com átomos de enxofre provenientes do reagente modificador 3 MPTS (BORAH et al., 2008).

De maneira similar, elevada adsorção de íons Pb^{2+} foi observada quando experimentos foram realizados em nível inferior de CT ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) revelando, contudo um efeito de -9,66. Este fato pode ser atribuído à menor concentração eletrolítica do meio reacional, diminuindo a interação dos íons Pb^{2+} com íons acetato pelos sítios ativos na superfície do material.

A MA foi o terceiro fator mais importante para o sistema de pré-concentração, com efeito positivo igual a 7,24. Assim, uma massa de 100,0 mg de CB-3 MPTS na mini-coluna promove um aumento de sinal analítico, devido à maior quantidade de sítios ativos na superfície, favorecendo a adsorção de chumbo (CORAZZA et al., 2012). A CE também foi significativa em seu maior nível. Contudo, HNO_3 a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhido como eluente para todos os experimentos a fim de prevenir possíveis efeitos de memória durante os vários ciclos de pré-concentração/eluição. Um efeito -4,83 em relação à VPC contribuiu para ganho expressivo de sinal analítico, quando experimentos foram realizados no domínio experimental de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, demonstrando que maiores vazões causam diminuição do sinal analítico devido a cinética lenta de adsorção de íons chumbo sobre o material. Assim, fatores como massa de adsorvente, concentração de eluente e vazão de pré-concentração foram fixadas a partir da análise do Diagrama de Pareto, enquanto os fatores pH e CT foram posteriormente otimizados por uma matriz de Doehlert e os resultados expressos em uma superfície de resposta (**Figura 20**) (BARROSNETO; SCRARMINIO; BRUNS, 2010).

A otimização pela matriz de Doehlert para duas variáveis é representada por um hexágono regular, com sete ensaios tal como ilustrado na **Figura 19**. Os níveis estudados para cada uma dessas variáveis, bem como o valor médio das absorbâncias obtido em cada ensaio, estão apresentados na **Tabela 6**.

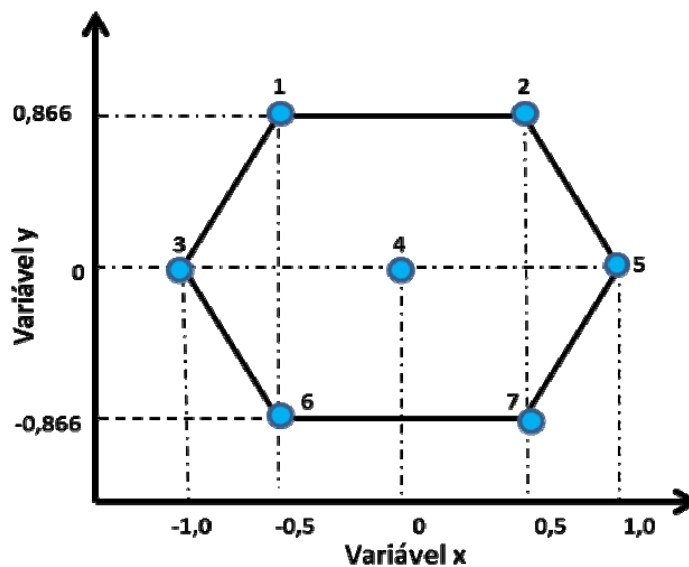
Tabela 6 - Optimização empregando a Matriz de Doehlert.

Ensaio	Variáveis		Absorbâncias			Média	Valor previsto
	pH	CT	1 ^a	2 ^a	3 ^a		
1	0 (4,5)	0 (0,0405)	0,1945	0,2031	0,2345	0,2107	0,2101
2	1 (6,5)	0 (0,0405)	0,1238	0,1489	0,1405	0,1377	0,1510
3	0,5 (5,5)	0,866 (0,081)	0,2432	0,2418	0,2385	0,2411	0,2259
4	-1 (2,5)	0 (0,0405)	0,0962	0,0933	0,0840	0,0911	0,0763
5	-0,5 (3,5)	-0,866 (0,001)	0,1827	0,1937	0,1927	0,1897	0,2039
6	0,5 (5,5)	-0,866 (0,001)	0,1156	0,1313	0,1350	0,1273	0,1168
7	-0,5 (3,5)	0,866 (0,081)	0,0408	0,0405	0,0435	0,0416	0,0556

Os números entre parênteses representam os níveis reais das variáveis enquanto os números que os precedem representam os níveis codificados da Matriz de Doehlert

Fonte: O autor.

Figura 19 - Distribuição de pontos experimentais segundo a Matriz de Doehlert.



Fonte: O autor.

Os dados experimentais obtidos pela Matriz de Doehlert foram processados no *office STATISTICA* e com base na modelação destes foi obtida a seguinte equação:

$$\text{Abs} = -0,0926 (\pm 0,1090) + 0,1691 (\pm 0,0449)\text{pH} - 0,0241(\pm 0,0048)\text{pH}^2 - 5,7251(\pm 1,4217)\text{CT} - 22,8741(\pm 9,0114)\text{CT}^2 + 1,6414(\pm 0,2631)\text{pH} \times \text{CT} \mathbf{Eq. (1)}$$

De acordo com a análise de variância (ANOVA) (**Tabela 7**) nota-se que o quociente entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro ($MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{erro puro}}$) estimado em 2,860 é menor que o valor tabelado para teste F ($F_{1,2}$) (18,51). Este resultado comprovou que, o modelo quadrático obtido a partir da matriz de Doehlert, não apresentou falta de ajuste. O elevado coeficiente de determinação (R^2) obtido (0,9407) revela que houve melhor ajuste do modelo quadrático, também pode ser constatada pela similaridade dos valores preditos pelo modelo com aqueles obtidos experimentalmente (**Tabela 6**).

