



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
Programa de Pós-Graduação em Química



LUCIMARA MENDONÇA COSTA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA PARA A
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA**

Alfenas/MG

2022

LUCIMARA MENDONÇA COSTA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA PARA A
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo.

Co-orientadora: Profa. Dra. Giovana de Fátima Lima Martins.

Alfenas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Costa, Lucimara Mendonça.

Amostragem direta de sorvente sólido magnético em espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo em água / Lucimara Mendonça Costa - Alfenas/MG, 2022.

86 f. : il. -

Orientador(a): Eduardo Costa de Figueiredo.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Amostragem direta de sorvente sólido magnético para análises por espectrometria de absorção atômica com chama (DMSS-FAAS). 2. Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). 3. Atomização Direta. 4. Extração em fase sólida dispersiva. 5. Aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA). I. Figueiredo, Eduardo Costa de, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

LUCIMARA MENDONÇA COSTA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA PARA A
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química Analítica pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 27/10/2022

Prof.: Dr. Pedro Orival Luccas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG)

Prof.: Dra. Mariane Gonçalves Santos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG)

Prof.: Dr. Jairo Lisboa Rodrigues
Instituição: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

Prof.: Dra. Aline Soriano Lopes
Instituição: Universidade Federal de São Paulo (Unifesp)

Prof.: Dr. Eduardo Costa de Figueiredo
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa.: Dra. Giovana de Fátima Lima Martins
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Costa de Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Orival Luccas, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jairo Lisboa Rodrigues, Usuário Externo**, em 27/10/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aline Soriano Lopes, Usuário Externo**, em 27/10/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariane Gonçalves Santos, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:26, 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 **0841591** e o código CRC **5380DDFB**.

LUCIMARA MENDONÇA COSTA**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a 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: 27 de outubro de 2022

Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues
Instituição: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

Profa. Dra. Aline Soriano Lopes
Instituição: Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Costa de Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Orival Luccas, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jairo Lisboa Rodrigues, Usuário Externo**, em 27/10/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aline Soriano Lopes, Usuário Externo**, em 27/10/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariane Gonçalves Santos, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2022, às 17:26, 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 **0841591** e o código CRC **5380DDFB**.

DEDICATÓRIA

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 atira a minha "chaturra".

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, papai, mamãe,

Kênia, Gustavo, Sergio e Ana Clara.

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 by R. B. Primack E. E. Rodrigues)

AGRADECIMENTOS

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza chegará mais longe” (Érico Veríssimo).

Chegar até aqui não foi fácil. Porém, os desafios encontrados puderam ser superados por mim perante a todo o apoio e carinho de familiares e amigos. Esta tese só foi possível devido à colaboração de pessoas que contribuíram e me estimularam para realizar este trabalho aos quais devo meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente agradeço à Deus que me concedeu forças para a conclusão deste trabalho. Sem ele nada seria possível.

Aos familiares, em especial aos meus pais, José de Arimatéa e Solange, um agradecimento especial a todo o amor incondicional. Vocês são a base do meu desenvolvimento diário e exemplos de amor.

Aos meus irmãos, Kênia e Gustavo, obrigada pelo carinho, paciência, dedicação e incentivo a sempre buscar o melhor caminho. Vocês são os melhores irmãos que existem! Obrigada, amo vocês!

À minha amada afilhada Ana Clara por todo amor incondicional para comigo e à minha cunhada Mariana, pelo carinho, paciência e compreensão nas minhas ausências. Obrigada por tudo!

Ao meu esposo Sergio por todo o amor, carinho, dedicação, compreensão, amizade e companheirismo. Obrigada por estar sempre presente nas alegrias, tristezas, escolhas e por vibrar comigo a cada vitória conquistada. Te amo!

Ao meu orientador Prof. Eduardo Eduardo Costa de Figueiredo e co-orientadora e amiga Profa. Giovana de Fátima Lima Martins, agradeço por toda a confiança, apoio, carinho, incentivo e paciência comigo durante toda essa jornada. Vocês foram muito importantes e responsáveis por essa conquista profissional. Gratidão eterna a vocês!

A todos os meus amigos de longa data, em especial a Flávia Corrêa, Warda, Marília, Ana Beatriz, Bárbara e Ayla, vocês são muito importantes na minha vida e agradeço imensamente a amizade de vocês e compreensão na distância, mas sempre presentes ao mesmo tempo. Amo vocês!

Aos amigos Fabrício e Marcelo pela amizade e parceria que foram fundamentais para a execução deste trabalho. Gratidão!!

Aos colaboradores, Gustavo Silveira, Profa. Daniela Hyrata e Prof. Cosme Malaquias e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho, em especial aos colegas e professores dos laboratórios LATF (Laboratório de Análises de Toxicantes e Fármacos) e ao Grupo de Pesquisa em Química Analítica Instrumental (QAI) da Unifal.

Deixo também o meu agradecimento à Universidade Federal de Alfenas, ao Instituto de Química, ao Programa de Pós-graduação de Química.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da “Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)” e a da “Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG.

Por fim, a todos aqueles que fizeram parte desta minha trajetória acadêmica. Muito obrigada!!!

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Esta tese propõe um sistema inédito de amostragem direta de sorvente sólido magnético para análises por espectrometria de absorção atômica por chama (*DMSS-FAAS, do inglês direct magnetic solid sampling flame atomic absorption spectrometry*). Um aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA) foi sintetizado e caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, porosimetria de sorção de gases, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, Raman, análise termogravimétrica, raio-X e magnetômetro de amostra vibratória. O material foi então empregado na extração em fase sólida dispersiva magnética (d-MSPE) de chumbo em amostras de água. Em seguida, uma haste metálica magnetizada por um ímã de neodímio foi mergulhada no frasco de amostras e as partículas de M-GOA foram capturadas em sua ponta. A haste metálica foi então inserida na base da chama do FAAS, as partículas foram aquecidas perdendo a suscetibilidade magnética, arrastadas pelo fluxo da chama, e o chumbo foi atomizado, absorvendo radiação proporcional a sua concentração. pH e volume da amostra, massa de sorvente e tempo de agitação foram otimizados por planejamento fatorial 2^4 e matriz de Doehlert. O estudo dos íons interferentes foi conduzido por planejamento fatorial 2^4 e 2^3 para avaliar a influência de Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , CN^- e Cl^- na determinação de chumbo. Nenhuma interferência foi significativa nas concentrações dos respectivos íons em amostras reais. O método foi validado e os seguintes parâmetros analíticos foram obtidos: faixa linear de 5 a $180 \mu\text{g L}^{-1}$; LD de $1,30 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de $4,34 \mu\text{g L}^{-1}$. A sensibilidade do método DMSS-FAAS foi 41 vezes maior quando comparada a análise de chumbo pelo método convencional em que o chumbo foi eluído e analisado por FAAS via sistema de nebulização sem a etapa de pré-concentração. A detectabilidade do método proposto foi suficiente para a determinação de chumbo em águas, de acordo com os limites estabelecidos pela portaria GM/MS, nº 888/2021, Ministério da Saúde ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável), podendo ser equiparada a outras técnicas analíticas com sensibilidades superiores como GFAAS e TS-FF-AAS. O desempenho do método também foi avaliado para íons cádmio, cobre e chumbo empregando os materiais nanotubos magnéticos de carbono (M-CNTs), nanotubos magnéticos de carbono de acesso restrito (M-RACNTs), ácido metacrílico-co-etilenoglicol dimetacrilato (M-PMA), nanopartículas magnéticas revestidas com casca

de laranja em pó (M-OPP) e nanopartículas cobertas com SiO_2 (M-TEOS). Os sinais analíticos obtidos aumentaram significativamente quando comparados ao método tradicional de detecção por FAAS evidenciando alta aplicabilidade do método proposto. As principais vantagens apresentadas por este método foram simplicidade, baixo custo, alta frequência analítica, alta detectabilidade, reprodutibilidade e alto potencial para a determinação de metais em amostras de água.

Palavras-chaves: chumbo; extração em fase sólida dispersiva; aerogel magnético de óxido de grafeno; atomização direta; espectrometria de absorção atômica por chama; amostragem direta de sorvente sólido magnético para análises por espectrometria de absorção atômica com chama.

ABSTRACT

This work describes, for the first time, the direct magnetic sorbent sampling for flame atomic absorption spectrometry (DMSS-FAAS). A magnetic graphene oxide aerogel (M-GOA) was synthesized and characterized by transmission electron microscopy, gas sorption porosimetry, infrared spectroscopy, Raman, thermogravimetric analysis, X-ray and vibrating sample magnetometry. The material was then used in the magnetic dispersive solid phase extraction (d-MSPE) of lead from water sample. Then, a magnetized probe was inserted into the sample vial, and M-GOA particles were captured in the conic tip. The probe was then inserted in the base flame, the M-GOA particles were heated (losing their magnetic susceptibility), being transported by the flame, and atomized in front of the optical path. Sample volume and pH, mass of particles and agitation time were optimized for factorial design and Dohler matrix. The study of interferent ions was carried out by design to evaluate the influence of Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , CN^- and Cl^- in the lead determination. No significant interferences were observed. The analytical parameters were: linear range from 5 to 180 $\mu\text{g L}^{-1}$; LD of 1.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ and LQ of 4.34 $\mu\text{g L}^{-1}$. The sensitivity of the DMSS-FAAS method was 41 times higher than the conventional FAAS analyses (via nebulization system without preconcentration step). The detection of the proposed method was sufficient for the determination of lead in water, with the limits established by Ministry of Health (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ for drinking water), and can be compared to other analytical techniques with higher sensitivities such as GFAAS and TS-FF-AAS conventional. The performance of the method was also evaluated for cadmium, copper and lead ions using magnetic materials nanotubes (M-CNTs), restricted access magnetic carbon nanotubes (M-RACNTs), methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate (M - PMA), magnetic nanoparticles coated with orange peel powder (M-OPP) and nanoparticles coated with SiO_2 (M-TEOS). The analytical signals obtained increased significantly when compared to the traditional detection method by FAAS, evidencing high applicability of the proposed method. The main advantages presented by this method were simplicity, low cost, high analytical frequency, high detectability and reproducibility and high potential for the determination of metals in water samples.

