

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

NATHÁLIA CARVALHO COSTA

**PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM
FIBRA DE CARBONO COM REVESTIMENTO PARA ACESSO RESTRITO**

ALFENAS/MG

2025

NATHÁLIA CARVALHO COSTA

**PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM
FIBRA DE CARBONO COM REVESTIMENTO PARA ACESSO RESTRITO**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Orival Luccas
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Giovana de Fátima Lima

ALFENAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Costa, Nathália Carvalho.

Procedimento de pré-concentração de cádmio e chumbo em fibra de carbono com revestimento para acesso restrito / Nathália Carvalho Costa. - Alfenas, MG, 2025.

82 f. : il. -

Orientador(a): Pedro Orival Luccas.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Cádmio. 2. RAM. 3. FIA. 4. FAAS. 5. Extração fase sólida. I. Luccas, Pedro Orival, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

NATHÁLIA CARVALHO COSTA

PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM FIBRA DE CARBONO COM REVESTIMENTO PARA ACESSO RESTRITO

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 14 de fevereiro de 2025.

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Aracéli Veronica
Instituição: IFES Campus Vila Velha

Prof. Dr. Pedro Marcus Frugeri
Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Bruno Alves Rocha
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Raphael Antônio Borges Gomes
Instituição: Universidade Federal de Ouro Preto



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Orival Luccas, Professor do Magistério Superior**, em 11/03/2025, às 13:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1459688** e o código CRC **DE35528D**.

*Dedico este trabalho aos amigos,
Aos que nasceram familiares,
Aos que se tornaram familiares,
E aos que conheci antes de ontem.*

*Dedico tanto aos que me deixam louco,
Quanto aos que enlouqueço.*

*Aos que me criticam em tudo,
E a um ou outro que atura a minha “chatura”.*

*Aos amigos que correm,
Aos amigos que contemplam.
Aos que passam o dia todo comigo,
E aos que estão todo tempo em mim.*

*Aos meus amados, mamãe Terezinha, papai Vicente, paidrasto Kleber (in
memorian), marido Cleofas, Priscila, Anninha, Matheus e Lorenzo.*

Este trabalho é a soma de todos vocês.

*E se ele não é melhor,
É por falta de memória,
Mas não por falta de **amor**...*

(Adaptado de L. M. Costa)

AGRADECIMENTOS

Difícilmente eu conseguirei expressar em poucas palavras a gratidão que existe em meu coração por chegar até aqui, mas vou tentar.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus que sem a sua graça, sua misericórdia e seu amor eu jamais teria chegado até aqui e por ter colocado tantas pessoas boas no meu caminho, que com certeza posso chamar de “anjos”, aos quais continuo agradecendo:

Aos maiores anjos da minha vida que se fazem tão presentes na minha trajetória aqui neste mundo: minha mãe Terezinha, meu pai Vicente, minha irmã Priscila, meus sobrinhos Anninha e Matheus, meu afilhadinho Lorenzo, meu querido marido Cleofas e meu padrasto Kleber, um anjo que já está no céu minha eterna gratidão por tudo que você fez pra mim. Obrigada família por vocês nunca largarem a minha mão e sempre me apoiar e me amparar nos momentos mais difíceis dessa caminhada. Vocês são a razão de tudo, obrigada por existirem, amo vocês.

Aos amigos que se tornaram minha família, que tive a graça de conhecer através da PUCA (Pastoral Universitária Católica de Alfenas) gratidão, vocês ajudam as dificuldades se tornarem mais leves e me levam para mais perto céu.

À professora e querida amiga Dra. Cristiana Schmidt de Magalhães, agradeço pelo carinho de mãe que sempre me ofertou desde a graduação, mostrando que a humanidade ainda conta com pessoas que exercitam a generosidade e o amor com o próximo sem restrições.

À minha querida coorientadora Dra. Giovana de Fátima Lima Martins e aos amigos do melhor grupo de pesquisa GPQAI. Obrigada pessoal pelos dias de trabalho, boas conversas e melhores cafés.

A minha querida amiga, madrinha e companheira de trabalho Gizele obrigada por toda ajuda e companheirismo mesmo nos momentos longe, essa vitória também é sua.

E sem dúvida, ao melhor professor e amigo, meu querido orientador Dr. Pedro Orival Luccas. Obrigada Pedro por toda disposição em nos ajudar, nos ensinar e principalmente em nos acolher. Como eu sempre disse, com certeza, você

foi um pai que a Unifal me deu. Muito mais que os ensinamentos da química você me ensinou que o ser humano não é feito apenas de interesses pessoais e que com fé em Deus e na presença Dele uma hora tudo dá certo. Você é uma das pessoas que me faz pensar: *“eu quero ser assim quando eu crescer”*.

Iniciei agradecendo meus maiores anjos e finalizo agradecendo todos os anjos que já passaram pela minha vida.

A todos que fizeram parte desta minha trajetória acadêmica. Muito obrigada!!!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Deus é bom o tempo todo, o tempo todo Deus é bom”.

*Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver **Amor**, serei como o sino que ressoa ou como o prato que retine. O **amor** é paciente, o **amor** é bondoso. Não inveja, não se vangloria não se orgulha. O **amor** nunca perece; mas as profecias desaparecerão, as línguas cessarão, a ciência passará. Pois em parte conhecemos e em parte profetizamos; quando, porém, vier **O que é Perfeito**, o imperfeito desaparecerá.*

(Adaptado de 1Cor 13)

RESUMO

O cádmio e o chumbo são elementos não essenciais com elevada toxicidade, mesmo em níveis traços. A determinação dessas espécies assume papel de relevância na gestão da saúde pública, segurança alimentar, ambiental e reforça a importância da química analítica nas análises químicas. No entanto, embora as técnicas instrumentais tenham sofrido melhorias ao longo das últimas décadas, algumas técnicas analíticas ainda apresentam limitações especialmente em relação aos limites de detecção, à tolerância a íons concomitantes e ao preparo de amostra. Com objetivo de melhorar o desempenho analítico em termos de seletividade, detectabilidade, viabilidade econômica para análises de rotina, eliminação ou minimização do preparo de amostras, estratégias como a extração em fase sólida usando materiais diversos podem ser incorporadas aos métodos. Devido a sua capacidade de reter moléculas ou íons em sua superfície, os materiais adsorventes oferecem ganhos significativos aos métodos analíticos. Exemplos incluem os materiais baseados em carbono, polímeros, sílica e os biosorventes. Como contribuição, esse trabalho apresenta um sistema de análise em fluxo (FIA) para a pré-concentração e determinação de Cd e Pb por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), utilizando a fibra de carbono como adsorvente. As fibras de carbono são materiais de adsorção rápida, produzidos a partir do tecido de poliacrilonitrila (PAN). Essas fibras apresentam uma superfície com poros bem definidos, alta e rápida capacidade de adsorção para componentes específicos com pequenas dimensões moleculares como alguns compostos orgânicos, compostos iônicos e íons metálicos. O método baseia-se na adsorção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em mini colunas de fibra de carbono com posterior eluição e quantificação por FAAS. Os sistemas FIA para a pré-concentração de Cd e Pb foram otimizados com ferramentas quimiométricas como o planejamento fatorial e matriz de Doehlert. As condições obtidas para o cádmio foram: pH da amostra 4,0, vazão de $5,5 \text{ mL min}^{-1}$, usando HNO_3 $1,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente. Para o chumbo, as condições foram: pH da amostra 5,8, vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e o HNO_3 a $1,18 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente. A curva analítica para Cd e Pb foram de 1 a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r=0,9938$) e 25 a $225 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r=0,993$), respectivamente. O fator de pré-concentração obtido foi de 14,2 para Cd e 21,14

para Pb. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, e $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, respectivamente. O método para determinação de Cd e Pb foi aplicado em amostras de água e soro de leite, onde utilizou-se o RAM sintetizado com material a partir da fibra de carbono.

Palavras chave: Cádmio, Chumbo, RAM, FIA, FAAS, Extração fase sólida.

ABSTRACT

Cadmium and lead are non-essential elements with high toxicity, even at trace levels. The determination of these species plays a crucial role in public health management, food safety, environmental protection, and highlights the importance of analytical chemistry in chemical analyses. However, despite improvements in instrumental techniques over the past few decades, some analytical methods still have limitations, especially concerning detection limits, tolerance to concomitant ions, and sample preparation. To improve analytical performance in terms of selectivity, detectability, economic feasibility for routine analyses, and the elimination or minimization of sample preparation, strategies such as solid-phase extraction using various materials can be incorporated into methods. Due to their ability to retain molecules or ions on their surface, adsorbent materials provide significant benefits to analytical methods. Examples include carbon-based materials, polymers, silica, and biosorbents. As a contribution, this work presents a flow injection analysis (FIA) system for the pre-concentration and determination of Cd and Pb by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), using carbon fiber as the adsorbent. Carbon fibers are rapid adsorption materials, produced from polyacrylonitrile (PAN) fabric. These fibers have a surface with well-defined pores and high, rapid adsorption capacity for specific components with small molecular dimensions, such as certain organic compounds, ionic compounds, and metal ions. The method is based on the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions in carbon fiber mini-columns, followed by elution and quantification by FAAS. FIA systems for the pre-concentration of Cd and Pb were optimized with chemometric tools such as factorial design and Doehlert matrix. The conditions obtained for cadmium were: sample pH of 4.0, flow rate of 5.5 mL min⁻¹, using 1.1 mol L⁻¹ HNO₃ as the eluent. For lead, the conditions were: sample pH of 5.8, flow rate of 4.0 mL min⁻¹, and 1.18 mol L⁻¹ HNO₃ as the eluent. The analytical curves for Cd and Pb were 1 to 25 µg L⁻¹ (r=0.9938) and 25 to 225 µg L⁻¹ (r=0.993), respectively. The pre-concentration factor obtained was 14.2 for Cd and 21.14 for Pb. The detection limits (LD) and quantification limits (LQ) were 0.2 µg L⁻¹ and 0.7 µg L⁻¹ for Cd, and 3.2 µg L⁻¹ and 10.5 µg L⁻¹ for Pb, respectively. The method for determining Cd and Pb was applied to water and whey samples, where RAM synthesized with material from

carbon fiber was used.

Keywords: Cadmium, Lead, RAM, solid phase extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fibra de Carbono.....	30
Figura 2 – (A) Sistema utilizado para a síntese do material de acesso e (B) esquema geral do revestimento com BSA.....	32
Figura 3 - Representação esquemática do sistema de análise em fluxo.....	33
Figura 4 - Gráfico de Pareto dos efeitos estudados para cádmio.....	42
Figura 5 - Superfícies de resposta para otimização de cádmio.....	45
Figura 6 - Estudo do volume da amostra, para determinação de Cd.....	47
Figura 7 - Curva de Calibração para cádmio sem pré-concentração.....	47
Figura 8 - Curva de Calibração para cádmio com pré-concentração.....	48
Figura 9 - Gráfico de Pareto, estudo interferentes para Cádmio Grupo 1.....	49
Figura 10 - Gráfico de Pareto, estudo interferentes para Cádmio Grupo 2.....	49
Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos estudados para chumbo.....	53
Figura 12 - Superfície de resposta para otimização de chumbo.....	55
Figura 13 - Curva de Calibração para chumbo sem pré-concentração.....	56
Figura 14 - Curva de Calibração chumbo com pré-concentração.....	57
Figura 15 - Gráfico de Pareto, estudo interferentes para Chumbo Grupo 1.....	58
Figura 16 - Gráfico de Pareto, estudo interferentes para Chumbo Grupo 2.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos e Planejamento Fatoriais dos interferentes.....	36
Tabela 2 - GRUPO 1 - Níveis dos fatores Planejamento fatorial 2^3	37
Tabela 3 - Grupo 2 - Níveis dos fatores no Planejamento fatorial 2^3	38
Tabela 4 - Níveis dos fatores no planejamento 2^3 para cádmio.....	41
Tabela 5 - Matriz de Dohelert com 3 fatores para otimização do sistema de pré-concentração <i>on line</i> de Cd^{2+} em fibra de carbono.....	44
Tabela 6 - Dados da ANOVA obtido no planejamento para cádmio.....	46
Tabela 7 - Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Cádmio.....	50
Tabela 8 - Matriz de Dohelert com 2 fatores para otimização do sistema de pré-concentração de Pb^{2+} em fibra de carbono.....	51
Tabela 9 - Níveis dos fatores no planejamento 2^3 para Chumbo.....	52
Tabela 10 - Matriz de Dohelert com 2 fatores para otimização do sistema de pré-concentração <i>on line</i> de Pb^{2+} em fibra de carbono.....	54
Tabela 11 - Dados da ANOVA obtido no planejamento para chumbo.....	55
Tabela 12 - Figuras de Mérito do método proposto, com pré-concentração, para determinação de Chumbo.....	59
Tabela 13 - Tipos de detecção de métodos de pré-concentração de Pb.....	60
Tabela 14 - Adição e recuperação em amostras de soro de leite para a determinação do Cd^{+2}	61
Tabela 15 - Adição e recuperação em amostras de soro de leite para a determinação do Pb^{+2}	62

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Amostra
B	Bomba
BSA	Albumina de Soro Bovino, do inglês <i>Bovine Serum Albumin</i>
C	Coluna
D	Descarte
E	Eluente
In	Injetor
VE	Vazão de Eluição
FIA	Análise em fluxo Contínuo, do inglês <i>Flow Injection Analysis</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NTC	Nanotubo de carbono do inglês <i>Carbon Nanotubes</i>
ANOVA	Análise de Variância
VP	Vazão de Pré-Concentração
RAM	Material de Acesso restrito, do inglês, <i>Restricted access material</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa, do inglês <i>Mass spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde, do inglês <i>World Health Organization</i>
NACF	Fibras de carbono não ativadas, do inglês <i>Non-activated carbon fibers</i>
IUPAC	União de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>Union of Pure and Applied Chemistry</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
GF-AAS	Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite, do inglês <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	CONTAMINAÇÃO POR METAL TÓXICO.....	20
2.1.1	Cádmio.....	20
2.1.2	Chumbo.....	22
2.2	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	23
2.3	MATERIAL DE ACESSO RESTRITO.....	24
2.4	FIBRAS DE CARBONO NÃO ATIVADAS (NACF) E ATIVADAS (ACFS).....	25
2.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE PROCESSOS EM QUÍMICA ANALÍTICA.....	26
3	OBJETIVOS.....	28
3.1	Gerais.....	28
3.2	Específicos.....	28
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1	INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS.....	29
4.2	REAGENTES.....	28
4.3	FIBRAS DE CARBONO NÃO ATIVADAS (NACF) E ATIVADAS (ACFS).....	30
4.4	MATERIAL DE ACESSO RESTRITO.....	31
4.5	PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E LEITURA.....	31
4.6	EQUIPAMENTOS.....	31
4.7	ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO.....	33
4.7.1	Planejamento Fatorial de dois níveis para Cádmio.....	33
4.7.2	Matriz de Doehlert para três fatores para cádmio.....	34
4.8	ESTUDO DO VOLUME DE AMOSTRA PARA CÁDMIO.....	34
4.9	CURVA ANALÍTICA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEM PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO.....	34
4.9.1	Curva com pré-concentração.....	34