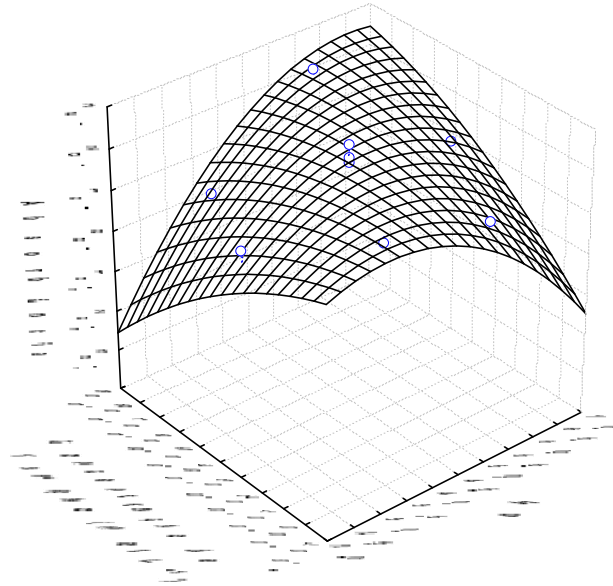
Tabela 7 - ANOVA obtida para o modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Falta de ajuste	Nível de probabilidade
pH	0,004674	1	0,004674	10,54424	0,083177
pH ²	0,011128	1	0,011128	25,10247	0,037604
CT	0,000294	1	0,000294	0,66345	0,500905
CT ²	0,002856	1	0,002856	6,44313	0,126432
pH x CT	0,017245	1	0,017245	38,89968	0,024757
Falta de ajuste	0,001268	1	0,001268	2,86010	0,232872
Erro puro	0,000887	2	0,000443		
Total SQ	0,036343	8			

Fonte: O autor.

Deste modo foi possível obter a superfície de resposta e com base nela definir as condições ótimas de pré-concentração de íons Pb^{2+} através do sistema de injeção em fluxo acoplado a FAAS; sendo os valores ótimos para pH, CT, CE, VPC e MA iguais a de 4,76; 0,036 mol L⁻¹, 2,0 mol L⁻¹, 4,0 mL min⁻¹ e 100 mg, respectivamente.

Figura 20 - Superfície de resposta obtida a partir da matriz de Doehlert.



Fonte: O autor.

5.3 ESTUDOS DE ÍONS INTERFERENTES NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO *ON-LINE* DE ÍONS Pb^{2+} EM CB-3 MPTS

Para avaliar o efeito da presença de íons interferentes na pré-concentração de íons Pb^{2+} sobre CB-3 MPTS, 20,0 mL de uma solução binária, contendo íons Pb^{2+} na concentração de $200,0 \mu g L^{-1}$ e íons interferentes em diferentes proporções foram submetidas ao procedimento de pré-concentração, sob as condições otimizadas. As proporções analito:interferente de 1:1, 1:10, 1:50 e 1:100 (m/m) foram estudadas para os íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e As^{3+} , enquanto proporções iguais a 1:1, 1:10 e 1:50 (m/m) foram estudadas para os íons Fe^{3+} . Os macronutrientes como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ba^{2+} foram estudados nas proporções 1:50 e 1:100 (m/m), uma vez que maiores concentrações desses cátions são frequentemente encontradas em amostras ambientais.

Como pode ser observado na **Tabela 8**, para maioria dos íons estudados não foi observada interferência, possivelmente devido aos fatores como maior eletronegatividade do Pb em relação os demais metais, atração eletrostática, e capacidade de adsorção do CB-3 MPTS segundo a Teoria ácido-base de Pearson (Ralph G. Pearson, 1963), frente aos íons estudados. Para íons como Ba^{2+} e Mg^{2+} , maiores proporções estudadas (1:100), apresentou

interferência no sistema de pré-concentração de íons Pb^{2+} devido à afinidade destes íons por átomos de oxigênio, presentes na chama, favorecendo a formação de óxidos e alterando fortemente o equilíbrio termodinâmico desses íons após a atomização (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Para íons Fe^{3+} estudados na proporção de 1:50, uma notável diminuição do sinal analítico pode ser observado possivelmente devido a elevada concentração destes íons conferindo maior competitividade entre estes e íons de Pb^{2+} pelos sítios ativos de CB-3 MPTS (TARLEY et al., 2006). Em ambas situações, a população de átomos no estado fundamental na chama, varia devido a ocorrência de uma reação química. O limite de tolerância para cada íon interferente estudado foi determinado quando foram observadas diferenças de $\pm 10\%$.

Tabela 8 - Efeito dos íons interferentes na pré-concentração *on-line* de uma solução de $200,0 \mu g L^{-1}$ de íons Pb^{2+}

Interferentes	Proporção (m/m)			
	1:1	1:10	1:50	1:100
	% Recuperação			
Zn²⁺	99,5	101,6	108,1	109,1
Ni²⁺	103,2	104,4	104,5	93,0
Cd²⁺	103,7	101,7	94,5	91,2
As³⁺	107,9	90,8	100,7	97,3
Cu²⁺	97,9	107,7	104,2	90,6
Ca²⁺	-	-	96,2	107,0
Ba²⁺	-	-	108,8	127,5
Mg²⁺	-	-	109,8	127,0
Fe³⁺	99,4	101,4	61,8	-

Fonte: O autor.