Key words: lead. dispersive solid-phase extraction. magnetic aerogel graphene oxide. direct atomization. flame atomic absorption spectrometry. direct magnetic solid sampling flame atomic absorption spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de Extração em d-SPE	27
Figura 2 - Hipótese da reação entre o M-GOA e chumbo	32
Figura 3 - Procedimento de d-SPE magnética do chumbo	40
Figura 4 - Procedimento de inserção e atomização do chumbo(A) vista frontal e (B) vista lateral	41
Figura 5 - Procedimento realizado no método d-SPE magnética convencional	45
Figura 6 - Formação do óxido após adição de KMnO_4	49
Figura 7 - GO obtido após secagem	49
Figura 8 - Hidrogel de GO	50
Figura 9 - Aerogel formado após liofilização do hidrogel (GOA)	51
Figura 10 - (a) M-GOA; (b) Comportamento do M-GOA perante a um campo magnético externo provocado por um ímã de neodímio	52
Figura 11 - Imagens de MET para GO, GOA, MNPs e M-GOA foram obtidas no aumento de 50 kx para a amostras: A) GO; B) GOA; C) MNP; D) M-GOA	53
Figura 12 - Espectro FT-IR dos materiais GO, GOA, MNP e M-GOA	54
Figura 13 - Espectro Raman para os materiais GO, GOA, MNP e M-GOA	55
Figura 14 - Análise termogravimétrica do GOA, MNP e M-GOA	56
Figura 15 - Difrátograma do GOA, MNO e M-GOA	57
Figura 16 - VSM dos materiais GOA, MNO e M-GOA	58
Figura 17 - Testes preliminares com a variável “pH”	59
Figura 18 - Hastes metálicas de aço inoxidável: (A) com ponta circular, frente; (B) com ponta circular, vista lateral; (C) chave de fenda vista frente; (D) chave de fenda vista lateral e (E) pontiaguda, vista lateral	59
Figura 19 - Testes preliminares com a variável “Seleção de haste metálica”	60
Figura 20 - (a) Sonda magnética com M-GOA na ponta da haste metálica magnetizada por um ímã de neodímio; (b) Aumento da ponta da haste	60
Figura 21 - Gráfico de Pareto das variáveis e seus efeitos dos fatores estudados na otimização do sistema de pré-concentração	62
Figura 22 - Superfície de resposta obtida para os fatores tempo de agitação (TA) e volume da amostra (VA)	65
Figura 23 - Gráfico de Pareto dos efeitos dos grupos interferentes.	

Legenda: (a) grupo 1 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+}), (b) grupo 2 (Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+})
e (c) grupo 3 (Ba^{2+} , Mg^{2+} e Li^+) 69

Figura 24 - (A) Curvas analítica para os métodos propostos, convencional e sem
pré-concentração e (B) Sinais analíticos obtidos para $[\text{Pb}^{2+}] = 180 \mu\text{g L}^{-1}$,
 $n=3$ 70

Figura 25 - Sinais analíticos obtidos para os materiais sorventes estudados para
soluções padrões de Cu, Cd e Pb, todos na concentração de $180 \mu\text{g L}^{-1}$.. 73

Figura 26 - Sinais analíticos obtidos para os materiais sorventes estudados para
soluções padrões de Cu, Cd e Pb, todos na concentração de $180 \mu\text{g L}^{-1}$.. 74

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Algumas vantagens apresentadas por atomização em chama e eletrotérmica	23
Quadro 2 - Comparação do método proposto com outros métodos encontrados na literatura sobre a determinação de chumbo em amostras de água	75
Tabela 1 - Limite máximo permitido (LMP) de chumbo em alimentos ANVISA (2013)	24
Tabela 2 - Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo 2^4	42
Tabela 3 - Matriz de Doehlert para o Planejamento fatorial 2^4	43
Tabela 4 - Estudos de interferentes. Fatores e níveis no planejamento fatorial 2^4 (grupos 1 e 2) 2^3 (grupo 3)	43
Tabela 5 - Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo 2^4 e média das absorvâncias empregados na otimização do sistema	61
Tabela 6 - Matriz de Doehlert para os fatores significativos obtidos pelo Planejamento fatorial 2^4	64
Tabela 7 - Condições experimentais otimizadas para o sistema de atomização direta de chumbo por FAAS	65
Tabela 8 - Estudos de interferentes dos grupos 1, 2, 3 e 4: níveis dos fatores no planejamento fatorial 2^3 e média das absorvâncias	66
Tabela 9 - Testes de adição e recuperação para amostras reais e água certificada ...	71
Tabela 10 - Figuras de mérito para o método proposto	72

LISTA DE VÍDEOS

Vídeo 1 – Procedimento de extração/pré-concentração em M-GOA	61
Vídeo 2 – Procedimento da inserção da sonda magnética no FAAS para determinação direta de chumbo	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>Atomic absorption spectrometry</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMSS-FAAS	Amostragem direta de sorvente sólido magnético para análises por espectrometria de absorção atômica com chama (<i>Direct magnetic solid sampling flame atomic absorption spectrometry</i>)
d-SPE	Extração em fase sólida dispersiva (<i>Dispersive solid phase extraction</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (<i>Flame atomic absorption spectrometry</i>)
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite (<i>Graphite flame atomic absorption spectrometry</i>)
GOA	Aerogel de Óxido de Grafeno (<i>Graphene oxide aerogel</i>)
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (<i>Hydrides generation atomic absorption spectrometry</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>Oxide graphene</i>)
LMP	Limites máximos permitidos
MEPS	Microextração por sovente empacotado (<i>Microextraction by packed sorbent</i>)
M-GOA	Aerogel magnético de óxido de grafeno (<i>Magnetic graphene oxide aerogel</i>)
M-GO	Óxido de grafeno magnético (<i>Magnetic graphene oxide</i>)
MNPs	Nanopartículas magnéticas (<i>Magnetic nanoparticles</i>)
SBSE	Extração sortiva com barras de agitação (<i>Sortive barr sortive extraction</i>)
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid phase extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (<i>Solid phase microextraction</i>)
TFFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno por Termospray (<i>Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	21
2.2	CHUMBO: OCORRÊNCIAS, APLICAÇÕES E EFEITOS TÓXICOS POR CONTAMINAÇÃO	23
2.3	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)	25
2.3.1	Extração em Fase Sólida Dispersiva (d-SPE)	26
2.4	MATERIAIS SORVENTES À BASE DE GRAFENO	28
2.4.1	Óxido de Grafeno (GO)	28
2.4.2	Aerogel de Óxido de Grafeno (GOA)	29
2.4.3	Aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)	30
3	ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	33
4	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS	35
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	36
4.3	SÍNTESE DOS MATERIAIS SORVENTES	37
4.3.1	Síntese do óxido de grafeno (GO)	37
4.3.2	Síntese do aerogel de óxido de grafeno (GOA)	38
4.3.3	Síntese das nanopartículas magnéticas (MNPs)	38
4.3.4	Síntese do aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)	39
4.4	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS)	39
4.5	ESTUDO DO pH DE ADSORÇÃO	41
4.6	PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO SISTEMA PROPOSTO	42
4.7	ESTUDO DE INTERFERENTES	43
4.8	MÉTODO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA MAGNÉTICA E ANÁLISE CONVENCIONAL NO FAAS	44
4.9	AMOSTRAS	44

4.10	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA PROPOSTO	45
4.11	AVALIAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DIFERENTES SORVENTES E METAIS	47
4.11.1	Estudo do pH para cada material sorvente estudado	47
4.11.2	Comparativo entre os métodos convencionais e proposto de extração/ pré-concentração e análise direta no FAAS para cada material sorvente estudado	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS SORVENTES	49
5.1.1	Síntese do óxido de grafeno (GO)	49
5.1.2	Síntese do aerogel de óxido de grafeno (GOA)	50
5.1.3	Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ (MNPs)	51
5.1.4	Síntese do aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)	52
5.2	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	52
5.3	ESTUDO DO pH DA AMOSTRA	58
5.3.1	Triagem para seleção do tipo de haste metálica	59
5.4	MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA MAGNÉTICA COM ANÁLISE DIRETA NO FAAS	61
5.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO SISTEMA PROPOSTO	61
5.6	ESTUDO DE INTERFERENTES	65
5.7	PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO SISTEMA	70
5.7.1	Testes de adição e recuperação	71
5.7.2	Exatidão e precisão inter e intra-dias	71
5.7.3	Avaliação do método proposto para diferentes sorventes e metais ..	73
6	CONCLUSÕES	76
7	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A Espectrometria por absorção atômica, do inglês, *Atomic absorption spectrometry* (AAS) é, sem dúvida, uma das técnicas mais utilizadas na determinação de metais em amostras ambientais. Esta técnica pode ser dividida em duas vertentes de acordo com seus atomizadores, podendo ser classificadas em atomizadores eletrotérmicos e por chama. Dentre os eletrotérmicos, a atomização por forno de grafite, do inglês, *Graphite flame atomic absorption spectrometry* (GFAAS), a atomização em spray térmico, do inglês, *Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry* (TSFFAAS) e a atomização em tubo de quartzo para analitos na forma de hidretos, do inglês, *Hydrides generation atomic absorption spectrometry* (HG-AAS) têm sido reportados com sucesso, devido à alta sensibilidade analítica (BALDO *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2019; MACHADO, TISSOT, 2020). Entretanto, essas técnicas apresentam algumas desvantagens como: alto tempo dispensado nas análises, limitação a alguns elementos devido à sua volatilidade, além do alto custo destas técnicas.

A técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), tem sido muito utilizada devido a algumas vantagens, tais como o baixo custo de análise e equipamento, facilidade na operação e manutenção, altas precisão e exatidão e elevada frequência analítica (WELZ, B.; SPERLING, M., 1999; SINGH; BEG; NISHAD, 2019). Contudo, uma das principais desvantagens desta técnica é a baixa sensibilidade para elementos a nível traço quando comparada às eletrotérmicas, tornando-a pouco eficiente para a determinação destes analitos. Tal fato é justificado em decorrência de que, apenas 5 a 10% da amostra é direcionada ao atomizador deste equipamento, bem como o baixo tempo de residência dos analitos no feixe óptico. Vale ressaltar também que, esta técnica possibilita apenas a inserção de amostras líquidas tornando uma limitação que pode ser contornada com etapas de extração/pré-concentração de amostras (VALE; OLESZCZUK, 2006).

Neste contexto, estratégias de pré-concentração têm sido empregadas, principalmente com a utilização de sorventes capazes de concentrar os analitos, previamente à detecção. Dentre as técnicas de extração/pré-concentração utilizadas, destacam-se a extração em fase sólida, como microextração com sorvente empacotado, do inglês, *microextraction by packed sorbent* (MEPS), extração em fase sólida dispersiva, do inglês, *dispersive solid-phase extraction* (d-SPE), extração sortiva

com barras de agitação, do inglês, *sortive barr sortive extraction (SBSE)*, microextração em sorvente empacotado, do inglês, *solid phase microextraction (SPME)*, dentre outras (SONG; HUANG, 2022; QUELAL-VÁSCONEZ *et al.*, 2022; CRUZ *et al.*, 2022; YU *et al.*, 2019).

A d-SPE vem sendo muito utilizada devido à dispersibilidade uniforme do material sorvente na amostra líquida, garantindo uma maior interação do analito com o sorvente (ISLAS *et al.*, 2017). Na literatura, vários trabalhos que reportam a grande variedade de materiais sorventes nos sistemas de d-SPE. Dentre eles, citam-se o grafeno e o óxido de grafeno, nanotubos de carbono de acesso restrito, aerogéis híbridos, polímeros de impressão molecular, materiais magnéticos (ELGENGEHI *et al.*, 2020; FARIA *et al.*, 2022; THAKKAR *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2022; RANJAN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020; AKBAR; MANOOCHERI, 2019).

O aerogel de óxido de grafeno, do inglês, *graphene oxide aerogel (GOA)*, é um nanocompósito com estrutura tridimensional que possui elevada área superficial, altas rigidez e porosidade, grande disponibilidade na quantidade de grupos oxigenados na sua superfície conferindo uma maior capacidade adsortiva (JING *et al.*, 2021; PENG *et al.*, 2017). Entretanto, este material possui uma menor densidade promovendo uma dispersão heterogênea de material na amostra. Além disso, tal fato dificulta a separação deste material da amostra o que justifica a magnetização deste sorvente com nanopartículas magnéticas (*MNPs*, do inglês *Magnetic nanoparticles*) produzindo o aerogel magnético (JING *et al.*, 2021; PENG *et al.*, 2017). Esse material adquire propriedades magnéticas, térmicas, dentre outras que possibilitam contornar tais limitações impostas pelo aerogel não magnetizado e promover uma maior interação do analito com este material (JING *et al.*, 2021; CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020; QUAN *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que, embora o uso de material sorvente adequado e a etapa de preparo de amostras possibilitem um aumento na detectabilidade, esta estratégia em nada melhora na eficiência de inserção de amostra, naturalmente baixa pela alta perda no processo de nebulização (VALE; OLESZCZUK, 2006). Sendo assim, “encurtar o caminho da amostra” até o atomizador, ou mesmo garantir que toda amostra chegue ao atomizador são condutas importantes para melhoria de sensibilidade. Pré-concentrar analitos e levá-los (todos) rápida e diretamente ao atomizador pode melhorar a sensibilidade da análise de metais por FAAS.

Com base neste fato, a hipótese deste trabalho é que um aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA), capaz de sorver eficientemente chumbo, possa ser capturado por uma haste magnética e inserido diretamente na chama do FAAS. Assim, todo o analito seria direcionado rapidamente na chama para atomização, possibilitando uma maior rapidez no preparo de amostra e ganho de sensibilidade no FAAS quando comparada às técnicas analíticas de TSFFAAS, HGAAS e GFAAS. Esta nova técnica, chamada amostragem direta de sorvente magnético para FAAS (DMSS-FAAS) foi recentemente reportada em uma patente do nosso grupo intitulada como “Processos de análise de metais retidos em sorventes magnéticos inseridos diretamente na chama ou dentro de tubos atomizadores sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica”.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A AAS foi inserida em 1955 e destinava-se inicialmente à determinação de diversos elementos (MATUSIEWICZ, H. 1997). De forma geral, o espectrômetro de absorção atômica é constituído por um nebulizador cuja amostra é inserida e convertida em um aerossol e direcionada para uma câmara de nebulização onde ocorre a mistura da amostra na forma de aerossol com os gases oxidante e combustível. Nesta câmara, ocorre a separação das partículas uniformes que seguirão para o atomizador onde serão dessolvatadas, volatilizadas e atomizadas. Por fim, o analito atomizado absorve radiação de uma fonte de comprimento de onda específico e a absorção da radiação é relacionada com a concentração do analito (SINGH *et al.*, 2019; VALE; OLESZCZUK, 2006).

Mesmo diante às diversas vantagens apresentadas por esta técnica, tais como, baixo custo do equipamento e operação, simplicidade, rapidez no tempo de análise (3 a 5 segundos), boa exatidão e precisão e limites de detecção (LD) na ordem de mg L⁻¹ a µg L⁻¹, a técnica FAAS, possui algumas limitações no tocante à sensibilidade para alguns analitos em níveis muito baixos de concentrações. O reduzido tempo de residência (aproximadamente 10⁻³ seg) dos átomos no caminho óptico e baixa eficiência do sistema nebulizador/atomizador são os fatores responsáveis pela sensibilidade (MATUSIEWICZ, 1997; VALE; OLESZCZUK, 2006). Sendo assim, de forma a suprir tais limitações impostas pela FAAS, uma das alternativas empregadas na época foi a criação de vertentes desta técnica com diferentes tipos de atomizadores, por exemplo, atomizadores eletrotérmicos, tais como GFAAS, TSFFAAS e HGAAS (SINGH *et al.*, 2019; SOYLAK; KOKSAL, 2019).

Em 1967, L' Vov criou o primeiro espectrômetro com atomizador eletrotérmico, técnica denominada como GFAAS. Nesta técnica, as amostras são inseridas diretamente em uma plataforma constituída de grafite presente no forno onde estas serão submetidas a um programa de aquecimento (secagem, pirólise, atomização, limpeza e resfriamento) para determinação do analito de interesse. Nesta técnica, não há nebulização da amostra, ou seja, a amostra é 100% inserida no atomizador, o que impede a perda de amostra no processo de nebulização como ocorre no atomizador por chama. Além disso, o processo de atomização ocorre no interior de um tubo de

grafite aquecido fechado, aumentando o tempo de residência dos átomos no caminho óptico. Tais fatos justificam uma sensibilidade superior à técnica FAAS. Em contrapartida, a GFAAS apresenta algumas desvantagens, tais como, alto tempo dispensado nas análises, alto custo do equipamento e manutenção e otimização do procedimento do programa de aquecimento (NOMURA; SOARES; OLIVEIRA, 2008; VALE; OLESZCZUK, 2006).