4.9.2 Curva analítica sem pré-concentração.....	34
4.10 ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO.....	35
4.10.1 Planejamento Fatorial de dois níveis para Chumbo.....	35
4.10.2 Matriz de Doehlert para dois fatores para Chumbo.....	35
4.11 CURVA ANALÍTICA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEM PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO.....	35
4.11.1 Curva com pré-concentração.....	36
4.11.2 Curva analítica sem pré-concentração.....	36
4.12 ESTUDOS DE INTERFERENTES.....	36
4.13 FIGURAS DE MÉRITO.....	37
4.13.1 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ).....	39
4.13.2 Precisão.....	39
4.13.3 Sensibilidade analítica.....	40
4.13.4 Exatidão da amostra por adição e recuperação.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO.....	41
5.1.1 Planejamento fatorial de dois níveis para otimização do Sistema SPE-FIA-FAAS, determinação de cádmio.....	42
5.1.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores, determinação de Cádmio por SPE-FIA-FAAS.....	43
5.1.3 Estudo do Volume da Amostra para a determinação de Cd.....	44
5.1.4 Curva analítica para determinação de Cd.....	47
5.1.5 Análise planejamento fatorial de interferentes no sistema fia para cádmio.....	48
5.1.6 Figuras de mérito para Cd.....	50
5.1.7 Procedimento de otimização para chumbo.....	51
5.1.8 Otimização Doehlert dois fatores para Chumbo.....	54
5.1.9 Curva analítica para determinação de Pb.....	56
5.1.10 Análise planejamento fatorial de interferentes no sistema fia para Chumbo.....	57

5.1.11	Figuras de mérito.....	59
5.1.12	Exatidão do método e aplicação em amostras.....	60
6	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o crescimento populacional associado, a urbanização, a agricultura, a industrialização acelerada e a intensificação da exploração dos recursos naturais têm agravado o problema global da poluição ambiental. Dentre os poluentes, os elementos metálicos potencialmente tóxicos destacam-se como responsáveis por uma parcela significativa da contaminação nos ecossistemas aquáticos, isso devido ao seu potencial tóxico, capacidade de bioacumulação nos organismos e ampla aplicação industrial, agrícola, médica, doméstica e tecnológica, representando assim um grave problema ambiental. Estes contaminantes podem gerar efeitos deletérios diretos ou indiretos tanto nos organismos aquáticos e animais, mas também oferecer ameaças à saúde humana¹ acerca de sua presença, identificação, quantificação e monitoramento.

O monitoramento dessas substâncias, identificação, quantificação e avaliação dos riscos à saúde e ao meio ambiente, assim como o estímulo a ações que mitiguem a poluição por metais, têm crescido ao longo das últimas décadas². O acúmulo de poluentes em longo prazo tende a perturbar o equilíbrio ecológico podendo causar graves efeitos adversos no ecossistema aquático. Além disso, alguns metais afetam as funções biológicas e o crescimento, enquanto outros se acumulam em diferentes órgãos, podendo desencadear inúmeras doenças, como câncer, disfunções orgânicas, cardiovasculares, complicações neurológicas e danos ao DNA³. A precipitação atmosférica, os processos geológicos e as descargas provenientes de atividades humanas intensas estão entre as fontes naturais e antropogênicas que contribuem significativamente para a poluição por metais tóxicos⁴.

No ambiente os elementos químicos metálicos podem ser encontrados em diferentes compartimentos (terra, água, ar). Alguns representantes dessa classe podem apresentar características tóxicas, como chumbo (Pb), magnésio (Mg), cádmio (Cd), enquanto outros podem ser essenciais para o desenvolvimento dos organismos vivos a exemplo do Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Manganês (Mn). A toxicidade dos metais é dependente de múltiplos fatores incluindo a via de exposição, dose, tipo de espécies químicas, e das condições dos indivíduos

expostos. Em alguns casos, existe uma margem muito tênue entre a essencialidade e a toxicidade, podendo ainda ser prejudiciais e até mesmo letais em concentrações elevadas ou mesmo em baixas concentrações a depender do grau de toxicidade⁵.

Incluem-se no grupo dos elementos relativamente densos e com potencial tóxico, o arsênio, cádmio, chumbo, estanho, antimônio, cobre, bismuto, prata, mercúrio, molibdênio, índio, ósmio, paládio, ródio, rutênio, cromo, níquel e vanádio. Contudo, o arsênio, o cádmio, o chumbo e o mercúrio destacam-se devido sua elevada toxicidade³.

O cádmio é encontrado no meio ambiente em baixas concentrações, com exposição principalmente por via cutânea, pulmonar e gastrointestinal. Quando presente no organismo esse elemento pode afetar diversos órgãos como os rins, fígado, pulmão, ovário, ossos, entre outros. Por ser muito tóxico, o cádmio pode afetar o crescimento das plantas, reduzir a fotossíntese e alterar as atividades metabólicas e enzimáticas das mesmas. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA em sua resolução n° 357, de 17 de março de 2005, o limite máximo de tolerância (LMT) para o cádmio em águas doces é de 0,001 mg L⁻¹ e em águas salinas 0,005 mg L⁻¹⁶. Já a RDC n° 42, de 29 de agosto de 2013 define que o limite máximo para a concentração total de cádmio em leite fluído e produtos lácteos é de 0,05 mg Kg⁻¹⁷.

Na mesma linha o chumbo também é um contaminante comumente encontrado no meio ambiente, devido a sua ocorrência natural e ao seu emprego em diversos setores industriais. A grande utilização desse metal, por exemplo, em baterias, proporciona contaminação direta de pessoas ocupacionalmente expostas e, indiretamente, à população em geral, podendo gerar graves danos à saúde e até mesmo causar a morte⁸. A resolução n° 357, de 17 de março de 2005, estabelecida pelo CONAMA define, também, os limite máximo de tolerância (LMT) para o chumbo em águas doces sendo 0,01 mg L⁻¹ e em águas salinas 0,01 mg L⁻¹⁶. Para o leite fluído pronto para o consumo e produtos lácteos a mesma RDC n° 42 estabelece um limite máximo de 0,02 mg Kg⁻¹⁷.

Tendo em vista os aspectos toxicológicos desses contaminantes, a busca por métodos analíticos que permitam quantificar essas espécies tem impulsionado as pesquisas nesse campo. Contudo, mesmo diante dos avanços instrumentais a

preparação da amostra, a complexidade de algumas matrizes, interferência de outros íons e moléculas e a baixa concentração dos analitos impõe desafios a determinação direta. Neste sentido, a inserção de procedimentos de separação e pré-concentração do analito, especialmente aliado aos sistemas de análise em fluxo, tendem a melhorar a eficiência dos métodos, reduzir o consumo de reagentes e geração de resíduos⁹.

Assim, para fins de quantificação das espécies metálicas, frequentemente emprega-se técnicas aprimoradas e de grande sensibilidade e detectabilidade como: GF-AAS; ICP-OES, ICP-MS, muitas vezes precedidas de etapas de tratamento de amostra para eliminação de interferentes e/ou pré- concentrar o analito. A extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas mais empregadas, para preparo de amostra, e possibilita separar e pré-concentrar o analito. Uma vertente, no contexto de SPE, é o uso de materiais de acesso restrito, que agrega a propriedade de separação de macromoléculas, e.g. proteínas, possibilitando um tratamento mais efetivo quando se trabalha com amostras complexas ricas em proteínas¹⁰.

Este trabalho contribui para melhorar o desempenho analítico, ao modificar a fibra de carbono gerando um material de acesso restrito (RAM)¹¹, que permite a adsorção seletiva de analitos de pequeno porte, mesmo na presença de moléculas de maior tamanho.

A otimização dos métodos analíticos, foi realizada utilizando ferramentas quimiométricas multivariadas, como Planejamento Fatorial (para a triagem inicial), matriz de Doehlert e superfícies de resposta. Essas ferramentas possibilitam a obtenção dos valores ótimos com um número reduzido de experimentos, além de oferecer informação sobre possíveis interações entre as variáveis¹².

O procedimento de pré-concentração foi conduzido por análise em fluxo (FIA), proporcionando um sistema mais eficiente em termos de consumo de reagentes e geração de resíduos. Os metais eluídos são então introduzidos diretamente na chama do espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), apresentando uma alternativa de análise que reduz o impacto ambiental, principalmente pela diminuição da escala analítica.

Adicionalmente, o trabalho apresentado se alinha aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente na promoção de práticas mais

responsáveis e redução de resíduos. Além disso, segue os princípios da Química Verde, ao buscar alternativas que minimizem os impactos ambientais, promovendo a sustentabilidade e a eficiência no uso de recursos e reagentes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO POR METAL TÓXICO

Nas últimas décadas a contaminação por metal tóxico, no ambiente urbano, tem se tornado um dos maiores problemas ambientais, em decorrência da sua toxicidade e efeitos adversos na biota, mesmo em baixo nível de concentração¹³, apresentando uma grande ameaça à saúde humana e à qualidade do ambiente urbano. A rápida e crescente urbanização e industrialização têm aumentado a quantidade de produtos químicos tóxicos lançados no meio ambiente. Justificando assim a importância do monitoramento da contaminação e dos riscos à saúde causados por tais metais, especialmente nas cidades mineradoras e industriais¹⁴.

Estudos feitos por Li et al., no ano de 2019, avaliaram a tendência da contaminação por metais tóxicos em rios e lagos ao redor do mundo entre os anos de 1970 a 2017. Tais estudos relatam uma tendência de aumento de contaminação por Fe, Mn, Ni, Cu, Cr e Cd. Parques industriais que abrigam fábricas do setor metalúrgico, como fabricação de chips de computador e fábricas de tratamento de superfície de metal, apresentam grandes fontes de contaminação por metais tóxicos em rios¹⁵.

Quarenta por cento dos lagos e rios do planeta estão contaminados por metais tóxicos. Esses metais não são metabolizados pelo organismo após a ingestão, acumulam-se nos tecidos e podem comprometer a saúde humana¹⁶. As doenças resultantes do acúmulo de metais tóxicos no organismo humano podem causar efeitos que variam entre dores de cabeça e até a morte¹⁷, além disso os habitats marinhos, onde os corpos d'água estiverem contaminados com metais tóxicos, também são destruídos, causando danos em toda cadeia alimentar quando a água contaminada é absorvida pelas plantas¹⁸.

As contaminações por cádmio e chumbo, é uma grande preocupação para o meio ambiente, pois podem causar sérios danos ao sistema aquoso e à saúde humana. Mesmo em baixas concentrações, o cádmio e o chumbo são muito nocivos

à saúde humana e por isso estão entre os metais mais tóxicos, podendo causar graves danos aos nervos e rins, sendo capaz de resultar na criação de radicais livres no corpo humano, que prejudicam proteínas, lipídios e DNA¹⁹.

2.1.1 Cádmi

Descoberto pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer em 1817, o cádmio é um metal de transição, cinza claro, dúctil e mole à temperatura ambiente. A concentração comum deste elemento na crosta da terra é de aproximadamente 0,2 mg Kg⁻¹ e não ocorre na natureza de forma pura, portanto o cádmio é considerado um elemento raro²⁰.

O principal minério de cádmio é a grinoquita – CdS, sulfeto de cádmio conhecida como esfalerita e galena. Visto como um poluente importante, o cádmio foi incluso na lista de substâncias consideradas potencialmente perigosas ao planeta²¹. Tornou-se um metal importante á nível industrial por ser utilizado frequentemente na produção de baterias, tinta e plásticos²². Na natureza este elemento aparece geralmente associado ao chumbo, zinco cobre. Produz óxido de cádmio quando aquecido ou queimado, na forma de pó branco e amorfo ou então forma cristais de cor vermelha²³.

O cádmio pode acumular-se no organismo humano ao longo do tempo, podendo ligar-se principalmente no fígado e nos rins, onde sua meia vida biológica é de aproximadamente 10 anos²⁴. Outros estudos, porém, indicam que a meia vida deste elemento pode variar ainda mais, chegando há 40 anos nos organismos²⁵.

As principais aplicações e uso dos compostos de cádmio são: pigmento em tintas, esmaltes, plásticos, têxteis, ligas de cobre, alumínio prata, também utilizado na produção de baterias de níquel-cádmio, como estabilizador para termoplásticos como PVC, etc²⁶. No meio ambiente, a contaminação por cádmio tem como principais fontes poluidoras as metalúrgicas, indústrias de ferro e aço e a fabricação de fertilizantes não fosfatados. As concentrações de cádmio no ar em áreas indústrias variam de 9,1 a 26,7 µg m⁻³ e nas áreas rurais 0,1 a 6 ng m⁻³, estudos

mostram que águas contaminadas podem apresentar cerca de 0,14 mg de Cd por litro de água²⁷.

No organismo humano o cádmio pode ser ingerido através da ingestão de água e alimentos. Nas plantas, está presente em menor concentração em algumas sementes e frutos, já nos crustáceos, peixes, rins e fígado, o cádmio acumula-se em uma concentração relativamente alta²⁸. Níveis elevados de cádmio no organismo humano podem relacionar-se a diversos problemas no sistema neurológico, hematológico, digestivo e reprodutivo, podendo ser considerado um metal carcinogênico quando ocorrer exposição por inalação ou ingestão oral²⁹.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a ingestão tolerável é de $7 \mu\text{g Kg}^{-1}$ de cádmio pelo período de uma semana. Estudos ainda não apontam um tratamento definido para intoxicações crônicas por cádmio, sendo sua ação tóxica aumentada na presença de zinco, cobre e selênio. Onde seu efeito pode se tornar agudo, considerando que a dose letal de cádmio em humanos está entre 350 e 500 mg. Assim como o cádmio, o chumbo também desperta preocupação no que tange as potencialidades de contaminação.

2.1.2 Chumbo

Considerado um elemento relativamente abundante na crosta terrestre, o chumbo é um metal proveniente de fontes naturais, como emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e as emissões provenientes da névoa do mar. Sendo que apenas uma pequena parte desse elemento radioisotópico (^{207}Pb) provém do decaimento do gás radônio que é emitido por fontes geológicas²⁹.

O chumbo é um dos elementos mais comuns no meio ambiente, devido às inúmeras atividades industriais que favorecem a sua distribuição, podendo ser encontrado em minérios de zinco, prata e cobre cujos depósitos podem ser encontrados por todo o mundo. Nas águas subterrâneas sua concentração pode variar de acordo com a composição do solo e da rocha, enquanto no solo os níveis

são influenciados pelas atividades antropogênicas de transporte do chumbo pelo ar, dependendo das condições atmosféricas e o tamanho do particulado³⁰.