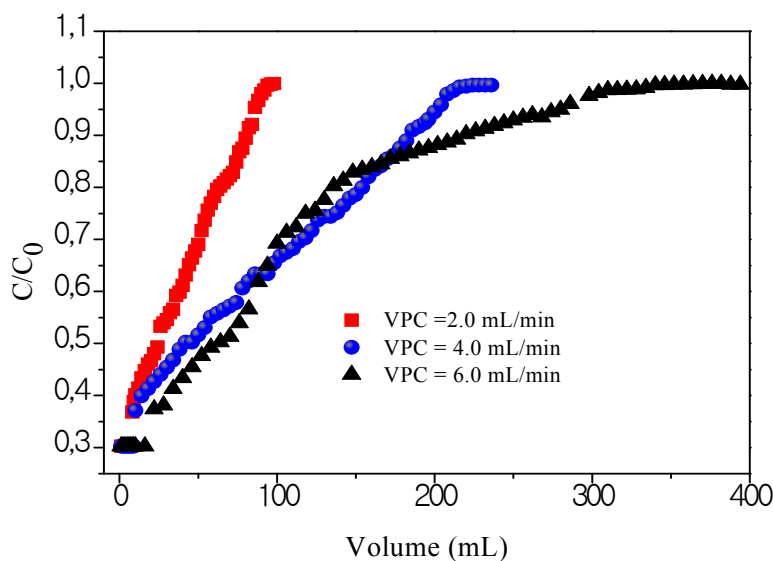
5.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DINÂMICA DE CB-3 MPTS

Para avaliar a capacidade máxima adsortiva (CMA) do material adsorvente (CB-3 MPTS) contido na mini-coluna, para retenção de íons Pb^{2+} , uma curva de exaustão foi realizada, sob condições dinâmicas e otimizadas do método. Adicionalmente a curva realizada na vazão otimizada ($4,0 \text{ mL min}^{-1}$), outras duas curvas de exaustão nas mesmas condições foram realizadas somente alterando a vazão de pré-concentração para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ respectivamente. Alíquotas de 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mL da solução de íons Pb^{2+} à $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram recolhidas depois que a solução contendo íons Pb^{2+} foi percolada pela mini-coluna empacotada com 100 mg de CB-3 MPTS até a saturação da mesma (CORAZZA et al., 2012).

Na **Figura 21** observa-se que a mini-coluna apresentou volumes de ruptura ($C/C_0 > 0$) iguais a 8,0; 10,0 e 22,0 mL para as seguintes vazões de pré-concentração estudadas: 2,0; 4,0 e 6,0 mL min^{-1} , respectivamente, enquanto que os volumes de saturação ($C/C_0 \cong 1$) alcançados foram de 98, 240 e 376 mL, nas vazões anteriormente mencionadas. Adsorção quantitativa de Pb para volumes de ruptura nas VPCs de 2,0 mL min^{-1} , 4,0 mL min^{-1} e 6,0 mL min^{-1} foi de 0,24 mg g^{-1} ; 0,30 mg g^{-1} e 0,66 mg g^{-1} respectivamente, enquanto que as capacidades máximas adsortivas foram 0,96 mg g^{-1} , 2,06 mg g^{-1} e 2,30 mg g^{-1} nas respectivas vazões.

Os diferentes valores de volumes de ruptura refletem as diferentes vazões de pré-concentração, dado que, quanto maior a vazão de pré-concentração, maior o volume de ruptura, que provavelmente é devido ao baixo tempo de contato da solução de Pb^{2+} com o CB-3 MPTS presente na mini-coluna. Os menores volumes de ruptura para menores VPCs podem ser atribuídos a maior taxa de retenção dos íons Pb^{2+} sobre o CB-3 MPTS, uma vez que, menor VPC implica maior tempo de contato entre os íons Pb^{2+} e a matriz adsorvente, enquanto que, maiores valores de VPCs propiciam baixo tempo contato entre as espécies metálicas de Pb^{2+} sobre o CB-3 MPTS resultando em maiores volumes de ruptura. Por outro lado, apesar do baixo tempo de contato, o volume de ruptura para vazão de pré-concentração de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi o mais alto (22,0 mL), o que explica a elevada adsorção quantitativa (0,66 mg g^{-1}). Ainda, o novo adsorvente mostrou ter maior capacidade máxima adsortiva (2,06 mg g^{-1}) quando comparado à nanotubos de carbono funcionalizados com 3- MPTS (0,48 mg g^{-1}) (SOMERA et al., 2012).

Figura 21 - Curvas de ruptura do CB-3MPTS usando vazões de 2,0; 4,0 e 6,0 mL min⁻¹.



Fonte: O autor.

5.5 PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO *ON-LINE* DE Pb²⁺

Para avaliar as características analíticas do método de pré-concentração de íons de Pb²⁺ empregando carbon black quimicamente modificado por 3-MPTSe determinação por FAAS, uma curva analítica foi construída percolando 20,0 mL da solução de íons Pb²⁺ com concentração de 4,48 – 220,0 µg L⁻¹, obtendo um coeficiente de determinação de 0,9999 e equação 2 (**Figura 22**). Paralelamente a esta, uma curva analítica foi igualmente construída sem o procedimento de pré-concentração empregando concentrações de Pb²⁺ de 1000,0 – 5000,0 µg L⁻¹ resultando em equação 3 com coeficiente de determinação de 0,9996 (**Figura 23**). Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram definidos de acordo com a IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983), como três e dez vezes o desvio padrão (*Std*) de dez leituras do branco sobre o coeficiente angular (*b*) da equação de curva analítica obtida por procedimento de pré-concentração “ $LD = \frac{3 * Std}{b}$; e $LQ = \frac{10 * Std}{b}$ ”. Os valores obtidos para LD e LQ foram 1,35 µg L⁻¹ e 4,48 µg L⁻¹ respectivamente. O fator de pré-concentração (FPC) foi determinado como a razão entre os coeficientes angulares das curvas obtidas utilizando o procedimento de pré-concentração de íons Pb²⁺ e sem procedimento de pré-concentração, seu valor foi igual a 28.