A atomização por termospray, ao ser comparada com a técnica por chama, se diferencia desta última devido ao processo de transporte e eficiência na dispersibilidade de amostra. A amostra é transportada por meio de um capilar aquecido pela chama de vaporização acoplado a um tubo de níquel, localizado na parte superior do queimador do FAAS. Em seguida, a amostra é convertida em um aerossol e pulverizada no interior deste tubo sob pressão promovida por uma fonte externa, gerando gotículas que são dispersas em uma fase gasosa. Posteriormente, essas partículas absorvem radiação em um comprimento de onda específico e seguem o mesmo comportamento de detecção analítica promovida pelo FAAS (ARRUDA; FIGUEIREDO, 2009). Devido ao eficiente transporte e produção do aerossol promovida por esta técnica, a amostra é totalmente inserida na fase gasosa. Tal fato permite obter uma sensibilidade superior ao FAAS e similar ao GFAAS. No entanto, o TSFFAAS é limitado a alguns elementos em virtude da volatilidade destes, visto que a temperatura de atomização desta técnica é inferior à encontrada no FAAS (ARRUDA; FIGUEIREDO, 2009; BEZERRA *et al.*, 2010).

A atomização promovida por HG-AAS também é bastante utilizada. Há inserção de um agente redutor na amostra que forma hidretos voláteis do analito. Posteriormente, esses hidretos são direcionados em sua totalidade ao atomizador. Uma das vantagens apresentadas por esta técnica é a eficiente separação do analito da amostra devido a formação de hidretos voláteis com o analito de interesse, conseqüentemente, ocorre uma menor interferência de matriz. Além disso, assim como o GFAAS, esta técnica possui uma maior sensibilidade analítica quando comparada ao FAAS. Em contrapartida, a eficiência desta técnica depende do estado de oxidação do analito e das condições de formação do hidreto (HU *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta algumas vantagens apresentadas quando comparadas as técnicas com atomizadores por chama e atomizadores eletrotérmicos.

Quadro 1 - Algumas vantagens apresentadas por atomizadores por chama e eletrotérmica.

	Tipos de atomizadores	
	Chama	Eletrotérmicos
Vantagens	Equipamento de fácil operação e manutenção	Inserção de amostra sem pré-tratamento
	Menor custo	Menor possibilidade de interferências
	Maior precisão	Maior sensibilidade com LD de 10 a 100 vezes menores que o FAAS
	Menor custo e rapidez da análise	Menor volume de amostra (mg ou μL)
Desvantagens	Uso de gases tóxicos ou inflamáveis	Manutenção e operação mais complexas
	Menor sensibilidade quando comparada ao atomizador eletrotérmico (LD: mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$)	Otimização do procedimento
	5 a 10 % da amostra fluem para a chama	Maior tempo de análise
	Baixo tempo de residência dos átomos no caminho ótico (aproximadamente 10^{-3}s)	Estreita faixa analítica: é usado quando a atomização por plasma ou chama apresentam LD inadequados

Fonte: Adaptado de HU *et al.*, 2019; ARRUDA; FIGUEIREDO, 2009.

Com o intuito de aliar as vantagens da técnica AAS, tanto com atomizadores eletrotérmicos, quanto para os atomizadores por chama e também aumentar a sensibilidade analítica destas técnicas, a partir da década de 80, métodos de pré-concentração foram associados/acoplados ao AAS tais como aqueles baseados em SPE (CHISVERT; CÁRDENAS; LUCENA, 2019; GHORBANI *et al.*, 2019; SERESHTI; TOLOUTEHRANI; NODEH, 2020). Com esta associação, aumentos significativos de sensibilidades têm sido obtidos, sendo possível obter detectabilidades compatíveis com GFAAS. Em suma, pré-concentrar o analito e levá-lo totalmente ao atomizador são alternativas que possibilitam o aumento da sensibilidade no FAAS.

2.2 CHUMBO: OCORRÊNCIAS, APLICAÇÕES E EFEITOS TÓXICOS POR CONTAMINAÇÃO

Dentre os elementos químicos, os metais constituem a maior classe e de acordo com sua importância podem ser classificados em essenciais e tóxicos. Os metais essenciais são aqueles que desempenham funções biológicas conhecidas e apresentam toxicidade ao organismo, quando suas concentrações se encontram acima do limite máximo permitido (LMP). Os principais exemplos são o Mn, Zn, Na, K e o Fe. Todavia, os metais tóxicos, conhecidos como não-essenciais, não desempenham funções biológicas e são tóxicos ao organismo dos seres vivos, tais como, Pb, Cd, As, Ti e Hg (PEIJNENBURG; JAGER, 2003).

Especificamente sobre o chumbo, os LMPs são baixos conforme mostrados na Tabela 2 para alguns alimentos.

Tabela 1 - Limites máximo permitido (LMP) de chumbo em alimentos.

Alimentos	Limite Máximo (mg Kg ⁻¹)
Mel	0,30
sucos e néctares de frutas	0,05
soja em grãos	0,20
hortaliças leguminosas	0,10
chá, erva mate, e outros vegetais para infusão	0,60

Fonte: ANVISA, 2013.

De acordo com o CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005), a concentração de chumbo no solo é de 10 a 20 mg kg⁻¹, na atmosfera em torno de 0,5 mg m⁻³ e em águas superficiais em torno de 20 µg L⁻¹. Segundo a resolução N° 357/2005 do CONAMA, os limites máximos de chumbo em águas doces são de 10 µg L⁻¹ (classe 1, abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado e classe 2, abastecimento para consumo humano após tratamento convencional) e 33 µg L⁻¹ (classe 3, abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado) (CONAMA, 2005). Seguindo os valores em conformidade com o padrão de potabilidade de águas e no que tange os limites para presença de substâncias químicas que representam risco a saúde, o limite de chumbo permitido em água potável é de 10 µg L⁻¹ (Ministério da Saúde, 2021).

O chumbo apresenta diversos efeitos deletérios. Em crianças, altas concentrações podem causar alterações no comportamento, retardando o desenvolvimento cerebral e, conseqüentemente, reduzindo o QI (HABILA *et al.*, 2019). Em linhas gerais, o chumbo causa problemas respiratórios, nefrológicos, gastrointestinais e reprodutivo (HABILA *et al.*, 2019; HABILA; MOREIRA, 2004).

O indivíduo pode se expor ao chumbo pela via oral, com ingestão deste metal através de alimentos e água contaminada, e por via respiratória (ar atmosférico). Tendo em vista o elevado potencial tóxico das espécies de chumbo, a remoção e monitoramento deste metal nas mais diversas matrizes é de suma importância e figura-se objeto de estudo em pesquisas (HABILA *et al.*, 2019).

A química analítica exerce papel fundamental nesta questão permitindo aferir informações relacionadas às quantidades em que este metal está presente nas amostras, mesmo quando em concentrações diminutas e meios de complexidade elevada. Apesar, dos avanços instrumentais que aperfeiçoaram substancialmente os sistemas de detecção e quantificação, alcançar baixos limites de detecção e bom desempenho frente a interferências de matriz ainda pode representar um ponto de fragilidade para algumas técnicas. Nesse contexto, procedimentos de extração do analito são particularmente úteis e conduzem a ganhos expressivos em termos de melhorias na sensibilidade das técnicas.

2.3 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Em algumas situações, mesmo técnicas instrumentais de reconhecida performance não possuem sensibilidade analítica adequada para a determinação da espécie alvo devido às baixas concentrações de tais espécies, complexidade da amostra, presença de possíveis interferentes e efeitos de matriz (FEIST; SITKO, 2019). Desta forma, buscando obter êxito na análise com resultados confiáveis e precisos, a etapa de preparo de amostra é imprescindível. Tal procedimento consiste em isolar/pré-concentrar os analitos de uma matriz e uma etapa de extração com objetivo de eliminar interferentes que podem comprometer a análise em termos de seletividade. Adicionalmente, dependendo do procedimento adotado, a etapa de extração também pode conferir aumento de detectabilidade ao método analítico (BARBOSA *et al.*, 2016). O preparo de amostras permite a extração do analito na matriz com posterior eluição e transferência ao detector analítico (FARAJZADEH; MOHEBBI, 2018).

A SPE é a técnica mais popular de preparo de amostras baseada na interação do analito com o sorvente sólido através da sorção química ou física com posterior processo de eluição (YU *et al.*, 2019). Trata-se de uma técnica muito utilizada na determinação de compostos orgânicos, inorgânicos, biológicos, dentre outras matrizes