Nocivo à saúde humana e ambiental o chumbo está presente em vários materiais de uso frequente, como baterias, pilhas ou tintas que, ao serem descartadas de maneira inadequada, podem levar a contaminação da água e do solo³¹. A legislação vigente determina os limites dos metais presentes nas pilhas de diversas fontes, de maneira a estabelecer uma concentração máxima permitida que garanta condições de vida no meio ambiente. Neste sentido, a resolução n°401 de 2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determina as concentrações máximas de chumbo, mercúrio e cádmio em pilhas do tipo comum: até 0,1% da sua massa em Pb e 0,002% em Cd³².

Uma vez que este metal é acumulado nos tecidos, ele passa a integrar o ciclo metabólico dos organismos vivos afetados, causando toxicidade ao longo da cadeia trófica do ecossistema pela bioacumulação e biomagnificação⁶³. Onde a bioacumulação é o termo utilizado para descrever o processo pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos³³. Já a biomagnificação descreve o fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar³⁴. A taxa de absorção de chumbo geralmente é maior em crianças e mulheres grávidas e podem aumentar em caso de ocorrência de deficiências nutricionais, principalmente no caso da escassez de cálcio, zinco e ferro. Uma dieta humana típica contribui para a ingestão de aproximadamente 3 µg de Pb por dia, dos quais 1 a 10% são efetivamente absorvidos³⁵.

As informações que fundamentam os tópicos acima destacam a relevância de identificar e quantificar as espécies presentes em diferentes tipos de amostras, visando seu monitoramento para garantir a saúde ambiental e pública.

Para que a ciência desempenhe um papel efetivo na sociedade, é imprescindível o uso de técnicas analíticas avançadas. No entanto, apesar dos inúmeros avanços, ainda existem limitações, por isso estratégias que promovam maior eficiência têm ganhado destaque. A etapa de extração dos analitos continua sendo o ponto crítico de muitos métodos analíticos, podendo influenciar significativamente os resultados finais. Assim, buscando otimizar a extração, a

técnica de extração em fase sólida tem sido amplamente utilizada devido à sua eficácia.

2.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Introduzida em 1976, como uma alternativa à extração líquido-líquido, a extração em fase sólida (SPE) é a técnica mais comum em termos de preparo de amostra. Esta técnica possui um amplo campo de aplicação em análises de alimentos, fármacos e meio ambiente, assim como nas áreas de química analítica, química orgânica e bioquímica³⁶.

O alto fator de concentração dos solutos, a viabilidade de realização de diversas extrações simultaneamente e a redução do uso de solventes orgânicos, quando comparada as técnicas de extração com solventes, são algumas das principais vantagens que podem ser destacadas quando se fala em SPE. Amostras ambientais, que apresentam concentrações de contaminantes em níveis de subtraços, estão entre as principais aplicações da SPE³⁷.

A SPE é uma técnica onde os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, ao mesmo tempo em que os compostos interferentes, logo após passarem por um cartucho que contenha um tipo de sorvente. Solventes orgânicos seletivos geralmente são utilizados para a remoção de interferentes e outro solvente para lavar os analitos de interesse. Por fim, faz-se a eluição do analito com um solvente adequado. Embora a extração em fase sólida apresente praticidade e sensibilidade, esta técnica possui algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de SPE que requer geralmente, o uso de solventes tóxicos³⁸.

Os procedimentos de extração em fase sólida ocorrem em quatro etapas: 1) condicionamento do sorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; 2) introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes; 3) limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito, etapa esta

conhecida como lavagem com solvente ou clean-up; 4) eluição do analito. O solvente que será utilizado dependerá da matriz a ser processada e do sorvente a ser ativado, podendo-se optar por um solvente que contenha características similares ao solvente no qual a amostra está sendo dissolvida³⁹.

Para garantir resultados satisfatórios na aplicação da extração em fase sólida (SPE), é essencial utilizar fases extratoras adequadas. Impulsionadas pela necessidade de desenvolver adsorventes eficazes, econômicos e não tóxicos, inúmeras pesquisas têm se dedicado à criação de novos materiais. Entre os adsorventes disponíveis, destacam-se: a integração de nanomateriais em diferentes substratos, como nanotubos de carbono e grafeno; os biossorventes; os materiais com estrutura microporosa, como as estruturas organometálicas (MOFs); e os materiais molecularmente impressos⁴⁰.

2.3 MATERIAIS DE ACESSO RESTRITO (RAM)

Diante das dificuldades encontradas na preparação de amostras para análise de espécies inorgânicas com procedimentos severos de mineralização, em sistemas de aquecimento fechados ou abertos, sabe-se que, o desenvolvimento de procedimentos mais rápidos que minimizem perdas do analito, diminuem custos de análise e riscos aos analistas, podem contribuir para melhoria da análise de traços. Além disso, as técnicas de introdução direta de amostras diminuem erros humanos de manipulação, evitam o manuseio de amostras tóxicas, infecciosas e aumentam a frequência de análise.

Na determinação de analitos inorgânicos, a introdução direta ocorre principalmente por meio de amostragem de sólidos em GFAAS espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês: Laser Induced Breakdown Spectroscopy)^{41,42}.

A introdução direta de amostras biológicas (sangue, urina, leite, etc.) em equipamentos de detecção como: Absorção Atômica (AAS), Emissão Atômica (ICP-OES) ou Espectrometria de Emissão atômica com detector de Massas (ICP-MS), é

difícil devido à grande quantidade de concomitante, existentes nessas amostras, o que ocasiona entupimento da tubulação prejudicando o sistema de nebulização e também aumenta a possibilidade de interferência matricial. Uma alternativa plausível é o procedimento de micro extração em fase sólida (SPME) com Materiais de Acesso Restrito (RAM).

Os RAM combinam os princípios da cromatografia de exclusão e da cromatografia de fase reversa, onde a sua superfície hidrofílica impede a adsorção de macromoléculas da matriz biológica na fase estacionária e suas propriedades hidrofóbicas (nos poros) são responsáveis pela retenção das moléculas. Estes materiais veem se destacando por serem usados para determinar compostos orgânicos em amostras complexas como plasma e soro humano⁴³.

Com o uso de colunas preenchidas com RAM, as amostras são injetadas, diretamente na coluna, e as macromoléculas não são adsorvidas, enquanto os analitos são retidos por interações hidrofílicas ou eletrostáticas nos sítios ativos do material. Os RAMs possuem alta resistência física, boa capacidade de retenção e reprodutibilidade, possibilitando uma quantificação exata e precisa.

Considerando o desempenho dos RAMs para determinações de espécies em amostras complexas, ricas em proteínas, recentemente, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo reagentes sólidos, de acesso restrito, para aplicação na área ambiental e de exposição ocupacional. Em dois dos trabalhos, foram desenvolvidos nanotubos de carbono de acesso restrito RAM-CNTs para extração de cádmio e chumbo de amostras de soro humano^{44,45}.

A propriedade de “restrição”/separação e pré-concentração do RAM, está baseada na ligação de moléculas de Albumina (BSA) no material sólido (e.g. nanotubo de carbono NTC). A BSA, ligada ao NTC, originando o material denominado RAM-NTC, produz um encapsulamento do NTC, assim, quando uma amostra aquosa permeia por uma coluna contendo RAM-NTC, o analito atravessa os poros do BSA e são adsorvidos no NTC, por outro lado, as moléculas grandes (proteínas) presentes nas amostras, são repelidas pela BSA e não adsorvem no material. Justifica-se assim a denominação acesso restrito, isto é, apenas as moléculas pequenas tem acesso ao adsorvente.

2.4 FIBRAS DE CARBONO NÃO ATIVADAS (NACF) E ATIVADAS (ACFS)

As fibras de carbono não ativadas (NACF) e ativadas (ACFS) são materiais de adsorção rápida, produzidas com tecido de poliacrilonitrila (PAN). Possuem características especiais quando comparadas com carvão ativado, são autossustentáveis e podem ser transformadas em fio e tecido. As ACFs apresentam em sua superfície, poros bem definidos que proporcionam alta e rápida capacidade de adsorção para componentes específicos com pequenas dimensões moleculares como íon, orgânicos e metais. Uma importante característica que faz com que a ACFs seja material adsorvente especial é sua distribuição de tamanho de poro⁴⁶.

Nas ACFs, diversos microporos podem ser encontrados em sua superfície alcançando mais rápidos e menos energéticos mecanismo de adsorção, em especial nos gases. Ela é muito utilizada em purificação de ar, tratamento de água, adsorção e dessorção para compostos orgânicos e solventes e na área militar como roupas de proteção e máscaras. Possui densidade consideravelmente inferior à fibra de carbono regular, o que a torna ideal para aplicações que exigem baixo peso. Uma das limitações da utilização da ACFS é seu custo ser relativamente alto.

As fibras podem ser caracterizadas por diferentes técnicas: composição elementar, distribuição de carga e grupos superficiais, ângulo de contato, espectroscopia XPS, Raman, condutividade, biocompatibilidade “*in vivo*”, isotermas de N₂ a 77K, isotermas de adsorção em fase líquida, SEM e DRX^{47,48}.

As caracterizações revelaram o potencial das fibras de carbono como suporte por biocompatibilidade, inércia química, carga superficial, molhabilidade, disponibilidade de área superficial, distribuição de micro e mesoporos e condutividade elétrica entre outras. Os arcabouços de fibras de carbono 3D são permeáveis, pois possuem espessura de 15 a 25 microm, carga negativa, capilaridade, podem ser revestidas, adsorventes e com atividade superficial. As caracterizações mostraram que as fibras podem receber deposição de nanopartículas de metais, por redução direta carbono-metal ou indireta por deposição externa.

A fibra de carbono é um suporte para amostras não condutivas, para

microscopia ótica e eletrônica devido a condutividade das fibras. Esta propriedade permite propor seu uso como suporte (sem metalização) para análise de amostras biológicas após o cultivo celular ou retiradas de implantes “*in vivo*”, por ultracongelamento e liofilização, sem a necessidade de deposição de metais de recobrimento⁴⁹.

2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE PROCESSOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

Otimizar um sistema, consiste em realizar experimentos de maneira sistemática com o intuito de verificar quais as melhores condições para se realizar uma determinada tarefa. Convencionalmente, pode-se verificar duas maneiras principais de se fazer a otimização, que são os sistemas monovariado e multivariado. A Quimiometria é uma área da ciência que envolve ferramentas da estatística para se otimizar sistemas químicos de maneira multivariada. Os sistemas univariados consistem em fixar todas as variáveis e alterar apenas uma de cada vez, já nos sistemas multivariados, como a própria denominação indica, faz-se experimentos variando-se todas as variáveis simultaneamente.

Dentre as vantagens dos sistemas multivariados estão: menor número de experimentos, portanto maior rapidez e menor custo, e também a produção de resultados mais confiáveis, uma vez que fornece informações sobre possíveis interações entre as variáveis. Por outro lado, os sistemas multivariados exigem um conhecimento de estatística maior e cálculos matemáticos mais complexos, quando comparados ao sistema monovariado⁵⁰.

Tipicamente, na otimização multivariada, faz-se uma triagem empregando planejamento fatorial em dois níveis, para se verificar quais as variáveis que são significativas no sistema, e numa segunda etapa pode-se se empregar uma matriz de Doehlert para produzir modelos quadráticos que permitem a construção de superfícies de reposta e consequente obtenção de valores máximos e ou mínimos de cada variável. Opcionalmente pode se fazer diretamente uma matriz de Doehlert, pulando a etapa de triagem com planejamento fatorial⁵¹. No presente trabalho, com a

aplicação da Quimiometria, foi possível avaliar os fatores que influenciam no sistema e encontrar as melhores condições em termos de resposta analítica.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo a síntese e avaliação de materiais extratores, de acesso restrito, a partir da fibra de carbono, modificada com albumina bovina, buscando o desenvolvimento de métodos analíticos, com sistema de análise em fluxo e detecção por absorção atômica em chama, para determinação de cádmio e chumbo em amostras de água e de soro de leite.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) montagem de uma minicoluna com acfs para pré-concentração de cd e pb;
- b) montagem do sistema fia em linha única para realizar a pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo com espectrometria de absorção atômica;
- c) otimização das variáveis do sistema fia: concentração dos reagentes e vazão, empregando ferramentas quimiométricas como: planejamento fatorial, matriz de doehlert e superfície de respostas;
- d) efetuar o encapsulamento do material adsorvente (fibra de carbono) com albumina bovina afim de obter o material de acesso restrito;
- e) avaliar a capacidade adsorvente dos analitos: cádmio e chumbo no material;
- f) estudo de interferentes, empregando quimiometria;
- g) estudo de exatidão através de teste de adição e recuperação;
- h) aplicação da metodologia em amostras de água e soro de leite.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS

Espectrômetro de absorção atômica com chama de ar-acetileno (AA-7000, Shimadzu, Japão), acoplado com lâmpada de cátodo oco de chumbo (10 mA, 283,3 nm, Hamamatsu Photonics, Japão), lâmpada de cátodo oco de Cd (8 mA, 228,8 nm, Hamamatsu Photonics, Japão) e correção de background com lâmpada de Deutério (Shimadzu, Japão). Para a propulsão dos fluidos, foi utilizada uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça) de oito canais equipada com tubos de Tygon. Um injetor comutador 2-3-2 feito em acrílico foi utilizado para comutar as etapas de pré-concentração/eluição. Tubos de polietileno com 0.8 mm de diâmetro interno foram empregados para a condução dos fluidos.

Para medidas dos valores de pH utilizou-se um pHmetro (Metrohm 827).

Para pesagem dos reagentes foi utilizada uma balança analítica (Metler Toledo, modelo HD) com precisão de $\pm 0,1$ mg.

4.2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Para a purificação da água utilizada no preparo de todas as soluções, dispôs-se de um sistema de purificação Milli-Q® marca Millipore® (Bedford, MA, USA). A vidraria foi mantida em solução de HNO₃ 10% (v/v) durante 12h, para descontaminação. Antes do uso, elas foram enxaguadas com água desionizada e secas em ambiente livre de poeira.

As soluções foram preparadas da seguinte forma:

- a) soluções padrão de cádmio para curva de calibração sem e com pré-concentração estas soluções foram preparadas a partir da

diluição de uma solução estoque de cádmio (sigma-aldrich) 1000 mg L⁻¹;

- b) soluções padrão de chumbo para curva de calibração sem e com pré-concentração. preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de cádmio (sigma-aldrich) 1000 mg L⁻¹;
- c) solução padrão de ácido nítrico utilizada como eluente preparadas a partir da diluição de HNO₃ 65% p.a (vetec).