$$\text{Abs} = 0,0049 + 0,00111[\text{Pb}^{2+}] \dots \text{Eq. (2)}$$

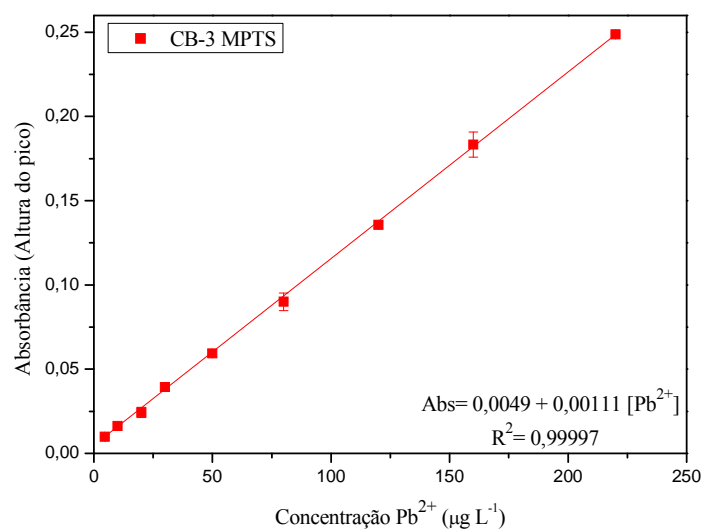
$$\text{Abs} = 0,0016 + 0,00004[\text{Pb}^{2+}] \dots \text{Eq. (3)}$$

$$\text{FPC} = \frac{b_p}{b_s} \dots \text{Eq. (4)}$$

De onde: Eq (2) – curva obtida pelo procedimento de pré-concentração de CB-3 MPTS; Eq. (3) – curva obtida sem pré-concentração; b_p = coeficiente angular obtido da curva com procedimento de pré-concentração; b_s = coeficiente angular obtido da curva sem procedimento de pré-concentração.

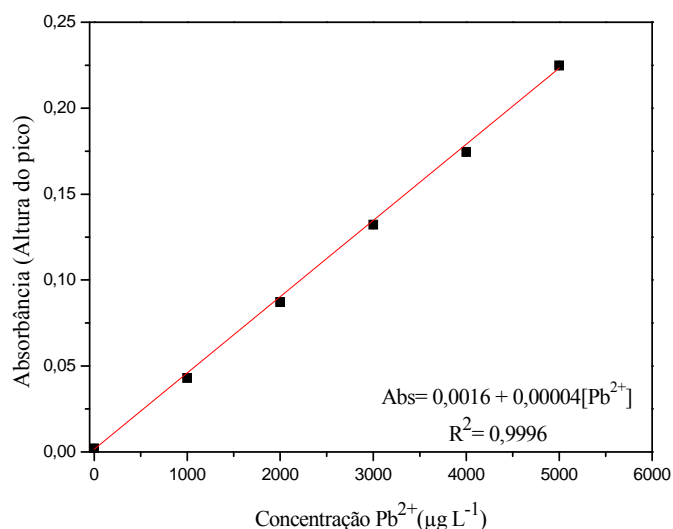
Demais figuras de mérito comumente investigadas, como eficiência de concentração (EC), índice de consumo (IC) e frequência analítica (FA), foram determinados para corroborar com a avaliação da eficiência da funcionalização da matriz de CB. A eficiência de concentração é determinada dividindo o fator de pré-concentração pelo tempo gasto (5 minutos) durante a etapa de pré-concentração, e foi igual a $5,6 \text{ min}^{-1}$, enquanto o índice de consumo, definido como o volume mínimo necessário para que uma unidade do fator de pré-concentração seja atingido, foi igual a $0,714 \text{ mL}$. A frequência de amostragem foi igual a 12 amostras por hora. A precisão intradia (repetitividade) do método de pré-concentração foi determinada a partir do desvio padrão relativo para 10 medidas de soluções de íons Pb^{2+} nas concentrações de $10,0$ e $160,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; assim valores iguais à $3,0$ e $2,28\%$ (RSD) foram obtidos para concentrações respectivas.

Figura 22 - Curva analítica obtida pelo procedimento de pré-concentração de CB- 3 MPTS.



Fonte: O autor.

Figura 23 - Curva analítica obtida sem procedimento de pré-concentração.



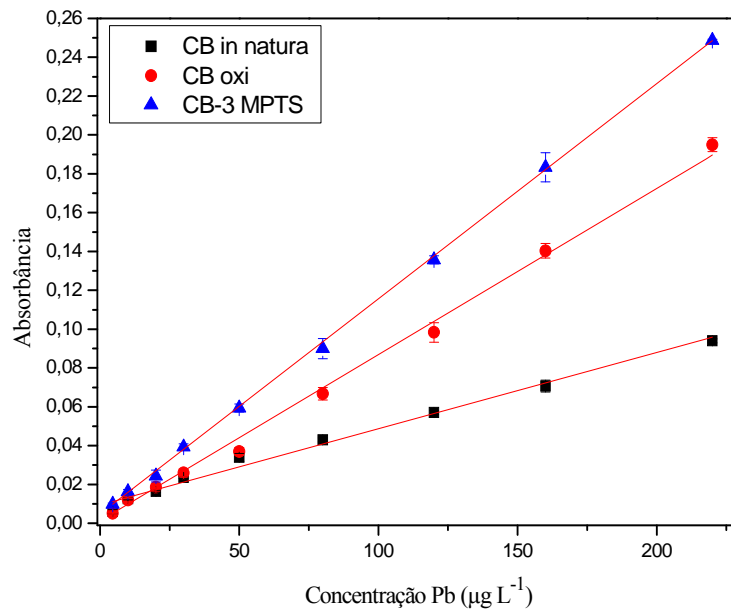
Fonte: O autor.