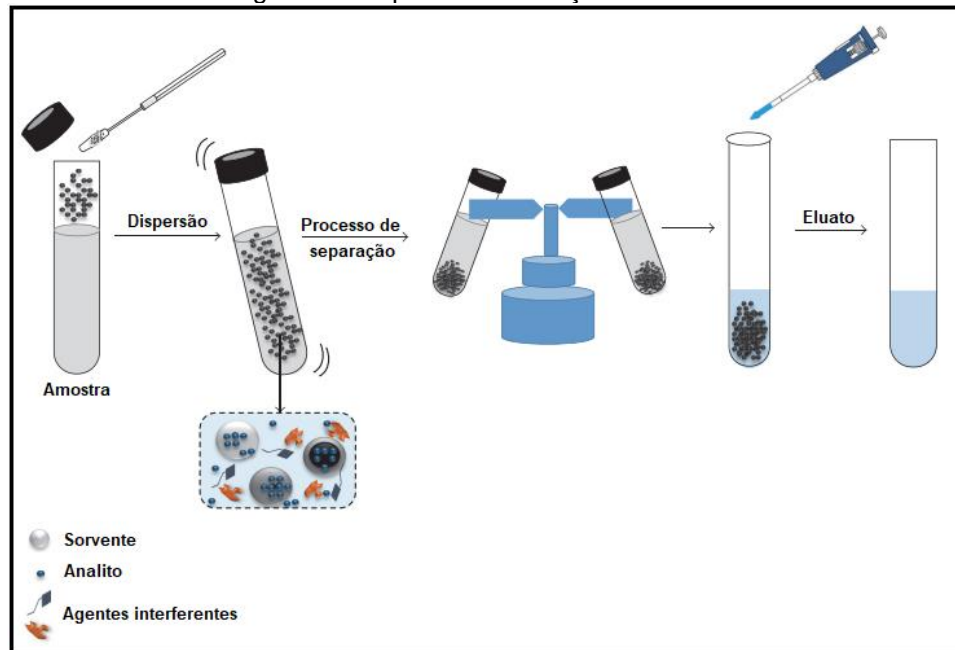
complexas. A SPE possui diversas vantagens, tais como simplicidade de execução, baixo custo, facilidade de automação, uso de pequena quantidade de eluentes, alta eficiência de pré-concentração de analitos a nível traços e disponibilidade de vários sorventes sintéticos ou comerciais (HASHAMI; TAHERI; ALIKARAMI, 2022; WANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022; JARDIM, I. C. S. F., 2010). Entretanto, ainda há desafios a serem solucionados como obstrução do cartucho, tempo gasto no procedimento de extração, alto volume requerido de solventes na eluição, dentre outros (WANG *et al.*, 2022; BORGES, K. B. *et al.*, 2015). Além disso, como o material sorvente é contido em cartuchos ou colunas de extração, a eficiência da interação entre analito e sorvente é limitada pela vazão no momento da percolação da amostra. Tal fato torna-se crítico ao empregar materiais de escala nanométrica ocasionando pressão nos cartuchos dificultando a passagem da amostra.

Desta forma, uma alternativa encontrada na tentativa de contornar tais desvantagens foi a modificação da técnica de SPE de forma a dispersar os materiais sorventes nas amostras, como por exemplo, a técnica d-SPE (ZARABI; HEYDARI; MOHAMMADI, 2021; CHISVERT; CÁRDENAS; LUCENA, 2019; GHORBANI *et al.*, 2019).

2.3.1 Extração em fase sólida dispersiva (d-SPE)

Introduzida por Anastassiades *et al.* (2003), a d-SPE baseia-se na dispersão do material sorvente na amostra líquida possibilitando uma maior interação entre a fase sólida e o analito. Posteriormente, a mistura é centrifugada por um determinado tempo, o sobrenadante é descartado e um solvente de eluição é adicionado ao material para eluição/dessorção. Nesta técnica, a dispersão do sorvente na amostra promove uma maior área de contato do sorvente com o analito, favorecendo a sorção entre ambos e reduzindo consideravelmente o tempo de extração (CHISVERT; CÁRDENAS; LUCENA, 2019; FONTANA *et al.*, 2011). A figura 1 apresenta um esquema da d-SPE.

Figura 1 - Esquema de extração em d-SPE.



Fonte: Adaptada de ISLAS *et al.*, 2017.

A dispersão do sorvente é de grande importância nesta técnica para se obter uma alta eficiência de extração. Ao utilizar materiais com tamanho de partículas em escala nanométricas (por exemplo, os nanotubos de carbono) este fator torna-se crítico devido à possibilidade de agregação entre as partículas e à diferença de polaridade entre a fase sólida e a amostra (CHISVERT; CÁRDENAS; LUCENA, 2019).

A técnica d-SPE possui algumas vantagens na sua utilização quando comparada à SPE convencional. Dentre elas, cita-se: ausência de colunas SPE promovendo a utilização de pequenas quantidades de sorvente, alta frequência analítica, consequentemente, menor tempo de extração e dessorção. Além disso, a dispersão do sorvente na solução da amostra permite uma maior eficiência de extração, baixo custo e simplicidade na utilização da técnica. Mesmo diante das vantagens apresentadas pela d-SPE, a separação do sorvente da solução da amostra ainda é o principal problema a ser solucionado. Desta forma, os sorventes híbridos magnéticos foram sintetizados de forma a suprir esta deficiência da d-SPE (CHISVERT; CÁRDENAS; LUCENA, 2019; GHORBANI *et al.*, 2019).

A d-SPE com o emprego de sorventes magnéticos é fundamentada na dispersão deste material na amostra seguida de agitação para sorção do analito. Posteriormente, este sorvente é separado da solução pelo uso de um campo magnético externo (por exemplo, um ímã de neodímio) e o sobrenadante é descartado. Na sequência, é

adicionado um eluente e após um tempo de agitação, o sorvente magnético é retirado da mistura e o eluato é transferido para o sistema de detecção analítica (YU *et al.*, 2019). Esta técnica é sobressalente à convencional em decorrência da maior facilidade de separação do analito e sorvente da amostra, redução de tempo no processo de extração e alta seletividade com a aplicação de materiais magnéticos (JING *et al.*, 2021).

Devido a inúmeras vantagens apresentadas pelos materiais magnéticos, estes têm sido bastante utilizados para sorção de analitos orgânicos e inorgânicos em amostras, tais como, biológicas, ambientais e alimentícias, etc. Como exemplos, cita-se o nanotubo de carbono e óxido de grafeno magnéticos, grafeno, polímeros de impressão molecular magnéticos, dentre outros (NI *et al.*, 2020; AIN; FAROOQ; JALEES, 2020; ULUSOY; YILMAZ; SOYLAK, 2019; HUANG *et al.*, 2019; SPELTINI, *et al.*, 2016; DRAMOU *et al.*, 2019; LAHCEN *et al.*, 2019).

2.4 MATERIAIS SORVENTES À BASE DE GRAFENO

As características vantajosas da d-SPE têm impulsionado pesquisas com uma ampla gama de materiais extratores eficazes e de baixo custo. Dentre eles, os materiais à base de grafeno têm se destacado como materiais sorventes para íons metálicos.

2.4.1 Óxido de Grafeno (GO)

O GO é um subproduto obtido a partir da oxidação das folhas de grafite com carbonos com hibridização sp^2 que, ao sofrer processo de oxidação e esfoliação, tem sua superfície modificada constituindo carbonos de hibridização sp^3 com grupos funcionais oxigenados (cetonas, carboxilas, hidroxilas e epóxidos) (FEIST; SITKO, 2019; CUI *et al.*, 2011). Devido a esse formato, este material possui uma elevada área superficial resultando em uma maior capacidade adsortiva, principalmente para íons metálicos. Tal fato é justificado pela elevada densidade de cargas negativas presentes na superfície deste sorvente em decorrência aos grupos oxigenados tornando este material mais vantajoso que o grafeno. Além disso, possui propriedades físico-químicas que favorecem a adsorção, tais como, altas resistência mecânica e capacidade adsortiva, elevada estabilidade química e térmica (PENG *et al.*, 2017). Vale ressaltar

que a porosidade do sorvente e o tamanho destes poros também são importantes características que favorecem a capacidade adsortiva do material em questão. No entanto, há algumas desvantagens na utilização deste óxido. Ao inserir este material em meio aquoso, ocorre o rompimento das ligações e dispersão destas folhas em decorrência da sua facilidade de aglomeração neste meio (ASKARI *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2017).

Uma forma de contornar esta limitação seria a síntese de um aerogel a partir deste óxido. Além de resultar em uma maior área superficial, o aerogel produzido possibilita maior rigidez do material e disponibilidade de grupos oxigenados na sua superfície, conferindo maior capacidade adsortiva.

2.4.2 Aerogel de Óxido de Grafeno (GOA)

Introduzido em 1931 por Samuel Stephens Kistker, o aerogel é um material de baixa densidade em que ocorre a substituição do líquido por um gás sob pressão e temperatura superiores à do líquido presente nos poros deste material, de forma a manter as propriedades físico-químicas da matriz sólida do gel (KORKMAZ; KARIPER, 2020; TADYSZAK *et al.*, 2019).

De acordo com QUAN *et al.* (2019), a síntese ocorre adicionando-se água deionizada no GO, seguido de sonicação para maior dispersibilidade do óxido em meio aquoso. Posteriormente, é adicionado um agente de ligação cruzada como precursor na reação de hidrólise, conferindo maior rigidez ao hidrogel formado. Na sequência, esse gel é transferido a um banho de óleo a alta temperatura e após certo tempo, o gel rígido sofre reação de condensação liberando água e formando o hidrogel. Posteriormente, este material passa por uma etapa de lavagem, secagem e, por fim, é liofilizado para eliminação da água, havendo então conversão do hidrogel a aerogel (TADYSZAK, K. *et al.*, 2019).

A combinação das propriedades mecânicas da matriz de grafeno com as propriedades químicas de compostos com grupos oxigenados, por exemplo, epóxidos, álcoois, cetonas carbonílicas e grupos carboxílicos resulta em um processo que permite a obtenção de um sólido com porosidade controlada e as partículas dos grupos oxigenados são altamente dispersas uniformemente nas matrizes do GO (WANG *et al.*, 2017). Tal procedimento permite a obtenção de materiais com alta porosidade.