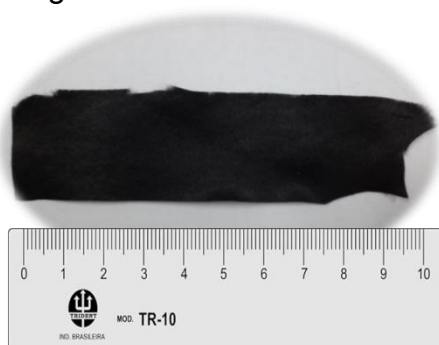
4.3 FIBRAS DE CARBONO NÃO ATIVADAS (NACF) E ATIVADAS (ACFS)

As fibras de carbono (Figura 1) foram produzidas pelo Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo (FATEC- SJC, SP\ITAINPE), que dispõe de equipamento e expertise no processo de carbonização e ativação das fibras de carbono. Foram obtidas por tratamento térmico com ativação conjunta^{52,53}. A síntese das fibras de carbono envolve oxidação térmica de PAN têxtil (200 ktex\5.0 dtex) em 2 etapas. A primeira etapa a 200° C por 50 minutos e a segunda etapa a 300°C por 50 minutos. O PAN oxidado é transformado em feltro com 200 g m⁻² e contém 3 mm de espessura. O feltro de PAN oxidado é a fibra de carbono não ativada (NACF) e, após a ativação, denominada fibra de carbono ativada (ACF). Com a carbonização o PAN oxidado perde cerca de 50% de massa e encolhe linearmente em 10%. Controla-se o encolhimento para evitar perdas das propriedades mecânicas. Logo após introduz-se o material em forno elétrico tubular para purga e adequação da atmosfera para a carbonização até 1000°C em taxa de aquecimento de 30°C min⁻¹ em atmosfera de argônio (detalhe com 20 minutos a 1000°C para garantia do processo de carbonização, sendo resfriado a temperatura ambiente em argônio).

As NACFs carbonizadas a 1000°C por 50 minutos sofrem a ativação, a atmosfera de Argônio (Ar) é substituída por dióxido de carbono (CO₂). Utiliza-se o tempo de ativação mínimo para garantir as propriedades mecânicas e carbonização para obtenção de fibras ACF. As fibras de carbono produzidas possuem distribuição de micro e mesoporos, com distribuição de microporos < 3,2

nm (média de 1,2 nm) e área superficial de 1.300 m² por grama de feltro ativado. São caracterizadas por diferentes técnicas: composição elementar, distribuição de carga e grupos superficiais, ângulo de contato, espectroscopia XPS, Raman, condutividade, biocompatibilidade “in vivo”, isothermas de N₂ a 77K, isothermas de adsorção em fase líquida, SEM e DRX entre outras.

Figura 1 - Fibra de Carbono

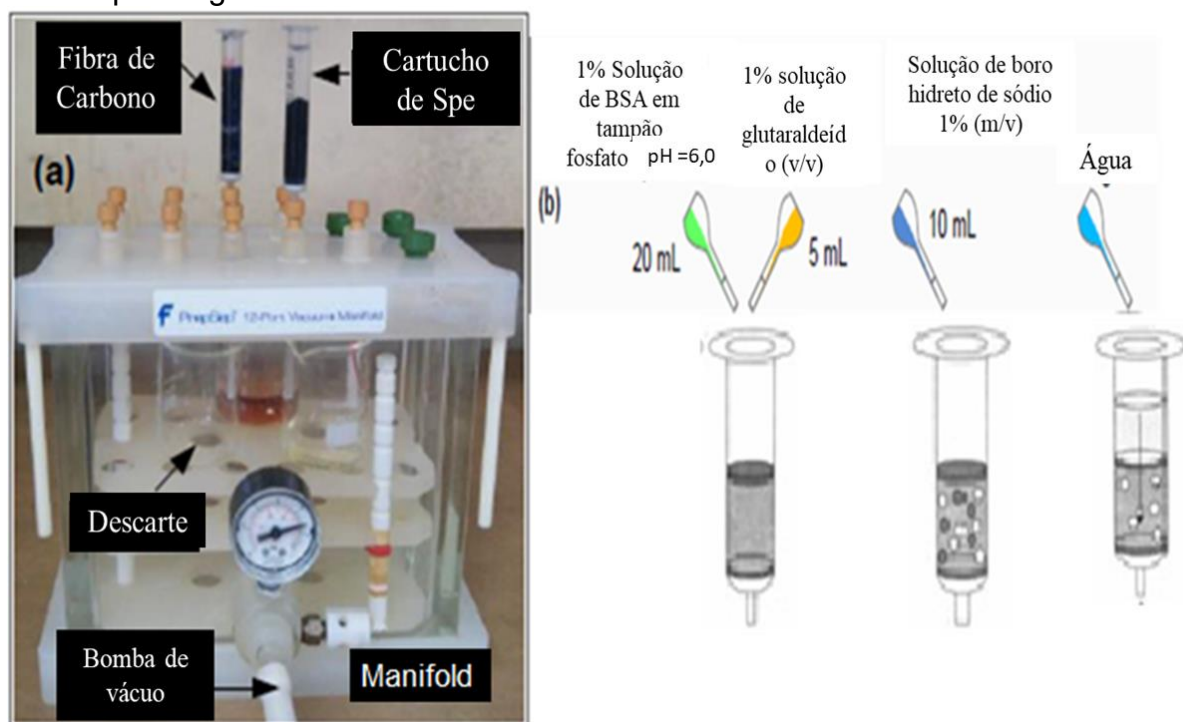


Fonte: Da autora

4.4 MATERIAL DE ACESSO RESTRITO

Para a síntese dos materiais de acesso restrito, o material sólido de partida foi à fibra de carbono (síntese acima). Introduziu-se o material sólido (FC) em cartucho de SPE, onde foi percolado 20 mL de albumina de soro bovino (BSA) 1% (m/v) em tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ (pH 6,0), em seguida, misturou-se 20 mL de solução de glutaraldeído 1% (m/v) ao material sólido, seguido de repouso por 5 h. Após o escoamento da solução residual transferiu-se o material para um béquer de 100 mL de solução de borohidreto de sódio 1% (m/V). O material sólido foi lavado com água para a eliminação de resíduos^{54,55}. (Figura 2)

Figura 2 – (A) Sistema utilizado para a síntese do material de acesso restrito e (B) Esquema geral do revestimento com BSA



Fonte: Da autora

4.5 PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E LEITURA

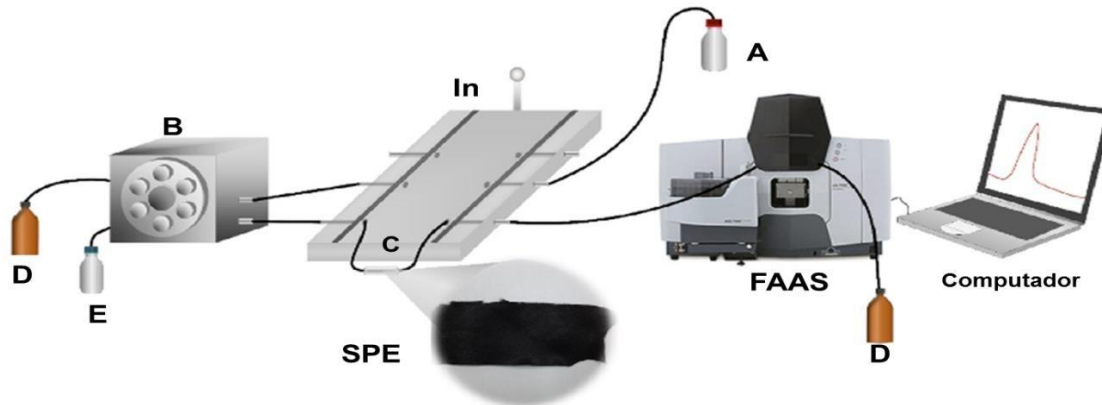
Os adsorventes foram empregados de duas maneiras: Em batelada, e em fluxo. Fez-se a eluição com 5 mL de ácido nítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e levou-se o eluato para a leitura no FAAS. Para o sistema em fluxo contínuo, foram construídas colunas com tubos de polietileno ($0,45 \times 13 \text{ mm}$), preenchidas com (cerca de 100 mg) o material de adsorvente, as quais foram acopladas, com auxílio de um injetor comutador, diretamente no aparelho de leitura, espectrômetro de absorção atômica FAAS, através de tubos conectores. As alíquotas do eluato foram inseridas diretamente no aparelho.

4.6 EQUIPAMENTOS

Para determinação do cádmio e chumbo utilizou-se um sistema FIA FAAS mostrado na figura 3 abaixo. Este é composto por um espectrômetro de absorção atômica Shimadzu AA- 6800 (Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com uma lâmpada de cátodo oco de cádmio ($\lambda = 228,8\text{nm}$) ou chumbo ($\lambda = 217,0\text{ nm}$) e uma lâmpada de deutério para correção de fundo.

O sistema FIA contém bomba peristáltica (Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça), equipada com tubos de Tygon®, utilizado para impulsionar todas soluções reagentes e amostras. Um injetor comutador em acrílico foi utilizado para selecionar as etapas de lavagem e eluição/amostragem durante as etapas de extração/pré-concentração.

Figura 3 - Representação esquemática do sistema de análise em fluxo



Fonte: Da autora

Legenda: A, amostra; E, eluente; D, descarte; In, injetor proporcional C, coluna de pré-concentração; B, bomba peristáltica, FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama.

4.7 ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO

4.7.1 Planejamento Fatorial de dois níveis para Cádmio

Vazão de pré-concentração (VP), pH da solução (pH) e concentração do eluente (CE) e suas possíveis interações no sistema de pré-concentração foram investigados através de um planejamento fatorial 2^3 envolvendo 8 experimentos em duplicata.

As demais variáveis foram fixadas nos seguintes valores: concentração de Cádmio $300 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão de eluição $7,7 \text{ mL min}^{-1}$ visando um melhor desempenho analítico e volume de pré-concentração 25 mL, estes experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória.

Os dados experimentais foram processados usando-se planilhas do Excel-Microsoft®.

4.7.2 Matriz de Doehlert para três fatores para cádmio

A partir do resultado obtido no planejamento fatorial, escolheram-se os níveis para o planejamento de Doehlert. Os experimentos foram realizados em triplicata no ponto central para cálculo do erro experimental. As condições experimentais utilizadas foram concentração de Cádmio $50 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão de eluição $7,7 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de pré-concentração 25 mL.

4.8 ESTUDO DO VOLUME DE AMOSTRA PARA CÁDMIO

Explorando o sistema em relação ao volume de pré-concentração, fez-se um estudo gradativo do volume de amostra para pré-concentração. Inseriu-se no sistema 10,15,20,30,40,60,100 mL de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (II) o procedimento foi realizado em duplicata usando o sistema SPE-FIA-FAAS. O estudo univariado do volume de pré-concentração da solução padrão foi realizado nas condições ótimas obtidas através do planejamento de Doelhart pH 6,0 e concentração do eluente HNO_3 $0,67 \text{ mol L}^{-1}$ e vazão de pré concentração $5,7 \text{ mL min}^{-1}$.

4.9 CURVA ANALÍTICA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEM PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO

4.9.1 Curva com pré-concentração

Preparou-se 7 padrões de Cd(II), todos em pH 5,7 nas concentrações $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $3 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $15 \mu\text{g L}^{-1}$, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $25 \mu\text{g L}^{-1}$, empregou-se 25 mL dessas soluções, e as leituras foram realizadas em triplicata.

4.9.2 Curva analítica sem pré-concentração

As leituras foram realizadas diretamente no FAAS. Preparou-se 7 soluções de Cd (II) nas concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,75 \text{ mg L}^{-1}$, essas soluções foram injetadas diretamente na

chama do FAAS e as leituras foram realizada em triplicata.

4.10 ESTUDO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E DE FLUXO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO

4.10.1 Planejamento Fatorial de dois níveis para Chumbo

Para o sistema de chumbo foram investigados pH da solução (pH), a Vazão de pré- concentração (VP), a concentração do eluente (CE) e suas possíveis interações no sistema de pré-concentração através de um planejamento fatorial 2^3 envolvendo 8 experimentos em duplicata.

As condições experimentais escolhidas foram a concentração de Chumbo $300 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão de eluição $7,7 \text{ mL min}^{-1}$ visando um melhor desempenho analítico e volume de pré-concentração 25 mL, estes experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória. Os dados experimentais foram processados usando-se planilha do Excel[®], estabelecendo significância estatística com nível de confiança 95%.

4.10.2 Matriz de Doehlert para dois fatores para Chumbo

A partir do resultado obtido no planejamento fatorial, escolheram-se os níveis para o planejamento de Doehlert. Os experimentos foram realizados em triplicata no ponto central para cálculo do erro experimental. As condições experimentais utilizadas foram concentração de Chumbo $300 \mu\text{g L}^{-1}$, vazão de eluição $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de pré- concentração 20 mL.

4.11 CURVA ANALÍTICA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEM PRÉ CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO

4.11.1 Curva com pré-concentração

Preparou-se 7 padrões de Pb(II), todos em pH 5,8 nas concentrações de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ à 225 $\mu\text{g L}^{-1}$, empregou-se 25 mL dessas soluções, e as leituras foram realizadas em triplicata.

4.11.2 Curva analítica sem pré-concentração

As leituras foram realizadas diretamente no FAAS e foram preparadas 6 soluções de Pb (II) nas concentrações de 1,0 mg L^{-1} a 3,0 mg L^{-1} , essas soluções foram injetadas diretamente na chama do FAAS e as leituras foram realizada em triplicata.

4.12 ESTUDOS DE INTERFERENTES

Para avaliação de possíveis interferências, no método FIA foi feito um levantamento na resolução n° 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA⁶, que estabelece o limite máximo de tolerância (LMT) para possíveis contaminantes inorgânicos encontrados em águas doces.

Para esse estudo, foi utilizada a análise multivariada, baseada em planejamentos fatoriais. A fim de, facilitar a aplicação das matrizes de planejamento, os concomitantes foram divididos em dois grupos e as concentrações de cada constituinte (interferentes) foi estabelecida para os níveis. (Tabela 1).

Tabela 1 - Grupos e Planejamento Fatoriais dos interferentes

Grupo	Planejamento Fatorial	Interferentes
1	2 ³	Ca, Fe, Zn
2	2 ³	Cu, Mn, Sb

Fonte: Da Autora

Para os estudos de cádmio e chumbo, foram feitas soluções contendo concentrações fixas dos analitos sendo, 20 e 150 mg L⁻¹ respectivamente, mais os possíveis interferentes divididos entre os grupos 1 e 2. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL. As condições experimentais utilizadas para leituras da solução pelo método FIA foram as otimizadas anteriormente no sistema sendo para cádmio pH da amostra 6, vazão de pré-concentração 5,5 e concentração do eluente, HNO₃, 0,67 mol L⁻¹. E para chumbo pH da amostra 5,8, vazão de pré-concentração 4,0 mL min⁻¹ e concentração do eluente 1,18 mol L⁻¹.

As Tabelas 2 e 3 mostram os planejamentos fatoriais com cada grupo de interferentes.