Além disso, o aumento na eficiência de pré-concentração de íons Pb^{2+} , promovido pela funcionalização do carbon black, foi confirmado pela razão entre as inclinações obtidas a partir de uma curva de analítica utilizando CB-3 MPTS, CB-oxi e CB *in natura* como apresentado na **Figura 24**. As inclinações das curvas analíticas empregando estes materiais comprovam maior ganho de sensibilidade na utilização do CB-3 MPTS como fase extratora quando comparado aos materiais CB *in natura* e CB-oxi. Assim, um aumento de 1,30 vezes na sensibilidade do método foi obtido quando utilizado CB-3 MPTS como adsorvente em relação ao CB-oxi. Conseqüentemente menor fator de pré-concentração (21) e maiores limites de detecção ($1,75 \mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação ($5,86 \mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidos quando empregado CB-oxi como adsorvente na pré-concentração de íons Pb^{2+} . A partir desses resultados, pode afirmar-se que o aumento na retenção de íons Pb^{2+} no CB-3 MPTS é decorrente à maior quantidade de grupos funcionais na superfície do CB após as etapas de oxidação e funcionalização, aumentando assim o número de sítios disponíveis na superfície de carbon black para interagir com íons Pb^{2+} .

O desempenho analítico do método proposto neste estudo, utilizando CB modificado como fase sólida na retenção de íons Pb^{2+} e FAAS como técnica de determinação, foi comparado a outros métodos previamente publicados utilizando outros materiais adsorventes na retenção de íons Pb^{2+} (**Tabela 9**). O baixo consumo de amostra, aliado à extensa faixa linear e conseqüentemente ao baixo limite de detecção, foram considerados destaque do método proposto em relação aos métodos reunidos na **Tabela 9**. A mini-coluna

de CB-3 MPTS pode ser reutilizada durante aproximadamente 300 ciclos de pré-concentração/eluição, envolvendo desde as etapas de otimização até a aplicação do método sem qualquer perda de sua capacidade adsorptiva, mesmo que empregada em ambientes ácidos e em diferentes amostras naturais.

Figura 24 - Curvas analíticas comparando os materiais CB *in natura*, CB-oxi e CB- 3 MPTS



Fonte: O autor.

Tabela 9 - Comparação do método proposto para pré-concentração de íons de Pb^{2+} com outros previamente publicados usando a determinação por FAAS.

Adsorvente	Modificador	FPC	Faixa linear ($\mu g L^{-1}$)	VP (mL)	FA (h^{-1})	LD ($\mu g L^{-1}$)	Aplicação	Ref.
MWCNT	HNO ₃	44,2	8,6 – 775	20,0	15,0	2,6	Água, soro fisiológico, água do mar sintética, alho e <i>Ginkgo Biloba</i>	(Barbosa et al, 2007)
MWCNT	3-MPTMS	31,5	5,0 – 13,0	20,0	15,0	1,71	Amostras de água e material certificado de referência (PACS-2)	(Somera et al, 2012)
MWCNT	Polipirrol	200,0	2,5 – 175	50,0	ND	1,1	Água residual, e material certificado de referencia (SPS-WW2)	(Sahmetliogluet al, 2014)
MWCNT	Ditiocarbamato pirrolidina de amônio	80,0	ND	400,0	6,0	0,6	Amostras de água e MCR	(Tuzen; Saygi; Soyлак,2008)
Espuma de poliuretano	p-cresol, 2-(2-benzotiazolilazo)	26,0	1,0-500	180,0	48,0	1,0	Amostras de vinho	(Lemos; De la Guardia; Ferreira,2002)
Casca de arroz	NaOH	46,0	0,0 – 2000,0	24,0	15,0	14,1	Água do lago, vinho, MCR(rim de porco e folhas de faia)	(Tarley et al, 2004)
Casca de Ovo	HNO ₃ , (NH ₄) ₃ PO ₄ e NH ₄ OH	250,0	17,06 – 400	ND	2,0	5,12	Amostras biológicas e de alimentos	(Mortada et al, 2015)
MWCNT	Complexona o-cresolftaleina	40,0	ND	400,0	ND	3,52	Amostras ambientais de água	(Duran; Tuzen; Soyлак, 2009)
Silica	3,6-ditio-1,8 etanodiol +TEOS	28,0	5,0-20.000,0	52,8	2,5	1,0	Leite	(Da Silva et al, 2015)
XAD-4	8-hidroxiquinolina-2-carboxaldeído	24,1	20,0 – 80,0	10,0	5,4	2,92	Amostras ambientais de água MCR (QCS-19, NIES 10c, NBS 1567a)	(Karadas; Kara, 2013)
CB	3-MPTMS	28,0	4,48 – 220	20,0	12,0	1,35	Amostras de água, soro fisiológico <i>Ginkgo Biloba</i> e MESS-3	Este trabalho

FPC – fator de pré-concentração; VP – volume pré-concentrado; LD – limite de detecção; FA – frequência analítica; MCR – material certificado de referência; MWCNT – nanotubos de carbono em multicamadas; 3 – MPTMS – 3 - mercaptopropiltrimetoxisilano; ND – Não disponível.

Fonte: O autor.

5.6 APLICAÇÃO DO MÉTODO

A aplicabilidade do método em amostras ambientais e naturais foi investigada por meio da análise de diferentes tipos de amostras de água (água mineral, água da torneira, do lago), soro fisiológico e erva medicinal (*Ginkgo Biloba*), seguido por adição de quantidades conhecidas de íons Pb^{2+} em cada uma das amostras. Os valores de recuperação obtidos para todas as amostras variaram entre 91 – 108% obedecendo ao limite de tolerância de erro de $\pm 10\%$, confirmando desse modo a aplicabilidade do método em amostras reais sem qualquer efeito de matriz (**Tabela 10**). A exatidão do método foi avaliada através da análise de material certificado de referência (MESS-3, sedimento marinho) e o resultado obtido ($19,91 \pm 1,00 \text{ mg Kg}^{-1}$) foi estatisticamente igual a concentração de Pb^{2+} no material certificado ($21,1 \pm 0,70 \text{ mg Kg}^{-1}$) no intervalo de confiança de 95%, avaliado pelo *teste-t de Student* ($n=3$) (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) (**Tabela 11**).

Tabela 10 - Aplicação analítica do método proposto em amostras de água, soro fisiológico e erva medicinal.