As paredes destes poros são formadas por finas camadas tridimensionais do GO. Tal fato permite uma maior difusão de íons contribuindo para uma maior condutividade elétrica deste material (KORKMAZ; KARIPER, 2020; SONG *et al.*, 2015). Ademais, ao utilizar um aerogel no processo de adsorção, a alta porosidade favorece uma maior área superficial, conseqüentemente, maior disponibilidade de sítios ativos resultando em uma maior capacidade adsortiva. Outras vantagens que tornam o GOA atrativo se devem à baixa densidade, elevada porosidade, maior rigidez do material e elevada área superficial (KORKMAZ; KARIPER, 2020; A; MALEKI *et al.*, 2016).

Mesmo diante das vantagens supracitadas, o GOA possui uma baixa estabilidade térmica em altas temperaturas (JING *et al.*, 2021). Desta forma, uma alternativa de forma a suprir tal limitação seria a incorporação deste material com MNPs.

2.4.3 Aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)

Nanopartículas magnéticas (MNPs) são nanomateriais magnéticos (diâmetro de 1 a 100 nm) que possuem propriedades magnéticas, mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas e físico-químicas capazes de promoverem a extração do analito alvo em diversos tipos de amostras (CHEN *et al.*, 2018; JUNIOR, W. B, 2011).

A síntese das nanopartículas magnéticas ocorre mais comumente por coprecipitação e consiste na adição de uma base a uma solução salina de forma tornar o ambiente básico para favorecer a formação de MNPs de Fe_3O_4 (LIU *et al.*, 2020). Essas MNPs, ao se depositarem na superfície do sorvente, fortalecem a rede tridimensional deste material conferindo maior estabilidade mecânica ao material (CONG *et al.*, 2012).

As MNPs compostas por magnetita (Fe_3O_4) são termodinamicamente instáveis e, quando puras, oxidam-se facilmente em ambientes úmidos e expostos ao ar (CHEN *et al.*, 2018). Além disso, quando estes materiais são usados como sorventes puros tendem a se aglomerar, reduzindo drasticamente suas propriedades magnéticas (QUAN *et al.*, 2019; WIERUCKA; BIZIUK, 2014; YU *et al.*, 2019). Sendo assim, o revestimento dessas MNPs com outros materiais sorventes tais como, o GOA, é uma alternativa para suprir tais problemas, além de melhorar consideravelmente a área superficial do material híbrido, disponibilizar maior quantidade de sítios reacionais, facilitar a separação do material híbrido da amostra e reduzir o número de etapas do

preparo de amostras (CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020; QUAN *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019).

De acordo com CAVALCANTI *et al.* (2022), as MNPs são adicionadas ao material sorvente na proporção 2:1 (m/m), seguida de adição de um agente dispersante, geralmente, dimetilformamida. Esta mistura é direcionada ao processo de sonicação para uma dispersão homogênea entre os materiais na mistura formada. Por fim, o novo material magnético formado é lavado e seco em estufa.

Ademais, a escolha do material sorvente magnético a ser utilizado na técnica de extração exerce grande influência em parâmetros como a capacidade adsortiva e eficiência de extração, devido às propriedades magnéticas destes materiais. No método de extração d-SPE usando sorvente magnético, os núcleos magnéticos das MNPs mais utilizados são a base de ferro, níquel e cobalto. Mais comumente, encontram-se os óxidos de ferro (magnetita – Fe_3O_4 e maghemita – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cobalto (CoFe_2O_3) e níquel (NiFe_2O_3) (LINGAMDINNE; KODURU; KARRI, 2019).

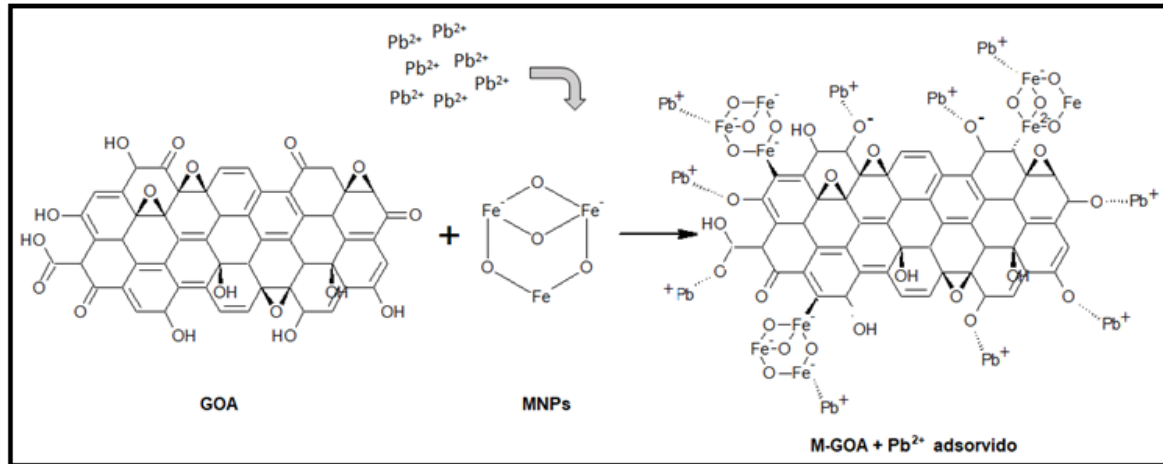
Embora os estudos a respeito do comportamento magnético entre as estruturas de grafite e grafeno ainda não serem totalmente conclusivos, acredita-se que há predomínio de interações diamagnéticas entre os átomos de grafite e também de grafeno, caracterizando um comportamento magnético fraco na ausência de um campo magnético externo (TADYSZAK *et al.*, 2019).

Com relação às interações químicas, estas dependem da polaridade analito e grupos funcionais do material sorvente magnético envolvidos, que podem ser ligações $\pi\text{-}\pi$, ligações de hidrogênio e Van der Waals (CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020). A literatura reporta o uso destes materiais para diversos tipos de amostras, tanto nanopartículas isoladas quanto materiais híbridos magnéticos (ELRAHMAN; MANSOUR, 2019; CHEN *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020; SHAHEEN *et al.*, 2020; VASIĆ *et al.*, 2020).

É importante ressaltar que, o processo de redução química que ocorre na incorporação das MNPs ao GOA favorece o aumento da condutividade elétrica deste material híbrido, possibilitando uma maior disponibilidade de elétrons provenientes dos átomos de oxigênio do Fe_3O_4 , ocasionando uma maior interação com íons metálicos (HE *et al.*, 2021). Desta forma, presume-se que o M-GOA adsorve o chumbo na superfície do material por interações ferrimagnéticas predominantes entre o analito e o íon ferro disponibilizado pelas MNPs incorporadas ao GOA e por interações

eletrostáticas e iônicas e entre o analito e os grupos oxigenados provenientes do GOA, conforme apresentado na hipótese indicada pela Figura 2.

Figura 2 - Hipótese da reação entre o M-GOA e chumbo.



Fonte: da autora.

3 ESTRATÉGIA DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Considerando que o presente trabalho trata do desenvolvimento de um sistema inovador para a atomização e pré-concentração de chumbo e que as condições experimentais adotadas refletem significativamente no desempenho do sistema, fica clara a necessidade de fazer um estudo das possíveis variáveis que podem influenciar a resposta analítica de forma a encontrar as melhores condições de sensibilidade, precisão e exatidão, limite de detecção e quantificação do método em estudo (BEZERRA *et al.*, 2019). Para realizar a otimização destas variáveis, diversos métodos podem ser utilizados, dentre eles o método de planejamento fatorial.

O planejamento fatorial é realizado na fase preliminar como um experimento de triagem que permite obter um estudo estatístico da significância dos fatores bem como a interação entre eles simultaneamente (AHMED *et al.*, 2022). A combinação de k fatores em dois níveis produz um planejamento fatorial completo com 2^k experimentos. As matrizes de planejamentos são definidas e esquematizadas em níveis codificados como: (+) para o nível superior e (-) para o nível inferior. Deste modo, pode-se observar a alteração na resposta analítica com a mudança do nível inferior (-) para o nível superior (+). Tais informações são importantes para definir quais fatores são realmente relevantes e devem ser mantidos nos estudos da otimização (AHMED *et al.*, 2022). Dentre as vantagens obtidas, destaca-se menor número de experimentos e consumo de reagentes e menor tempo de execução (FERREIRA *et al.*, 2007; IMANDI *et al.*, 2007).

Mesmo diante às vantagens apresentadas, o emprego de planejamento fatorial de dois níveis fornece equações de primeira ordem. Sendo assim, este procedimento por si só geralmente não apresenta total confiabilidade nas condições ótimas encontradas, visto que estas equações indicam apenas as tendências do efeito dos fatores exercidos nas respostas obtidas (BEZERRA *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2007).

De posse dos resultados do planejamento fatorial, experimentos mais complexos podem ser realizados na busca por condições ótimas. Através da metodologia da superfície de resposta, é possível obter uma função matemática que descreve uma região de interseção entre os fatores significantes e a resposta analítica obtida por meio

de ajustes dos modelos lineares ou quadráticos obtidos a partir dos resultados experimentais (BEZERRA *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2007).