Tabela 2 - GRUPO 1 - Níveis do Planejamento fatorial 2^3

Níveis			
Fator (mg L⁻¹)		Mínimo (-)	Máximo (+)
Ca ⁺²		250	500
Fe ⁺³		0,3	0,6
Zn ⁺²		0,18	0,36
Fatores			
Experimento	Ca⁺²(mg L⁻¹)	Fe⁺³(mg L⁻¹)	Zn⁺²(mg L⁻¹)
1	- (250)	- (0,3)	- (0,18)
2	+(500)	- (0,3)	- (0,18)
3	-(250)	+ (0,6)	- (0,18)
4	+(500)	+ (0,6)	- (0,18)
5	-(250)	- (0,3)	+ (0,36)
6	+(500)	- (0,3)	+ (0,36)
7	-(250)	+ (0,6)	+ (0,36)
8	+(500)	+ (0,6)	+ (0,36)

Fonte: Da autora

Tabela 3 - GRUPO 2 - Níveis do Planejamento fatorial 2³

Níveis			
Fator (mg L⁻¹)	Mínimo (-)	Máximo (+)	
Cu ⁺²	0,009	0,018	
Mn ⁺⁷	0,1	0,2	
Sb ⁺⁵	0,005	0,01	
Fatores			
Experimento	Cu⁺²(mg L⁻¹)	Mn⁺⁷(mg L⁻¹)	Sb⁺⁵(mg L⁻¹)
1	- (0,009)	- (0,1)	- (0,005)
2	+(0,018)	- (0,1)	- (0,005)
3	-(0,009)	+ (0,2)	- (0,005)
4	+(0,018)	+ (0,2)	- (0,005)
5	-(0,009)	- (0,1)	+ (0,01)
6	+(0,018)	- (0,1)	+ (0,01)
7	-(0,009)	+ (0,2)	+ (0,01)
8	+(0,018)	+ (0,2)	+ (0,01)

Fonte: Da autora

A resposta para cada experimento foi plotada em gráfico de Pareto, ao se comparar uma solução contendo somente o analito com as soluções contendo além do analito os demais concomitantes.

4.13 FIGURAS DE MÉRITO

4.13.1 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Segundo a IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*)⁵⁶, matematicamente os cálculos referentes ao limite de detecção e quantificação baseiam-se na razão entre o desvio padrão obtido de dez leituras do branco (S_{br}) e o coeficiente angular da curva analítica (b) da equação da curva analítica. Multiplicando-se o valor obtido por três obtém-se o LD (Equação 1) e multiplicando-se por dez o LQ (Equação 2).

$$LD = \frac{(X_{br} + \frac{3 \times S_{br}}{b})}{b} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{(X_{br} + \frac{10 \times S_{br}}{B})}{B} \quad (2)$$

Sendo: X_{br} = média de dez leituras do sinal do branco

S_{br} = Desvio padrão dos sinais de branco

b = coeficiente angular da curva analítica

4.13.2 Precisão

A precisão expressa, sob condições determinadas, a dispersão de resultados entre ensaios independentes, reproduzidos de um mesmo padrão, mesma amostra ou amostras semelhantes⁵⁷. Pode-se representar a precisão pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD), expresso também como coeficiente de variação ($CV = 100 \times RSD$). No presente trabalho, todas as leituras foram feitas com réplicas a fim de se expressar a precisão como CV.

4.13.3 Sensibilidade analítica

A sensibilidade de calibração é numericamente igual ao coeficiente angular da curva analítica, esse parâmetro indica o quanto o método é capaz de diferenciar (detectar) amostras com concentrações próximas.

4.13.4 Exatidão da amostra por adição e recuperação

Consiste em adições de quantidades conhecidas do analito na amostra em que se elimina ou minimiza interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas, onde a matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

5.1.1 Planejamento fatorial de dois níveis para otimização do sistema SPE FIA-FAAS, determinação de cádmio

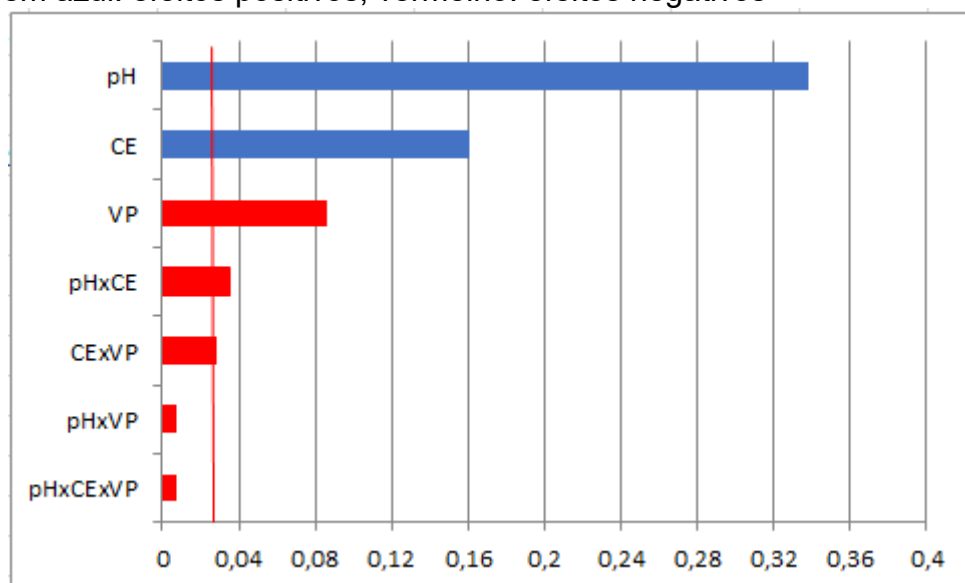
Os resultados experimentais obtidos com o planejamento fatorial 2^3 , para determinação de cádmio, estão descritos na Tabela 4 e apresentados no Diagrama de Pareto mostrado na Figura 4 abaixo.

Tabela 4 - Níveis dos fatores no planejamento 2^3 para cádmio

Níveis					
Sigla	Fator			Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	pH da solução			5,0	7,0
CE	Concentração Eluente (mol L^{-1})			0,1	1,0
VP	Vazão de Pré-concentração (mL min^{-1})			4,0	7,5
Fatores					
Ensaio	pH	CE	VP	Absorbâncias	
1	- (5,0)	- (0,1)	- (4,0)	0,218 – 0,219	
2	+ (7,0)	- (0,1)	- (4,0)	0,592 – 0,592	
3	- (5,0)	+ (1,0)	- (4,0)	0,421 – 0,451	
4	(7,0)	+ (1,0)	- (4,0)	0,723 – 0,785	
5	- (5,0)	- (0,1)	+ (7,5)	0,149 – 0,173	
6	+ (7,0)	- (0,1)	+ (7,5)	0,531 – 0,537	
7	- (5,0)	+ (1,0)	+ (7,5)	0,339 – 0,331	
8	+ (7,0)	+ (1,0)	+ (7,5)	0,649 – 0,600	

Fonte: Da autora

Figura 4 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de concentração de cádmio. 95% de confiança, em azul: efeitos positivos, vermelho: efeitos negativos



Fonte: Da autora

Pode-se observar através do Diagrama de Pareto que os fatores pH, concentração do eluente e vazão de pré-concentração foram significativos com ($p > 0,02$). As interações entre CExVP e pHxCE foram também significativas e apenas as interações pHxVP e pHxCExVP não foram, significativas, demonstrando a importância da otimização multivariada dos fatores.

O primeiro fator mais significativo foi o pH da solução, sendo já esperado levando em consideração o mecanismo de adsorção/dessorção por troca iônica, tem-se que maior concentração hidrogeniônica favorece a dessorção e vice-versa, portanto maiores pH da amostra implica em maior potencial de pré-concentração. O efeito positivo (0,3385) indica que uma maior absorvância é encontrada quando no nível superior, ou seja, a condição em que o pH está em 5,5. A concentração do eluente (CE) foi o segundo fator que mais apresentou efeito significativo, o valor positivo do efeito (0,161) mostra que uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 é efetiva para a eluição do analito, este fato também é condizente com o mecanismo de troca iônica.

O terceiro fator significativo foi a vazão de pré-concentração (VP), que forneceu um efeito negativo (-0,0865) sugerindo que quando se trabalha numa vazão de 3,5 mLmin⁻¹ ocorre um favorecimento do sinal analítico, este fato ocorre devido a cinética de adsorção, uma menor vazão implica em maior tempo de contato entre adsorvente e adsorvato favorecendo a adsorção.

Após a obtenção das informações no planejamento fatorial foi possível montar um novo planejamento e continuar a otimização utilizando uma Matriz de Doehlert.

5.1.2 Otimização utilizando planejamento Doehlert para três fatores, determinação de Cádmio por SPE-FIA-FAAS

Feita a triagem dos fatores, os valores de ótimos para CE, VP e pH foram obtidos utilizando a matriz de Doehlert. O modelo de regressão quadrático, construído a partir dos dados obtidos no planejamento Doehlert (tabela 5), estabelece a relação entre os três fatores e absorbância, e com o método dos mínimos quadrados gerou a seguinte equação:

$$Y = -0,930 + 0,341X_1 + 0,042X_2 - 2,610X_3 + 0,063X_1X_2 + 0,702X_1X_3 + 0,651X_2X_3 - 0,120X_1X_2X_3 - 0,063X_1^2 - 0,034X_2^2 - 0,871X_3^2$$

Onde: X₁ = CE; X₂ = VP; X₃ = pH

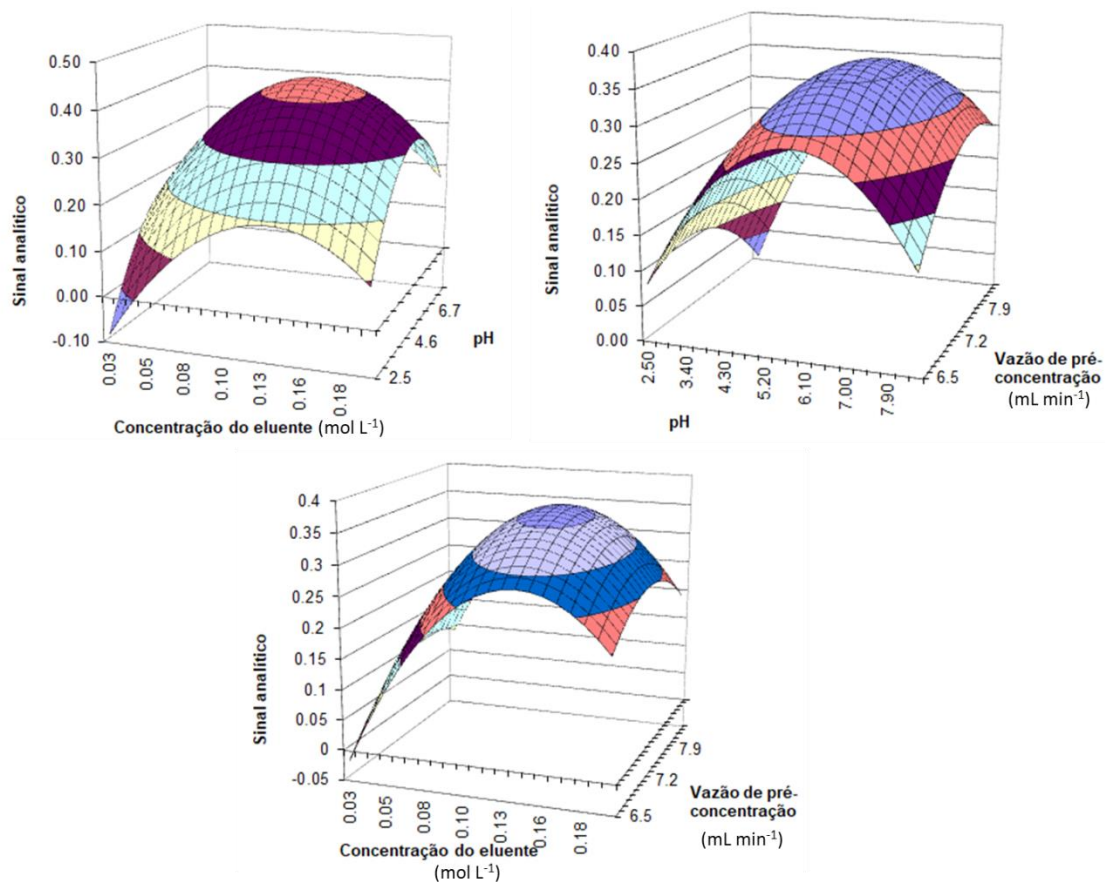
Tabela 5 - Matriz de Dohelert com 3 fatores para otimização do sistema de pré concentração *on line* de Cd^{2+} em fibra de carbono

Experimentos	Fatores			Absorbâncias
	VP (mL min^{-1})	pH	CE (mol L^{-1})	
1	5,5 (0)	6,0 (0)	0,5 (0)	0,651
2	7,5 (1)	6,0 (0)	0,5 (0)	0,471
3	6,5 (0,5)	9,0 (0,866)	0,5 (0)	0,349
4	6,5 (0,5)	7,0 (0,289)	1,0 (0,817)	0,445
5	3,5 (-1)	6,0 (0)	0,5 (0)	0,351
6	4,5 (-0,5)	3,0 (-0,866)	0,5 (0)	0,261
7	4,5 (-0,5)	5,0 (-0,289)	0,1 (-0,817)	0,284
8	6,5 (0,5)	3,0 (-0,866)	0,5 (0)	0,354
9	6,5 (0,5)	5,0 (-0,289)	0,1 (-0,817)	0,267
10	4,5 (-0,5)	9,0 (0,866)	0,5 (0)	0,322
11	5,5 (0)	8,0 (0,577)	0,1 (-0,817)	0,294
12	4,5 (-0,5)	7,0 (0,289)	1,0 (0,817)	0,525
13	5,5 (0)	4,0 (-0,577)	1,0 (0,817)	0,440

Fonte: Da autora

Na figura 5 encontra-se a superfície de resposta obtida a partir dos resultados encontrados nos experimentos da matriz de Doehlert.

Figura 5 - Superfícies de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para Vazão de pré-concentração (VP), pH e Concentração do eluente (CE)



Fonte: Da autora

A análise de variância (ANOVA) mostrou que, não houve falta de ajuste no modelo quadrático e 95,5% da fonte de variação deste modelo é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Dados da ANOVA obtido no planejamento

	F (calculado)	F (tabelado)	
MQR/M Qr	42,29	2,54	Regressão é significativa
MQf/Mq e	0,94	3,81	Sem falta de ajuste
R²	0,965745 762		

Fonte: Da Autora

Legenda: MQR: Média quadrática da regressão, MQr: Média quadrática do resíduo.