Amostra	[Pb^{2+}] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Água da torneira	0	ND	-
	8,00	$7,80 \pm 0,81$	98
Água mineral	0	ND	-
	8,00	$7,50 \pm 0,17$	94
Soro Fisiológico	0	ND	-
	8,00	$8,74 \pm 0,05$	108
Água Lago Igapó	0	ND	-
	8,0	$8,46 \pm 0,00$	106
<i>Ginkgo Biloba</i> ^b	0,0	$0,80 \pm 0,07$	-
	0,80	$1,45 \pm 0,23$	91

ND= abaixo do limite de detecção; ^aResultados expressos como valor médio de \pm desvio padrão com base em três leituras ($n = 3$); ^b Unidades em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Fonte: O autor.

Tabela 11 - Resultado analítico para determinação de Pb^{2+} em material certificado de referência, usando sistema de pré-concentração *on-line*

Amostra	Valor certificado	Valor determinado pelo método analítico ^a
MESS-3 (sedimento marinho) mg Kg^{-1}	$21,10 \pm 0,70$	$19,91 \pm 1,00$

^aResultado expresso como valor médio \pm desvio padrão com base em três repetições; intervalo de confiança de 95% (teste *t* de Student). O valor de *testet*, com $\nu=3$ num intervalo de confiança de 95%= 3,182

Fonte: O autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, um novo método de extração em fase sólida para pré-concentração *on-line* de íons de Pb^{2+} usando matriz carbonácea de carbon black funcionalizado por 3-MPTS foi desenvolvido. Após a etapa de modificação, o material resultante foi caracterizado por técnicas como: FT-IR, TG, MEV, EDS, espectroscopia de Raman, análise superficial pelo método de BET e XRD. Com base nos estudos de caracterização e nos estudos que descrevem o desempenho analítico do método proposto, o material apresenta potencial satisfatório para pré-concentração de íons Pb^{2+} , podendo ser aplicado em amostras de água (matriz simples) e amostra de matrizes mais complexas como erva medicinal (*Ginkgo Biloba*), soro fisiológico e material certificado de referência (MESS – sedimento marinho) sem qualquer efeito de matriz e íons interferentes. Além da extensa aplicabilidade do método proposto para determinação de Pb^{2+} em níveis traços em amostras naturais, a funcionalização do carbon black com organossilano (3- MPTS) garantiu maior capacidade adsortiva de íons Pb^{2+} , quando comparado ao carbon black *in natura* e ao carbon black somente oxidado, uma vez que maior fator de pré-concentração (28) e menores limites de detecção ($1,35 \mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação ($4,48 \mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidos quando CB-3 MPTS foi utilizado como fase extratora. Ressaltar que com base em estudos da capacidade máxima adsortiva baseados em curvas de exaustão, limites de detecção e quantificação podem ser melhorados significativamente mediante aumento de volume de amostras, sem perdas de eficiência de adsorção. Por fim, o emprego CB modificado, figura-se como uma estratégia promissora para obtenção de novos métodos separação e pré-concentração de metais em sistemas em fluxo com satisfatório desempenho analítico e menor custo em relação ao emprego de outras fontes de materiais carbonáceos, tais como nanotubos de carbono e grafeno.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, J. et al. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* by zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 149, p. 249-262, 2009.
- AQEL, A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v. 5, p. 1-23, 2012.
- ASHU-ARRAH, B. A.; GLENNON, J. D.; ALBERT, K. Synthesis and characterisation of bonded mercaptopropyl silica intermediate stationary phases prepared using multifunctional alkoxyxilanes in supercritical carbon dioxide as a reaction solvente. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1222, p. 38-45, 2012.
- ATIF, M. et al. Modification and characterization of carbon black with mercaptopropyltrimethoxysilane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 286, p. 142-148, 2013.
- AVILÉS, F. et al. Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 57, p. 520-529, 2013.
- AZEEM, S.M. A.; ATTAF, S.M. M.; EL-SHAHAT, M.F. Acetylacetone phenylhydrazone functionalized polyurethane foam: Determination of copper, zinc and manganese in environmental samples and pharmaceuticals using flame atomic absorption spectrometry. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, v. 73, p. 182 – 191, 2013.
- BAIKOUSI, M. et al. Surface decoration of carbon nanosheets with amino-functionalized organosilica Nanoparticles. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 258, p. 3703-3709, 2012.
- 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**, London, v. 71, p. 1512-1519, 2007.
- BARROS NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre. Ed. Bookman, 2010.
- BHATLURI, K. K. et al. Supported liquid membrane based removal of lead (II) and cadmium (II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 299, p. 504-512, 2015.
- BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 263, p. 322-333, 2013.
- BORAH, D. et al. Surface-modified carbon black for As(V) removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 319, p. 53-62, 2008.
- BUI, Nhu-Ngoc. et al. Activated carbon fibers from electrospinning of polyacrylonitrile/pitch blends. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 47, p. 2538-2539, 2009.

- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 58, p. 1177-1233, 2003.
- CARBON Nanotubes. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16376687>>. Acesso em: 1 Mar. 2016.
- CHEN, X. et al. Nanoscale carbon-based materials in protein isolation and preconcentration. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 48, p. 30-39, 2013.
- CHONG, A.S. M. et al. Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, p. 33-42, 2004.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2000.
- CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 de Março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 Set. 2015.
- CORAZZA, M. Z. et al. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cádmium (II) preconcentration from water samples. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 243, p. 326-333, 2012.
- CRECENTE, R. M. P. et al. Multiwalled carbon nanotubes as a sorbent material for the solid phase extraction of lead from urine and subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 101, p. 15-20, 2014.
- DARWISH, A. S. et al. Investigation of the performance of a batch air spouting bed in conducting ion exchange reactions involving heavy metal removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 171-176, 2015.
- DING, D. et al. Efficiency of transition metal modified akadama clay on cesium removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 236, p. 17-28, 2014.
- DINIZ, K. M. **Síntese do copolímero híbrido orgânico-inorgânico poli(etileno glicol dimetacrilato-protoporfirina)-sílica e aplicação em sistema de extração em fase sólida on-line de íons Cd²⁺ acoplada a espectrometria de absorção atômica com chama**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.
- DONG, S. et al. Molecular dynamics simulation on surface modification of carbon black with polyvinyl alcohol. **Surface Science**, Amsterdam, v. 605, p. 868-874, 2011.
- DURAN, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 169, p. 466-471, 2009.
- DURAN, C. et al. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 347-355, 2007.