Dentre os planejamentos quadráticos, a matriz de Doehlert, baseada na metodologia de superfície de resposta, bastante utilizada, pois permite calcular os valores das condições ótimas de forma a satisfazer todas as respostas obtidas simultaneamente com maior confiabilidade, podendo assim obter também o erro experimental (BEZERRA *et al.*, 2019; TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C., 2007).

Assim, as ferramentas quimiométricas, planejamento fatorial e matriz de Doehlert, foram utilizadas na otimização dos fatores pertinentes ao sistema de atomização direta deste trabalho.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO E ACESSÓRIOS

Para realizar a síntese dos materiais, foram utilizados os seguintes equipamentos: agitador mecânico (Fisatom, Botucatu, Brasil), manta aquecedora como suporte para o balão de 3 vias em agitação (Lab 1000, Piracicaba, Brasil), estufa de secagem (SL 100, Piracicaba, Brasil) e liofilizador (Liobrás, modelo L101, Brasil). Para aquisição dos dados relacionados à análise estatística de otimização multivariada utilizou-se o programa de tratamento de dados STATISTICA (versão 6.0).

Os procedimentos de pré-concentração/extração do analito para determinação de chumbo foram realizados em tubos Falcon® (Falcon, EUA) de 50 mL, a mistura foi agitada em Vortex (Marchoni, Brasil) e as fases separadas usando um ímã de neodímio para atração do adsorvente. O pH da amostra foi ajustado com um pHmetro Schott Handylab (Stafford, Reino Unido). Como sistema de detecção foi utilizado um FAAS (Shimadzu AA-6800, Tóquio, Japão), equipado com lâmpada de cátodo oco (8,0 mA) de chumbo com comprimento de onda fixo em 228,8 nm e uma lâmpada de deutério para a correção de fundo. A composição da chama foi o gás acetileno a uma vazão de 1,8 L min⁻¹ e ar de 5 a 10,0 L min⁻¹.

No procedimento de caracterização dos materiais, as medições da área superficial específica do material foram obtidas pelo método de adsorção física empregando o equipamento Quantachrome Nova Model 1200e (Boynton Beach, EUA). O valor específico da área superficial foi obtido a partir de isoterma de Brunauer, Emmett and Teller (BET). As amostras foram previamente ativadas a 120° C sob vácuo durante 3 h para eliminar água adsorvida. Posteriormente, estas foram submetidas a adsorção de nitrogênio na temperatura de 77 K. Também foi realizada uma caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio JEOL JEM 1200 EX-II equipado com uma câmera de alta resolução Gatan ORIUS SC1000B CCD, sob voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram suspensas em água ultrapura e submetidas ao banho ultrassônico por 20 minutos. Na sequência, uma gota da amostra foi depositada em grids de cobre recobertos com Formvar e secos em temperatura ambiente. Um espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier FT-IR modelo Shimadzu® 8300 (Japão) foi empregado a fim de elucidar os grupos funcionais

presentes no adsorvente. Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de pastilhas de Brometo de Potássio (1% por peso) operando no modo de transmitância entre 4000 e 500 cm^{-1} . Para obter os espectros de Raman, foi utilizado um espectrômetro Raman da marca WITec (Reino Unido), modelo alpha 300+ equipado com laser de 532 nm operando na faixa espectral de 4000 a 200 cm^{-1} . De forma a avaliar as propriedades térmicas dos materiais, foi empregada a técnica de Análise Termogravimétrica (TGA) onde foi utilizado um analisador termogravimétrico Q600 (TA Instrumento 122, EUA). Para a análise de DRX foi empregado um difratômetro da marca Panalytical modelo X'Pert PRO MPD (Malvern Panalytical, Reino Unido), com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de $0,04^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 1,0 s. Para realizar a caracterização magnética dos materiais, foi empregado um Magnetômetro de amostras vibrantes (VSM) cuja massa utilizada foi de 10,1 mg e 15,6 mg de MNPs e M-GOA, respectivamente, realizadas de -20.000 a +20.000 Oe, com incrementos de 1.000 Oe onde foi empregado um magnetômetro de vibração de amostra (Microsense EVA).

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico bem como com a água purificada foi obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, E.U.A.). Antes de utilizar a vidraria do laboratório, esta foi mantida por 24 h em um banho ácido de ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) 10% (v/v) com 65% de pureza, com o objetivo de evitar qualquer tipo de contaminação por metais. Em seguida, esta vidraria foi lavada com água deionizada e colocada para secar em estufa.

Para a síntese do aerogel magnético de óxido de grafeno foram utilizados grafite e óxido de grafeno (ambos, SigmaAldrich®, Steinheim, Alemanha), permanganato de potássio (SYNTH, São Paulo, Brasil), ácido sulfúrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), nitrato de sódio (SYNTH, São Paulo, Brasil), peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil), sulfato ferroso heptidratado adquirido da Sigma-Aldrich® (Steinheim, Alemanha) e usados sem purificação prévia.

No preparo das MNPs, empregou-se cloreto férrico anidro (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), hidróxido de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), álcool etílico (Vetec, Rio de

Janeiro, Brasil). Para incorporar o GOA às MNPs, utilizou-se dimetilformamida (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Todas as soluções de chumbo usadas no estudo foram preparadas a partir de um padrão de 1000 mg L⁻¹ de chumbo (SigmaAldrich®, Buchs, Switzerland). As soluções de íons concomitantes (Al³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ e Li⁺) empregadas nos estudos de interferência foram preparadas a partir de soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Cotia, Brasil). Para os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, S²⁻, CN⁻, Cl⁻, NO₂⁻) foram usados os respectivos sais: Fosfato de potássio monobásico para K⁺, nitrato de cálcio tetraidratado para Ca²⁺ e NO₃⁻, cloreto de sódio para Na⁺ e Cl⁻, fluoreto de sódio para F⁻, sulfato de magnésio anidro para SO₄²⁻, ferrocianeto de potássio triidratado para CN⁻ e nitrito de sódio para NO₂⁻, todos da marca SigmaAldrich®, Steinheim, Alemanha. O pH das soluções tampão foi ajustado com hidróxido de sódio e/ou ácido nítrico.

4.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS SORVENTES

Os itens subsequentes descrevem os procedimentos utilizados para o preparo do M-GOA. A partir do grafite obteve-se o GO, o qual foi transformado em GOA que posteriormente foi magnetizado.

4.3.1 Síntese do óxido de grafeno (GO)

A síntese do GO reduzido foi realizada de acordo com os procedimentos descritos por Hummers (CHEN *et al.*, 2013). 5 g de grafite em pó e 2,5 g de nitrato de sódio foram adicionados em um balão de fundo redondo de 500 mL. Em seguida, adicionou-se 100 mL de ácido sulfúrico concentrado cuidadosamente, sob agitação e banho de gelo durante 2 h. Na sequência, adicionou-se bem lentamente 15 g de permanganato de potássio à mistura. Após 1 h, esta mistura foi colocada em banho-maria a 35°C por 1 h e, posteriormente, foram adicionados 230 mL de água deionizada (a uma vazão aproximada de 1 mL min⁻¹) deixando reagir por 30 min à temperatura de 98°C. Posteriormente, foram adicionados à mistura 500 mL de água deionizada e 5 mL de peróxido de oxigênio 30% (v/v). A mistura foi deixada sob agitação durante 2 h à temperatura ambiente. Após esse tempo de reação, o material foi filtrado e lavado

abundantemente com água deionizada e com 200 mL de etanol. Por fim, o material foi levado à estufa para secagem a 60°C por 48 h.

4.3.2 Síntese do aerogel de óxido de grafeno (GOA)

Inicialmente foi obtido o hidrogel de GO a partir do GO de acordo com os procedimentos propostos por CONG *et al.*, (2012). Adicionou-se 15 mL de água deionizada e 0,075 g de óxido de grafeno reduzido em um frasco. A mistura foi levada ao ultrassom durante 45 min à temperatura ambiente para esfoliação das folhas de GO. Em seguida, foi adicionado 0,450 g de sulfato ferroso heptidratado (0,5 mmol L⁻¹). A mistura foi agitada manualmente por 1 min e em seguida transferida para um banho de óleo a 85°C por 6 h.

Após a formação do hidrogel de GO, o GOA foi obtido de acordo com o protocolo proposto por TADYSZAK *et al.* (2019). O hidrogel foi congelado por 24 h, em seguida liofilizado por 72 h formando o aerogel após liofilização.

4.3.3 Síntese das nanopartículas magnéticas (MNPs)

As MNPs foram sintetizadas de acordo com CAVALCANTI *et al.* (2022). Iniciou-se o procedimento preparando duas soluções:

- Solução 1: em um béquer contendo 40 mL de água deionizada foram adicionados 3,51 g (0,50M) de sulfato ferroso heptidratado. A mistura foi homogeneizada, transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com água deionizada.
- Solução 2: em um béquer contendo 40 mL de água deionizada foram adicionados 4,05 g (0,25M) de cloreto férrico anidro (fonte de ferro para magnetização). A mistura foi homogeneizada, transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com água deionizada.