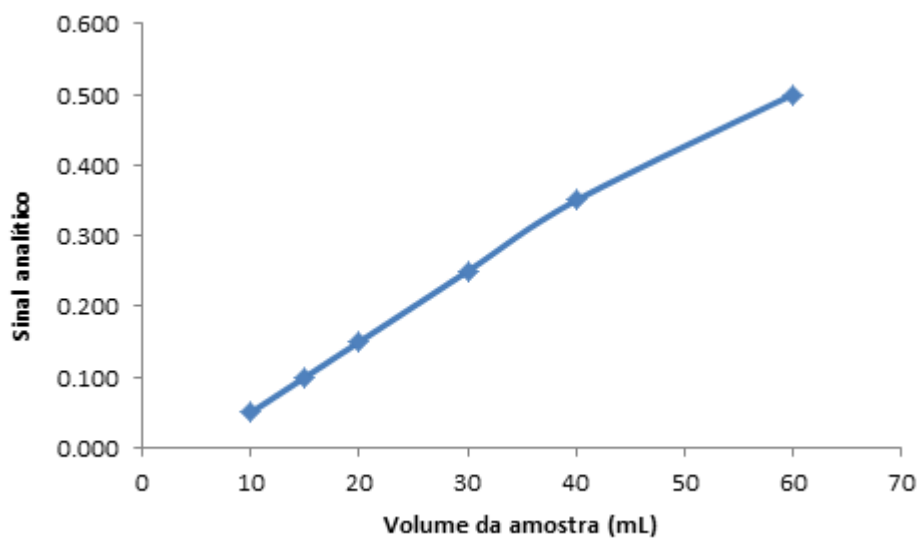
Sendo assim, com as informações encontradas durante o processo de otimização chegou-se as seguintes condições otimizadas: vazão de pré-concentração 5,7 mL min⁻¹, pH da amostra 6,0 e Concentração do eluente = 0,67 mol L⁻¹.

5.1.3 Estudo do Volume da Amostra para a determinação de Cd

A otimização do volume de amostra foi feito de maneira univariada, apenas para confirmar o esperado, isto é, obteve-se como resultado um aumento gradual do sinal analítico na medida em que se aumenta o volume de pré-concentração da solução de cádmio, como mostra a figura 6. Pode-se observar, portanto, que para ter uma maior detectabilidade do sistema, um volume maior de amostra poderá ser pré-concentrado, sem prejuízo na capacidade de adsorção.

Vale ressaltar que a mini coluna suportou bem a passagem de volumes elevados de amostra e durante todo o estudo não se observou efeito de memória mesmo ao passar 100 mL de amostra pela mini coluna de fibra de carbono. Visando uma boa frequência analítica fixou-se o volume de pré-concentração em 20 mL, para a realização dos experimentos.

Figura 6 - Estudo do volume da amostra para a determinação de Cd.

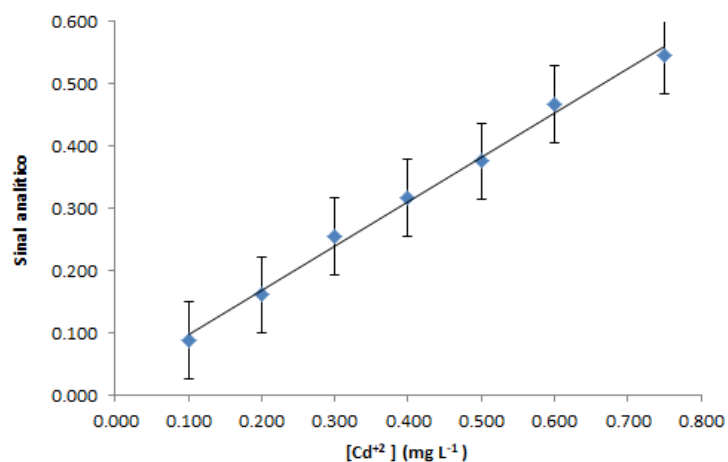


Fonte: Da Autora

5.1.4 Curva analítica para determinação de Cd

Para verificar a sensibilidade do equipamento construiu-se uma curva analítica com leituras diretas na chama do FAAS, conforme representada na figura 7. A faixa linear para esta curva ($A = 0,7114[\text{Cd}^{+2}] + 0,0259$) foi de 0,10 – 0,75 mg L⁻¹, (R=0,9948).

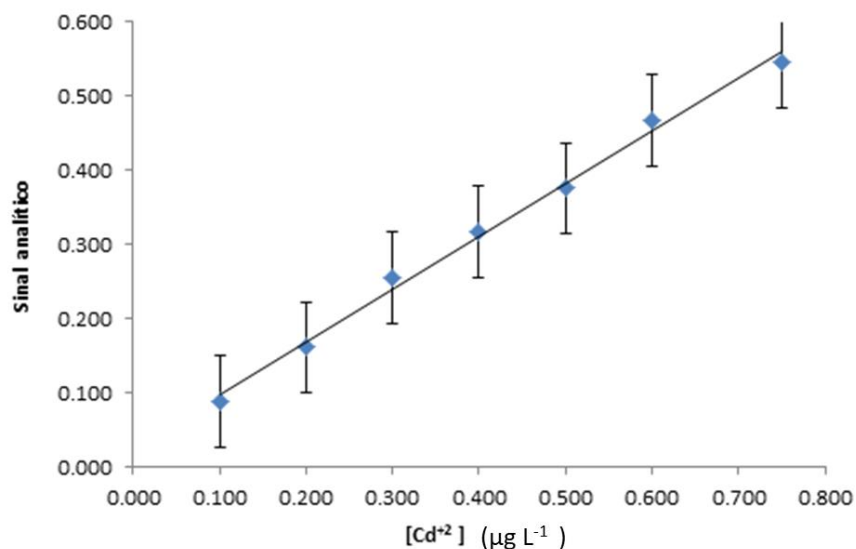
Figura 7 - Curva de Calibração leitura realizada direto na chama no FAAS, para Cd.



Fonte: Da autora

A curva de calibração utilizando a pré-concentração no material adsorvente fibra de carbono está representada na figura 8, utilizando sistema SPE-FIA-FAAS, a faixa linear para a esta curva ($A=0,0101[\text{Cd}^{+2}] + 0,0063$) foi de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ - $25 \mu\text{g L}^{-1}$, ($R=0,9938$).

Figura 8 - Curva de Calibração etapa de pré- concentração Cádmiu utilizando fibra de carbono como material adsorvente

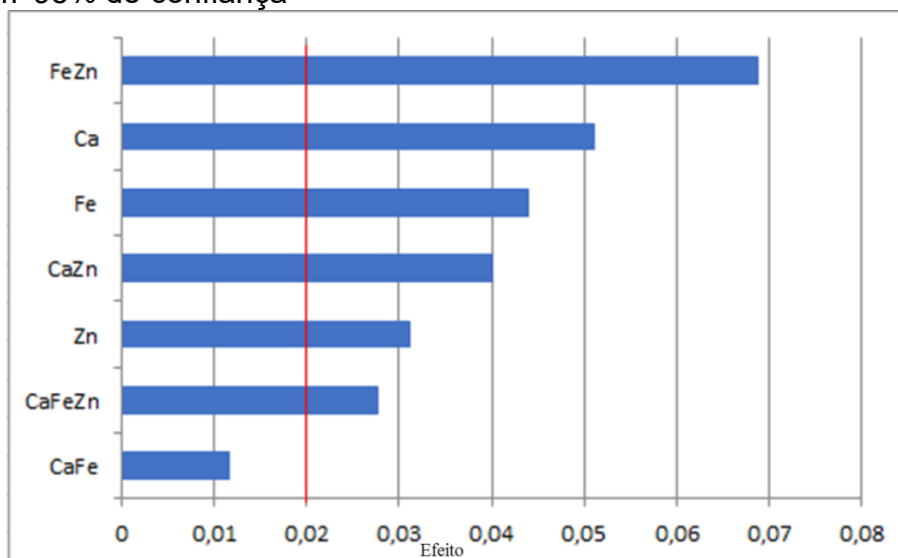


Fonte: Da autora

5.1.5 Análise planejamento fatorial de interferentes no sistemafia para cádmio

Na figura 9 pode-se observar que, para o estudo dos interferentes referentes ao Grupo 1, os fatores principais Ca^{+2} , Fe^{+3} e Zn^{+2} e as interações FeZn , CaZn e CaFeZn apresentaram efeitos significativos, ou seja, quando estiverem presentes no meio (amostra) a resposta analítica poderá ser afetada. Já a interação CaFe não apresentou efeito significativo no método, ou seja, quando estiver presente no meio (amostra), não afetará a resposta analítica. Cabe mencionar que o presente estudo de interferentes, feito de maneira multivariada, tem a vantagem de apresentar as interferências causadas pelas interações, essa informação não é obtida nos estudos convencionais de interferência feito de maneira univariada. Contudo, o resultado demonstra que o método é suscetível às interferências, assim, estratégias adicionais para a eliminação de interferentes deverão ser empregadas.

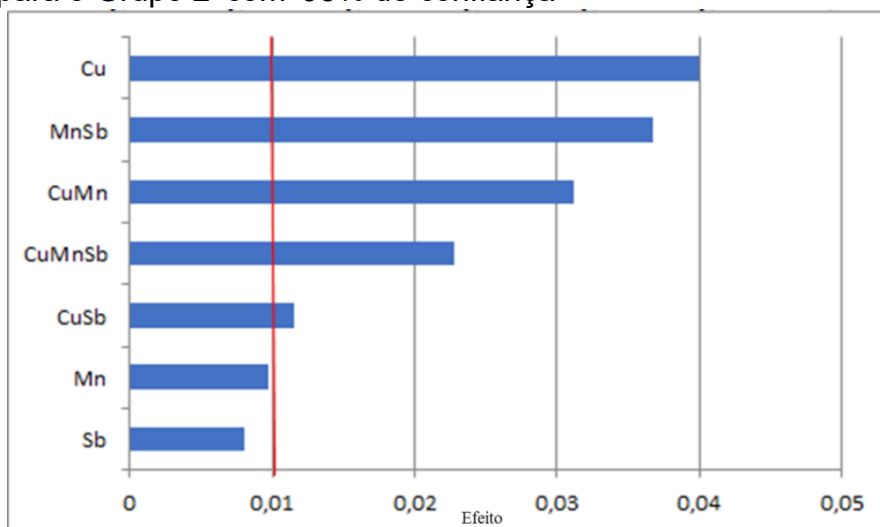
Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de interferentes para Cádmiio para o Grupo 1 com 95% de confiança



Fonte: Da Autora

Para os interferentes referentes ao Grupo 2, podemos observar na figura 10, apenas o efeito principal Cu^{+2} e as interações MnSb , CuMn , CuMnSb e CuSb tiveram efeito significativo, ou seja, quando estiverem presentes no meio (amostra) a resposta analítica poderá ser afetada. Já os efeitos principais Mn^{+7} e Sb^{+5} não apresentaram efeitos significativos no método, ou seja, quando estes estiverem presentes no meio (amostra), não afetará a resposta analítica.

Figura 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de interferentes para Cádmiio para o Grupo 2 com 95% de confiança



Fonte: Da Autora

5.1.6 Figuras de mérito para Cd

Para a determinação de Cd, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram de 0,20 e 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O fator de pré-concentração foi calculado, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré-concentração, a tabela 7 apresenta as figuras de mérito do método proposto.

Tabela 7 - Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Cádmio

Faixa Linear $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7-25,0
Sensibilidade $\text{L}\mu\text{g}^{-1}$	0,01
Limite de Detecção $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2
Limite de Quantificação $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7
Precisão %	2,1
Fator de pré-concentração	14,2

Fonte: Da Autora

A Tabela 8 apresenta uma comparação de características analíticas de métodos reportados na literatura para a pré-concentração de Cádmio⁵⁸. Em relação a outros métodos, o método proposto apresenta uma boa eficiência com destaque para o limite de detecção $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e o fator de pré-concentração 14,2.

Tabela 8 - Comparação de características analíticas de métodos reportados na literatura para a pré-concentração de Cádmio ⁵⁸

Deteccção	Pré-concentração	L.D. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	F.P.	Aplicação	Ref.
FAAS	IIP-CMCS/SiO ₂	1,8	257	Água	59
TS-FF-AAS	Filtro	1,36	60	sedimento	60
ICP-OES	Si+SiO ₂	0,158		CRM-TMDW	61
ICP-OES	Ditizona/Naftaleno	30	13	Salmora	62
FAAS	SiAT	$0,8 \times 10^{-3}$	29	Água	63
FAAS	Vermicomposto	5	100	Água	64
FIA-FAAS	Fibra de Carbono	0,2	14,2	Água	Este trabalho

Fonte: Da autora

5.1.7 Procedimento de otimização para chumbo

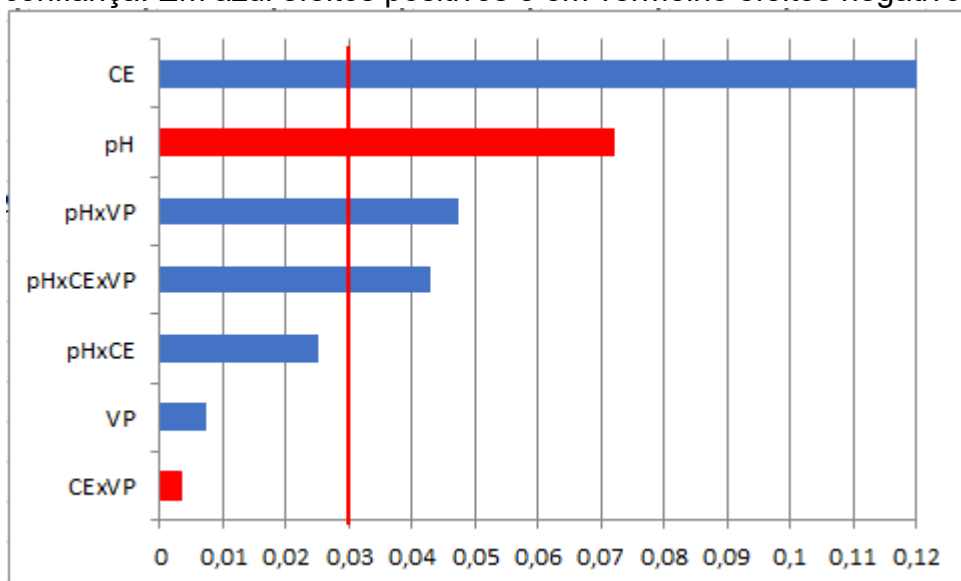
Os resultados experimentais obtidos com o planeamento fatorial 2³, descritos na Tabela 9, estão apresentados no Diagrama de Pareto mostrado na Figura 11 abaixo.