- EBRAHIMZADEH, H. et al. A magnetic ion-imprinted polymer for lead(II) determination: A study on the adsorption of lead(II) by beverages. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 41, p. 74-80, 2015.
- ENSAFI, A. A.; SHIRAZ, A. Z. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, p. 554–559, 2008.
- FARAJZADEH M. A.; NOURI, N. Simultaneous derivatization and air-assisted liquid–liquid microextraction of some aliphatic amines in different aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 775, p. 50-57, 2013.
- FEIST, B.; MIKULA, B. Preconcentration of heavy metals on activated carbon and their determination in fruits by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 147, p. 302-306, 2014.
- GAMA, E. M. et al. Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, p. 757-762, 2006.
- GASPAR, H. et al. Understanding the silylation reaction of multi-walled carbon Nanotubes. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 49, p. 3441-3453, 2011.
- GHAZAGHI, M. et al. Graphene-silica hybrid in efficient preconcentration of heavy metal ions via novel single-step method of moderate centrifugation-assisted dispersive micro solid phase extraction. **Talanta**, London, v. 150, p. 476-484, 2016.
- GHERASIM, C.V.; KŘIVČÍK, J.; MIKULÁŠEK, P. Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 256, p. 324-334, 2014.
- GOUDA, A. A.; AL GHANNAM, S. M. Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples. **Food Chemistry**, London, v. 202, p. 409-416, 2016.
- GUERRA, D.J.L. et al. Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 32-50, 2013.
- GUIMARÃES, A. DE M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, p. 410-414, 2009.
- GUO, H.; GAO, Q. Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 186, p. 551-556, 2009.
- HABILA, M. A. et al. Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for Photocatalytic Decomposition of Organic Matrix Simultaneously with Magnetic Solid Phase Extraction of Heavy Metals prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, London, v. p, 1 – 28, 2016.

- HOQUE, MD. I. UL. et al. Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, p. 831-842, 2015.
- HUANG, C.; HU, B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 63, p. 437-444, 2008.
- IJJIMA, M. et al. H. Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification. **Chemical Engineering Science**, v. 85, p. 30-37, 2013.
- JIANG, Z. et al. Effect of surface modification of carbon black (CB) on the morphology and crystallization of poly(ethylene terephthalate)/CB masterbatch. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 105-115, 2012.
- JIN, S.; LI, Q.; WU, C. Encapsulation of surface-modified carbon blacks by poly(sodium-p-styrenesulfonate) via a phase separation method. **Powder Technology**, Lausanne, v. 279 p. 173-178, 2015.
- KAMEYA, Y.; HANAMURA, K. Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 173, p. 627-635, 2011.
- KAMEYA, Y.; HAYASHI, T.; MOTOSUKE, M. Oxidation-resistant graphitic surface nanostructure of carbon black developed by ethanol thermal decomposition. **Diamond & Related Materials**, Amsterdam, v. 65, p. 26-31, 2016.
- KARA, D.; FISHER, A.; HILL, S. J. Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, p. 1165-1169, 2009.
- KARADAS, C.; KARA, D. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 32, p. 90-98, 2013.
- KATHI, J.; RHEE, K.; LEE, J. H. Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 40, p. 800-809, 2009.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline amorphous materials**. New York:John Wiley, 1974.
- LEE, E. K. et al. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 42, p. 2641-2648, 2004.

- LEE, Ji-H.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy three-phase composites. **Composites: Part A**, Oxford, v. 42, p. 478-483, 2011.
- LEMOS, V. A.; DE LA GUARDIA, M.; FERREIRA, S. L.C. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. **Talanta**, London, v. 58, p. 475-480, 2002.
- LI, X. et al. Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 273, p. 630-637, 2015.
- LIANG, X. et al. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1357, p. 53-67, 2014.
- LIN, Y.; SMITH, T. W.; ALEXANDRIDIS, P. Adsorption of a Polymeric Siloxane Surfactant on Carbon Black Particles Dispersed in Mixtures of Water with Polar Organic Solvents, **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 255, p. 1-9, 2002.
- LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical Chemistry in a Drop. Solvent extraction in a Microdrop. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 1817-1821, 1996.
- LIU, Q. et al. Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1218, p. 197-204, 2011.
- LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 181, p. 271 – 286, 2013.
- LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection – A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, p. 712-724, 1983.
- MACHIDA, M.; MOCHIMARU, T.; TATSUMOTO, H. Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 44, p. 2681-2688, 2006.
- MAHMOUD, M. E. et al. Removal and preconcentration of lead (II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface-adsorbed-dithizone. **Desalination**, Amsterdam, v. 251, p. 123-130, 2010.
- MEHDIPOUR, S.; VATANPOUR, V.; KARIMINIA, Hamid-Reza. Influence of ion interaction on lead removal by a polyamide nanofiltration membrane. **Desalination**, Amsterdam, v. 362, p. 84-92, 2015.
- MOHAMMADI, S. Z. et al. Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, p. 1-6, 2011.
- MOHAN, A. N.; MANOJ, B. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres from Hydrocarbon Soot. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9537-9549, 2012.

- MOHSEN-NIA, M.; MONTAZERI, P.; MODARRESS, H. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. **Desalination**, Amsterdam, v. 217, p. 276–281, 2007.
- MOMČILOVIĆ, M. et al. Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. **Desalination**, Amsterdam, v. 276, p. 53-59, 2011.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 251-260, 2004.
- MORTADA, W. I. et al. Determination of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in biological and food samples by FAAS after preconcentration with hydroxyapatite nanorods originated from eggshell. **Materials Science and Engineering C**, v. 52, p. 288-296, 2015.
- MOUNI, L. et al. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. **Desalination**, Amsterdam, v. 276, p. 148-153, 2011.
- NABID, M. R. et al. Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 203-204, p. 93-100, 2012.
- NEKOU EI, S. et al. Mixed cloud point/solid phase extraction of lead (II) and cadmium (II) in water samples using modified-ZnO nanopowders. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 99, p. 175-185, 2016.
- OLANIPEKUN, O. et al. Adsorption of lead over graphite oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 118, p. 857-860, 2014.
- OLIVEIRA, F. M. et al. Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis (2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. **Talanta**, London, v. 85, p. 2417 – 2424, 2011.
- OLIVEIRA, T. F. **Síntese, caracterização e avaliação do Copolímero poli(protoporfirina-covinilpiridina)** Em estudos de adsorção e pré- Concentração on-line de manganês usando Sistema FIA-FAAS. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.
- PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 64. p. 1-15, 2009.
- PENG, H.; ZHANG, N.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental Waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. **Talanta**, London, v. 131, p. 266-272, 2015.
- PESAVENTO, M. et al. Solid phase extraction of copper (II) by fixed bed procedure on cation exchange complexing resins. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1217, p. 1208-1218, 2010.

PORTA, V. et al. Ion-pair liquid-solid extraction for the preconcentration of trace metal ions optimization of experimental conditions. **Talanta**, London, v. 35, p. 167-171, 1988.

PRASAD, K. et al. Solid phase extraction vis-à-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS. **Talanta**, London, v. 69, p. 938-945, 2006.

PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N. Developments in liquid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 22, p. 565-574, 2003.

RAĐENOVIĆ, A.; MALINA, J. Adsorption ability of carbon black for nickel ions uptake from aqueous Solution. **Scientific Paper**, London, v. 67, p. 51-58, 2013.

REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A Review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 170, p. 395-410, 2011.

REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1116, p. 1-9, 2006.

SAADAT, S.; KARIMI-JASHNI, A.; DOROODMAND, M. M. Synthesis and characterization of novel single-walled carbon nanotubes- doped walnut shell composite and its adsorption performance for lead in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 2, p. 2059-2067, 2014.

SAHMETLIOĞLU, E. et al. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples. **Talanta**, London, v. 119, p. 447-451, 2014.

SALEH, T. A.; AL-SAAD, A. A.; GUPTA, V. K. Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl Orange. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 191, p. 85-91, 2014

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 211, p. 93-101, 2004.

SARDELLA, F. et al. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, p. 253-260, 2015.

SILVA, P. A. B. et al. Synthesis and characterization of functionalized silica with 3,6-dithia-1,8-octanediol for the preconcentration and determination of lead in milk employing multicommuted flow system coupled to FAAS. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 40, p. 177-184, 2015.

SOARES, M. C. F. et al. Surface modification of carbon black nanoparticles by dodecylamine: Thermal stability and phase transfer in brine medium. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 72, p. 287-295, 2014.

SOLTANI, R. D. C. et al. Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, p. 973-980, 2014.

SOMERA, B. F. et al. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-Modified Multi-walled Carbon Nanotubes as a New Functional Adsorbent for Flow Injection Extraction of Pb(II) from Water and Sediment Samples. **Water, Air, and Soil Pollut**, Dordrecht, v. 223, p. 6069-6081, 2012.

SÖNMEZAY, A.; ÖNCEL, M. S.; BEKTAŞ, N. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganoxide minerals. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p. 3131-3139, 2012.

SU, S. et al. Graphene oxide-silica composite coating hollow fiber solid phase microextraction online coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples. **Talanta**, London, v. 123, p. 1-9, 2014.

SUN, J. et al. One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples, **Talanta**, London, v. 132, p. 557-563, 2015.

TAKSER, L.; MERGLER, D.; LAFOND, J. Very low level environmental exposure to lead and prolactin levels during pregnancy. **Neurotoxicology and Teratology**, New York, v. 27, p. 505-508, 2005.

TARLEY, C. R. T. et al. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L^{-1} levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 21, p. 1305-1313, 2006.

TARLEY, C. R. T. et al. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb(II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, v. 72, p. 83-91, 2012.

TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, New York, v. 77, p. 163-175, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 808-818, 2001.

TEÓFILO, F. R.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 338-350, 2006.

TOFIGHY, M. A.; MOHAMMADI, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, p. 140-147, 2011.

TUZEN, M.; SAYGI, K. O.; SOYLAK, M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, p. 632-639, 2008.

UNGÁR, T. et al. Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 40, p. 929-937, 2002.

VICENTINI, F. C. et al. Nanostructured carbon black for simultaneous sensing in biological fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 227, p. 610-618, 2016.

WANG, X. S. et al. Kinetics of Pb (II) adsorption on black carbon derived from wheat residue. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, p. 986-993, 2011.

WANG, Y. et al. Preparation of magnetic metal organic frameworks adsorbent modified with mercapto groups for the extraction and analysis of lead in food samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 181, p. 191-197, 2015.

WARREN, B.E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **The Physical Review**, College Park, v. 59, p. 693-698, 1941.

XU, D. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 154, p. 407 – 416, 2008.

YUAN, J. J. et al. Low-temperature plasma preparation and application of carbon black nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 253, p. 107-120, 2014.

ZHANG, Bo-Tao. et al. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 784, p. 1-17, 2013.

ZHOU, Dong-Mei et al. Surface-modified nanoscale carbon black used as sorbents for Cu(II) and Cd(II). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, p. 34-39, 2010.