Tabela 9 - Níveis dos fatores no planejamento 2^3 para Chumbo

				Níveis	
Sigla	Fator		Mínimo (-)	Máximo (+)	
pH	pH da solução		5,0	7,0	
CE	Concentração Eluente (mol L^{-1})		0,1	1,0	
VP	Vazão de Pré-concentração (mL min^{-1})		4,0	7,5	
Fatores					
Experimentos	VP (mL min^{-1})	pH	CE (mol L^{-1})	Absorbâncias	
1	- (4,0)	- (5,0)	- (0,1)	0,067- 0,068	
2	- (4,0)	+ (7,0)	- (0,1)	0,110- 0,110	
3	- (4,0)	- (5,0)	+ (1,0)	0,213- 0,201	
4	- (4,0)	+ (7,0)	+ (1,0)	0,221- 0,227	
5	+ (7,5)	- (5,0)	- (0,1)	0,052- 0,053	
6	+ (7,5)	+ (7,0)	- (0,1)	0,102- 0,106	
7	+ (7,5)	- (5,0)	+ (1,0)	0,115- 0,125	
8	+ (7,5)	+ (7,0)	+ (1,0)	0,211- 0,228	

Fonte: Da autora

Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de concentração de chumbo. 95% de confiança. Em azul efeitos positivos e em vermelho efeitos negativos



Fonte: Da autora

No Diagrama de Pareto pode-se observar que os fatores concentração do eluente, pH foram significativos com ($p > 0,03$) e vazão de pré-concentração não foi significativo. As interações entre pHxVP , pHxCExVP foram significativas e pHxCE, CExVP não foram significativas.

A concentração do eluente (CE) foi o fator que mais apresentou efeito significativo, o valor positivo do efeito (0,12475) mostra que uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 é efetiva para a eluição do analito, isso ocorre devido o mecanismo de troca iônica, isto é, o Pb^{+2} é substituído pelos íons H^+ da solução eluente. O segundo fator mais significativo foi o pH da solução com efeito negativo (0,072) indica que uma maior absorvância é encontrada quando no nível inferior, ou seja, a condição em que o pH está em 5, aqui cabe o raciocínio inverso ao da eluição menor concentração de H^+ deixam os sítios do material livres para a adsorção de Pb^{+2} . Após a obtenção das informações no planejamento fatorial é possível montar um novo planejamento e continuar a otimização utilizando uma Matriz de Doehlert.

5.1.8 Otimização utilizando planejamento Doehlert para dois fatores para Chumbo

Feita a triagem dos fatores, os valores de ótimos para CE e pH foram obtidos utilizando a matriz de Doehlert. O modelo de regressão quadrático, construído a partir dos dados obtidos no planejamento Doehlert, estabelece a relação entre os três fatores e absorvância. A análise de variância (ANOVA) mostrou que 95,5% da fonte de variação deste modelo é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na tabela 10 abaixo e a superfície de resposta na figura 12.

Tabela 10 - Matriz de Doehlert com 2 fatores para otimização do sistema de pré concentração *on line* de Pb^{2+} em fibra de carbono

Fatores			
Experimentos	CE (mol L⁻¹)	pH	Absorvância
1	1,6 (0)	5,0 (0)	0,221
2	2,1 (1)	5,0 (0)	0,198 – 0,199
3	1,9 (0,5)	6,0 (0,866)	0,133 – 0,179
4	1,0 (-1)	5,0 (0)	0,238 – 0,209
5	1,3 (-0,5)	4,0 (-0,866)	0,195 – 0,190
6	1,9 (0,5)	4,0 (-0,866)	0,189 – 0,189
7	1,3 (-0,5)	6,0 (0,866)	0,159 – 0,157

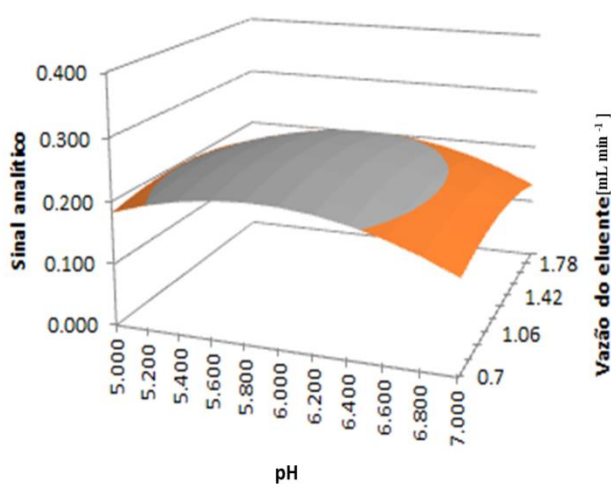
Fonte: Da autora

*O primeiro número representa os valores reais números entre parênteses representam os valores codificados.

A superfície de resposta obtida a partir dos resultados encontrados nos

experimentos da matriz de Doehlert encontra-se na figura 12. Os pontos máximos podem ser calculados sendo pH de 5,8, vazão de pré-concentração de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e a concentração do eluente $1,18 \text{ mol L}^{-1}$, estando os valores dentro do domínio experimental, essa informação pode ser confirmada por meio do valor ótimo obtida pelo programa.

Figura 12 - Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para pH Concentração do eluente (CE)



Fonte: Da autora

A análise de variância (ANOVA) mostrou que não houve falta de ajuste do modelo e que 95,5% da fonte de variação é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na tabela 11 abaixo.

Tabela 11 - Dada da ANOVA obtido no planejamento

	F (calculado)	F (tabelado)	
MQR/M_{Qr}	8,61	3,69	Regressão é significativa
MQf/M_{qe}	0,48	5,59	Sem falta de ajuste
R²	0,843344476		

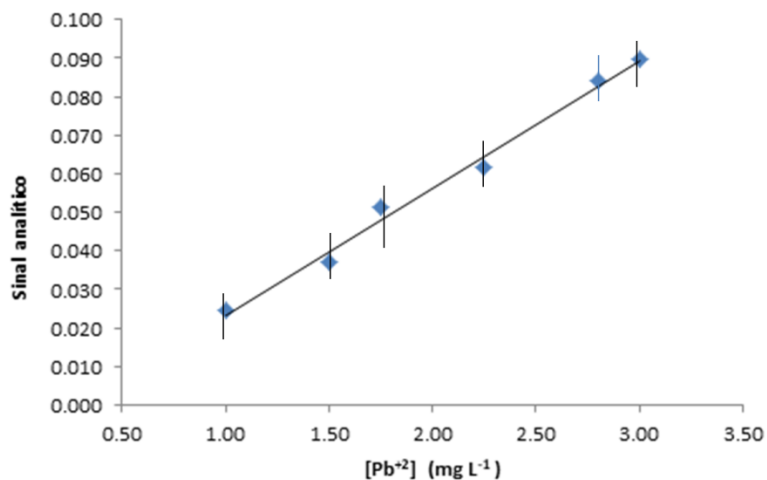
Fonte: Da Autora

Sendo assim, com as informações encontradas durante o processo de otimização chegou-se as seguintes condições otimizadas: pH da amostra 5,8 e Concentração do eluente 1,18 mol L⁻¹.

5.1.9 Curva analítica para determinação de Pb

Avaliando a sensibilidade do equipamento construiu-se uma curva analítica, para Pb, com leituras diretas na chama do FAAS, conforme representada na figura 13. A faixa linear para esta curva foi de 1,0 – 3,0 mg L⁻¹, (R=0,991) com uma regressão linear $A=0,0331[Pb^{+2}] + 0,0098$.

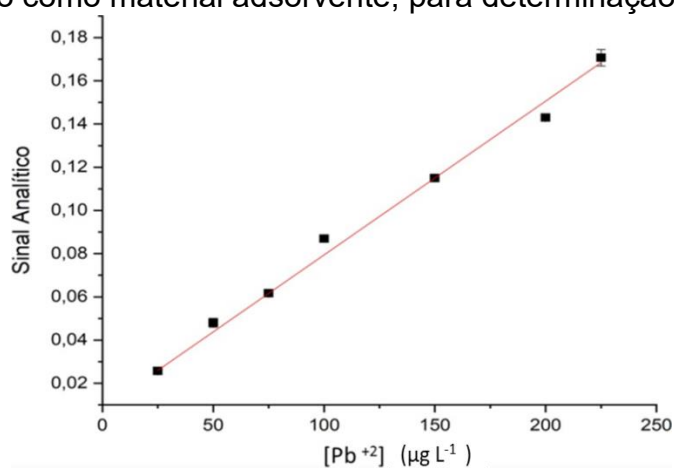
Figura 13 - Curva de Calibração leitura realizada direto na chama no FAAS, para determinação de Pb.



Fonte: Da autora

Utilizando a pré-concentração no material adsorvente fibra de carbono está representada na figura 14 a curva analítica, utilizando sistema SPE-FIA-FAAS, a faixa linear para a esta curva foi de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 225 $\mu\text{g L}^{-1}$, ($R=0,993$) com uma regressão linear $A= 7 \times 10^{-5} \text{Pb}^{+2} + 0,0117$.

Figura 14 - Curva de calibração etapa de pré- concentração cádmio utilizando fibra de carbono como material adsorvente, para determinação de Pb.



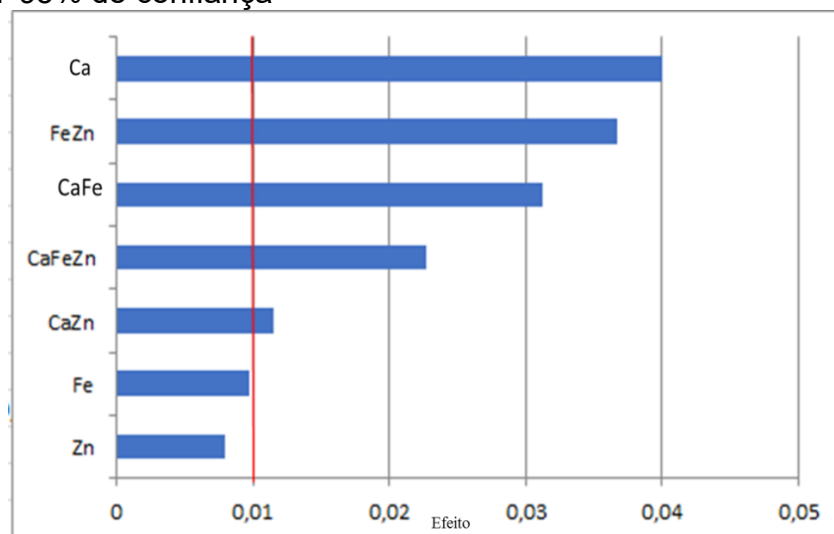
Fonte: Da autora

5.1.10 Análise planejamento fatorial de interferentes no sistema para chumbo

Para os estudos dos interferentes do Grupo 1 pode-se observar na figura 15 que o efeito principal Cu^{+2} e as interações FeZn, CaFe, CaFeZn, e CaZn apresentaram efeito significativo, ou seja, quando estiverem presentes no meio (amostra) a resposta analítica poderá ser afetada. Somente os efeitos principais Fe^{+3} e Zn^{+2} não apresentaram efeitos significativos no método, portanto, a presença dos mesmos não afetará resposta analítica.

É importante salientar que a interação FeZn se mostrou significativa, por outro lado individualmente nenhum desses íons são interferentes, essa informação só foi possível devido ao uso de planejamento multivariado uma vez que os testes convencionais de interferência não produzem informação sobre interações.

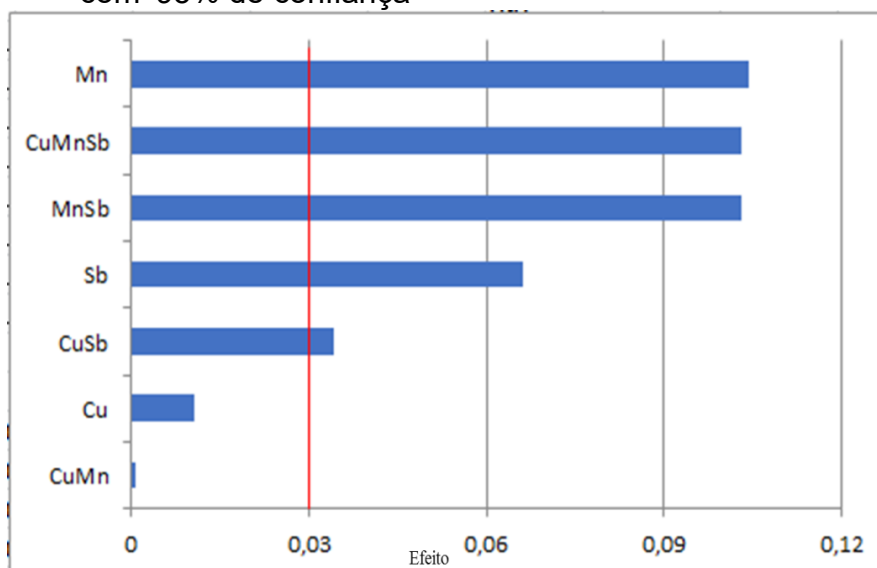
Figura 15 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de interferentes para Chumbo para o Grupo 1 com 95% de confiança



Fonte: Da Autora

Na figura 16 podemos observar que os interferentes referentes ao Grupo 2 os efeitos principais Mn^{+7} e Sb^{+5} e as interações CuMnSb, MnSb e CuSb tiveram efeito significativo, ou seja, quando estiverem presentes no meio (amostra) a resposta analítica poderá ser afetada. Já o efeito principal Cu^{+2} e a interação CuMn não apresentaram efeitos significativos no método, ou seja, quando estes estiverem presentes no meio (amostra), não afetará a resposta analítica.

Figura 16 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de determinação online de interferentes para Chumbo para o Grupo com 95% de confiança



Fonte: Da Autora

5.1.11 Figuras de mérito

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) 3,2 e 10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O fator de pré-concentração foi calculado, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré- concentração, a tabela 12 apresenta as figuras de mérito do método proposto.

Tabela 12 - Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Chumbo

Faixa Linear $\mu\text{g L}^{-1}$	10,50 - 225
Sensibilidade $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$	7×10^{-5}
Limite de Detecção $\mu\text{g L}^{-1}$	3,21
Limite de Quantificação $\mu\text{g L}^{-1}$	10,50
Precisão %	2,05
Fator de pré concentração	21,14

Fonte: Da autora

A Tabela 13 apresenta uma comparação dos tipos de detecção e características analíticas de métodos reportados na literatura para a pré-concentração de chumbo⁶⁵. Em relação a outros o método proposto apresenta uma boa eficiência com destaque para o limite de detecção $3,6 \mu\text{L}^{-1}$ e o fator de pré-concentração de 21,14.

Tabela 13 - Tipos de detecção e características analíticas de métodos reportados na literatura para a pré-concentração de chumbo

Sorvente	Método de extração	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	Técnica de detecção	Referências
HA-Fe ₃ O ₄ MNPs	d-SPE	4,9	FAAS	66
SiO ₂ / V ₂ O ₅	SPE	8,42	FAAS	67
Co-MNPs	d-SPE	7,77	SQT-FAAS	68
N, N-dimetil-octilamina	d-SPME	2,60	FAAS	69
MWCNTs-Fe ₃ O ₄	d-MSPE	50,0	FAAS	70
XAD-1180	SPE	5,0	FAAS	71
Poly (vinylimidazole-co-ethylene glycol dimethacrylate)	SPE online	2,46	FAAS	72
Triton X-100	CPE	0,08	GFAAS	73
Fibra de carbono	FIA-SPE	3,16	FAAS	Este trabalho

Fonte: Da autora

5.1.12 Exatidão do método e aplicação em amostras

Testes de exatidão do método foram estudados em simultaneamente com as análises das amostras. A exatidão do método foi comprovada por meio de testes de adição e recuperação em diferentes amostras de soro de leite. As amostras de soro de leite foram enriquecidas com quantidades conhecidas de cádmio e chumbo nas seguintes concentrações $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

As amostras de soro de leite foram coletadas em supermercados na cidade de Alfenas (Tabela 14 e Tabela 15) e resultados para cádmio foram entre 104,6 e 110,8% de recuperação e para chumbo 96 e 104%.

Os limites de quantificação obtidos nas amostras tanto para teste de cádmio ($0,81 \mu\text{g L}^{-1}$) e para teste de chumbo ($0,75 \mu\text{g L}^{-1}$) foram menores que o limite

máximo estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância da Saúde, ANVISA, em sua resolução-RDC No. 42⁷ (0,05 mg kg⁻¹) e (0,02 mg kg⁻¹) e pela Autoridade Europeia de Segurança Alimentar, EFSA⁷⁴, (0,0025 mg L⁻¹) e (0,01 mg L⁻¹). Portanto, esse método é adequado para monitorar esta amostra.

Tabela 14 - Adição e recuperação em amostras de soro de leite desnatado, inteiro e semi desnatado com a etapa de pré-concentração no sistema on-line para a determinação do Cd⁺²

Amostra Soro de leite	Conc. Cd⁺² adicionada (µg L⁻¹)	Conc. Cd⁺² Obtida (µg L⁻¹)	% Recuperação
Leite desnatado	0	Não detectado	110,6
A	5	5.53	
Leite desnatado	0	Não detectado	
B	5	5.24	104,8
Leite desnatado	0	Não detectado	
C	5	5.48	109,6
Leite semi desnatado	0	Não detectado	
A	5	5.5	110,4
Leite semi desnatado	0	Não detectado	
B	5	5.54	110,8
Leite integral	0	Não detectado	
A	5	5.23	104,6
Leite integral	0	Não detectado	
B	5	5.51	110,2

Fonte: Da autora

Tabela 15 - Adição e recuperação em amostras de soro de leite desnatado, inteiro e semi desnatado com a etapa de pré-concentração no sistema on-line para a determinação do Pb^{+2}

Amostra Soro de leite	Conc. Pb^{+2} adicionada ($\mu g L^{-1}$)	Conc. Pb^{+2} Obtida ($\mu g L^{-1}$)	% Recuperação
Leite desnatado	0	Não detectado	
A	100	95.74	96
Leite desnatado	0	Não detectado	
B	100	100.02	100
Leite desnatado	0	Não detectado	
C	100	104.31	104
Leite semi desnatado	0	Não detectado	
A	100	103.02	103
Leite semi desnatado	0	Não detectado	
B	100	97.45	97
Leite integral	0	Não detectado	
A	100	99.02	99
Leite integral	0	Não detectado	
B	100	99.41	99

Fonte: Da autora

6 CONCLUSÃO

A fibra de carbono funcionalizada com BSA foi aplicado como adsorvente no FIA-SPE-FASS para determinação] de Cd e Pb em amostras de soro de leite, e apresentou bom desempenho em termos de precisão e exatidão. Também apresentou LD e LQ adequados para aplicações nessas amostras. As ferramentas quimiométricas, empregando planejamento fatorial e matriz de Doehlert, melhoraram de forma confiável a otimização do método e reduziram o número de experimentos, conseqüentemente o tempo e os custos das análises.

Os fatores de pré-concentração de 14,2 e 21,14 foram próximos aos outros adsorventes relatados na literatura, como a sílica, que tem um fator de Cd de pré-concentração de 18,44 e o carvão ativado que possui um fator de Pb de pré-concentração 21,0. A frequência de pré-concentração e leituras de amostras e/ou padrões foi de 12 h⁻¹. É importante ressaltar que, apesar de ter ocorrido algumas interferências a quantidade destes concomitantes presentes em água natural é bem inferior aos limites toleráveis. Portanto, como foi apresentado, o método foi aplicado com exatidão e precisão satisfatórias em amostras de água natural, bem como em soro de leite. Além disso, o material é de baixo custo, reciclável, e o sistema FIA-SPE-FAAS reduz o consumo de reagentes e amostra, e gera menos resíduos, sendo compatível com a química verde.

REFERÊNCIAS

1. LIU, X. *et al.* Heavy metal distribution and bioaccumulation combined with ecological and human health risk evaluation in a typical urban plateau lake, southwest China. **Front Environ Sci**, v. 10, 2022.
2. KUMAR, V. *et al.* Global Evaluation of Heavy Metal Content in Surface Water Bodies: A Meta-Analysis Using Heavy Metal Pollution Indices and Multivariate Statistical Analyses. **Chemosphere**, v. 236, 2019.
doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124364
3. ASLANI, R. *et al.* Determination of heavy metals, nitrate and nitrite in mineral and drinking bottled water in Tehran, Iran: A health risk assessment by Monte-Carlo simulation method. **Heliyon**, v. 10, 2024.
4. SAHA, P.; PAUL, B. Assessment of Heavy Metal Toxicity Related with Human Health Risk in the Surface Water of an Industrialized Area by a Novel Technique. **Hum. Ecol Risk Assess**, v. 25, 2018.
5. YADAV, I. *et al.* Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. **Chemosphere**, v. 218, p. 1100-1113, 2019.
6. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (BRASIL). **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2005.
7. ANVISA. **Resolução - RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2017.
8. REVATHY, S. *et al.* Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 22, p. 773–786, 2020.
9. SOTOUNEH, F. *et al.* Simultaneous preconcentration and determination of trace metals in edible plants and water samples by a novel solvent bar microextraction using a meltblown layer of facemask as the extractant phase holder combined

- with FAAS. **Microchemical Journal**, v. 190, 2023.
10. CUI, C. *et al.* Restricted accessed material-copper(II) ion imprinted polymer solid phase extraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of free Cu(II) in urine and serum samples. **Talanta**, v. 116, 2013.
 11. TIANQI, L. *et al.* Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, 2022.
 12. BARBOSA, V. M. P. *et al.* Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 147, p. 478-484, 2016.
 13. RIEUX, L. *et al.* Restricted-access material-based high-molecular-weight protein depletion coupled on-line with nano-liquid chromatography-mass spectrometry for proteomics applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1149, p. 169-177, 2007.
 14. MICHAT, S. *et al.* Effects of environmental and occupational lead toxicity and its association with iron metabolism. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 434, 2022.
 15. BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.
 16. SONG, B. *et al.* Toxic metal contamination effects mediated by hotspot intensity of soil enzymes and microbial community structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 466, 2024.
 17. LÜ, H.; AN, H.; XIE, Z. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan-silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 89–93, 2013.
 18. OLIVEIRA, F. M. *et al.* Assessment of cadmium and iron adsorption in sediment, employing a flow injection analysis system with on line filtration and detection by flame atomic absorption spectrometry and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 809, p. 82-87, 2014.
 19. ARAS, N.; YALÇIN, Ş. Development and validation of a laser-induced breakdown spectroscopic method for ultra-trace determination of Cu, Mn, Cd and Pb metals

- in aqueous droplets after drying. **Talanta**, v. 149, p. 53–61, 2016.
20. BATISTA, É. F.; AUGUSTO, A. D. S.; PEREIRA-FILHO, E. R. Chemometric evaluation of Cd, Co, Cr, Cu, Ni (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and Pb (graphite furnace atomic absorption spectrometry) concentrations in lipstick samples intended to be used by adults and children. **Talanta**, v. 150, p. 206–212, 2016.
 21. SPÍNOLA, A. C. *et al.* Separation and pre-concentration of cadmium, copper, lead, nickel and zinc by solid-liquid extraction of their cocrystallized naphthalene dithizone chelate in saline matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 5, p. 674–678, 2002.
 22. MORAES, F. V. *et al.* Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAT. **Ecletica Química**, v. 28, n. 1, p. 9–17, 2003.
 23. COSTA, L. M. **Amostragem direta de sorvente sólido magnético em espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo em água**. Alfenas: UNIFAL –MG, 2022.
 24. SHAN, X. *et al.* Magnetic solid phase extraction of lead ion from water samples with humic acid modified magnetic nanoparticles prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. **Microchemical Journal**, v. 179, 2022.
 25. SULEJMANOVIĆ, J. *et al.* Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. **Chemosphere**, v. 296, 2022.
 26. AKKAYAA, E. *et al.* Accurate and sensitive determination of lead in black tea samples using cobalt magnetic particles based dispersive solid-phase microextraction prior to slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 297, 2019.
 27. HABILA, M. A. *et al.* A new amine based microextraction of lead (II) in real water samples using flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 214-219, 2019.
 28. FAZELIRAD, H.; TAHER, M. A. A study on the synthesis and application of magnetic nanosorbent for the simultaneous preconcentration and measurement of toxic metals in different real and standard samples. **Measurement**, v. 97, p. 23-28, 2017.
 29. TOKALIOĞLU, S. A.; KARTAL, S. Separation/preconcentration of trace Pb(II) and

- Cd(II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 19-23, 2017.
30. TARLEY, C. R. T. *et al.* Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole-coethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb^{2+} ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 254-263, 2015.
 31. VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. **Chemosphere**, v. 10, 2002.
 32. JARDIM, I. C. S. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v.2, p. 13-25, 2010.
 33. ALMEIDA, A. S. *et al.* Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, v. 41, p. 641-647, 2018.
 34. BARRIONUEVO, W. *et al.* Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, v. 24, 2001.
 35. SANSON, A. L. *et al.* Low cost solid phase extraction apparatus for aqueous samples of large volume using N_2 positive pressure. **Química Nova**, 2014.
 36. OLORUNNISOLA, D. *et al.* Cellulose-based adsorbents for solid phase extraction and recovery of pharmaceutical residues from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 318, 2023.
 37. KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. **Piracicaba**, 2008.
 38. CHICO, J. *et al.* Restricted access materials for sample clean-up in the analysis of trace levels of tetracyclines by liquid chromatography: Application to food and environmental analysis. **Journal of Chromatography**, v. 1181, p. 1-8, 2008.
 39. BARBOSA, A. F. *et al.* Restricted access carbon nanotubes for direct extraction of cadmium from Human serum samples followed by atomic absorption spectrometry analysis. **Talanta**, v. 131, p. 213-220, 2014.
 40. BARBOSA, V. M. P. *et al.* Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by

- atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 147, p. 478-484, 2016.
41. MARCUZZO, J. S. *et al.* Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. **Mater Research**, v. 16, p. 136-144, 2012.
 42. ARRUDA, E. J. *et al.* Study of electrical conductivity of collagen I, chitosan and blends supported on carbon fibers for biomedical applications. **Bioengeneer Biotechnoly**, v. 47, 2016.
 43. TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. M. C. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, No. 2, 2006.
 44. FERREIRA, S. L. C. *et al.* Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. **Talanta**, v. 63, 2004.
 45. MARCUZZO, J. S. *et al.* Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. **Mater Research**, v. 16, n. 1, p. 136-144, 2012.
 46. MARCUZZO, J. M.; OTANI, C. Fibra de carbono ativada-produção ultrarrápida a partir da PAN têxtil: abordagem da produção e caracterização de fibra de carbono ativada a partir de matéria prima têxtil. **Novas Edições Acadêmicas**, v. 1, p. 152, 2015.
 47. BARBOSA, V. M. P. *et al.* Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 147, p. 478-484, 2016.
 48. RIEUX, L. *et al.* Restricted-access material-based high-molecular-weight protein depletion coupled on-line with nano-liquid chromatography-mass spectrometry for proteomics applications. **Journal of Chromatography**, v. 1149, n. 2, p. 169-177, 2007.
 49. BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.
 50. LIMA, G. C. **Avaliação das fases sólidas poli(vinil-piridina) e aerogel de grafeno na pré-concentração de clorofenóis e íons cádmio em amostras ambientais.** Alfenas: UNIFAL –MG, 2019.
 51. LÜ, H.; AN, H.; XIE, Z. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan-silica hybrid Sorbent for extraction of cadmium from water samples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 89–93, 2013.
 52. LIVEIRA, F. M. *et al.* Assessment of cadmium and iron adsorption in

- sediment, employing a flow injection analysis system with on line filtration and detection by flame atomic absorption spectrometry and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 809, p. 82–87, 2014.
53. ARAS, N.; YALÇIN, Ş. Development and validation of a laser-induced breakdown spectroscopic method for ultra-trace determination of Cu, Mn, Cd and Pb metals in aqueous droplets after drying. **Talanta**, v. 149, p. 53–61, 2016.
54. BATISTA, É. F.; AUGUSTO, A. D. S.; PEREIRA-FILHO, E. R. Chemometric evaluation of Cd, Co, Cr, Cu, Ni (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and Pb (graphite furnace atomic absorption spectrometry) concentrations in lipstick samples intended to be used by adults and children. **Talanta**, v. 150, p. 206–212, 2016.
55. SPÍNOLA COSTA, A. C. *et al.* Separation and pre-concentration of cadmium, copper, lead, nickel and zinc by solid-liquid extraction of their cocrystallized naphthalene dithizone chelate in saline matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 5, p. 674–678, 2002.
56. MORAES, F. V. *et al.* Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré concentração em linha sobre SiAT. **Ecletica Química**, v. 28, n. 1, p. 9–17, 2003.
57. COSTA, L.M. Amostragem direta de sorvente sólido magnético em espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo em água, UNIFAL –MG , Alfenas, 2022.
58. SHAN, X. *et al.* Magnetic solid phase extraction of lead ion from water samples with humic acid modified magnetic nanoparticles prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. **Microchemical Journal**, v. 179, 2022.
59. SULEJMANOVIĆ, J. *et al.* Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. **Chemosphere**, v. 296, 2022.
60. AKKAYAA, E. *et al.* Accurate and sensitive determination of lead in black tea samples using cobalt magnetic particles based dispersive solid-phase microextraction prior to slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 297, 2019.
61. HABILA, M. A. *et al.* A new amine based microextraction of lead (II) in real water samples using flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.

- 148, p. 214-219, 2019.
62. FAZELIRAD, H.; TAHER, M. A. A study on the synthesis and application of magnetic nanosorbent for the simultaneous preconcentration and measurement of toxic metals in different real and standard samples. **Measurement**, v. 97, p. 23-28, 2017.
 63. TOKALIOĞLU, S. A.; KARTAL, S. Separation/preconcentration of trace Pb(II) and Cd(II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated amberlite XAD-1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 19-23, 2017.
 64. TARLEY, C. R. T. *et al.* Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole-coethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb^{2+} ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 254-263, 2015.
 65. CHEN, Z. *et al.* Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 1601-160 2018.