Em seguida, em um balão de 3 vias de 250 mL, foram adicionadas as duas soluções preparadas anteriormente com posterior agitação mecânica de 150 rpm sob fluxo de nitrogênio por 30 min. Posteriormente, em uma das vias do balão, foram adicionados 50 mL de NaOH 10 mol L⁻¹ (agente redutor). O sistema permaneceu em agitação e atmosfera inerte por mais 30 min.

Após a formação das partículas, as mesmas foram retiradas com o auxílio de um ímã de neodímio e lavadas com água deionizada até alcançar pH neutro. Após a lavagem deste material, foram adicionados 300 mL etanol para remoção de resíduos da síntese e as nanopartículas foram transferidas para uma estufa a 60° C por 24 h. Após secagem, as nanopartículas sintetizadas foram armazenadas sob refrigeração.

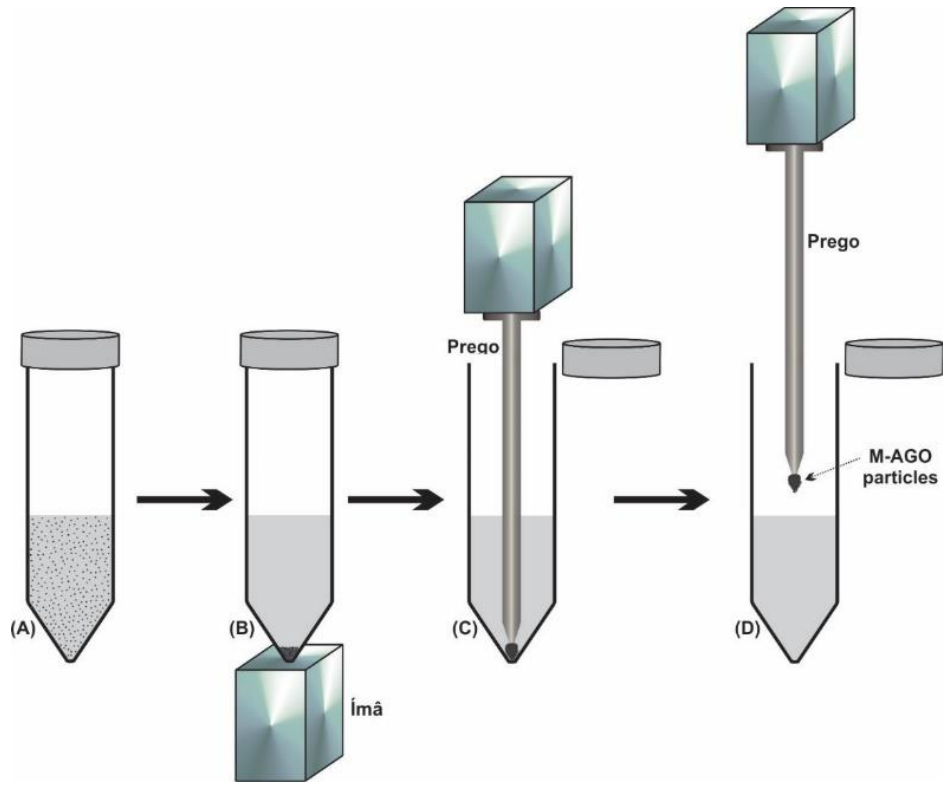
4.3.4 Síntese do aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)

As nanopartículas foram obtidas de acordo com o protocolo de CAVALCANTI *et al.* (2022). Para preparar o material sorvente M-GOA, foram pesados 100 mg de GOA e a mesma massa de MNPs. Os sólidos foram dispersos em 5 mL de dimetilformamida e a mistura foi sonicada por 5 min. O M-GOA formado foi lavado com água deionizada até pH neutro e, por fim, colocado na estufa a 60° C por 24 h.

4.4 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE SÓLIDO MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS)

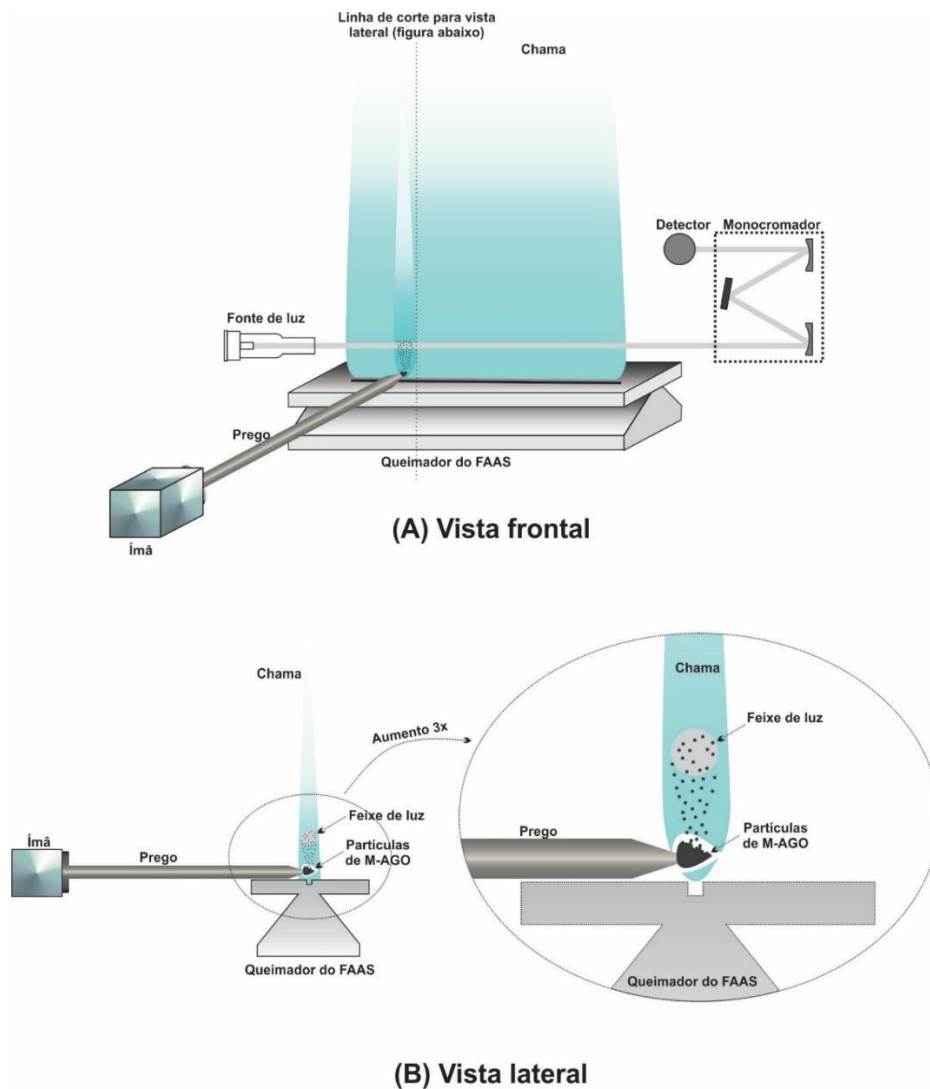
Para realizar a pré-concentração de chumbo, empregou-se a técnica d-SPE. Em um tubo Falcon® de 50 mL foram adicionados 9 mg de M-GOA (450 µL de uma suspensão aquosa de M-GOA) e 28 mL de amostra. O sistema foi agitado em vórtex por 16 min. Um ímã de neodímio foi colocado embaixo do tubo Falcon, e as partículas foram atraídas para o fundo do tubo. O ímã foi retirado por afastamento vertical e colocado na cabeça de uma haste magnética (um prego de 7,6 x 193,2 mm) que foi mergulhada na solução da amostra pela extremidade cônica. As partículas de M-GOA foram capturadas pela ponta da haste magnética. Esta foi retirada da solução da amostra juntamente com as partículas depositadas na ponta e em formato parecido com uma “gota”. Por fim, a haste magnética com M-GOA foi direcionada para a chama tangenciando a base do queimador, até que o aglomerado de partículas ficasse alinhado com o orifício de saída dos gases. A figura 3 apresenta o procedimento de extração em fase sólida dispersiva magnética do chumbo e na figura 4 foi esquematizado o procedimento de inserção e atomização do chumbo.

Figura 3 – Procedimento de d-SPE magnética do chumbo.



Fonte: FIGUEREDO, *et al.*, 2021.

Figura 4 - Procedimento de inserção e atomização do chumbo (A) vista frontal e (B) vista lateral.



Fonte: FIGUEREDO, *et al.*, 2021.

4.5 ESTUDO DO pH DE ADSORÇÃO

Antes de proceder a otimização multivariada e baseando-se conforme reportado por LAI *et al.* (2019), realizou-se uma triagem univariada do pH de adsorção de forma a avaliar diferentes pHs: 4, 5, 6, 7 e 8. Para realizar a pré-concentração de chumbo, empregou-se a técnica d-SPE com análise direta no FAAS.

Em um tubo Falcon® de 15 mL, foram adicionados 5 mg de M-GOA e 5 mL padrão de chumbo, na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, sob agitação em vórtex por 10 (1000 rpm). Um ímã de neodímio foi colocado embaixo do tubo Falcon, e as partículas foram atraídas para o fundo do tubo. O ímã foi retirado por afastamento vertical e

colocado na cabeça de uma haste magnética (um prego de 7,6 x 193,2 mm) que foi mergulhada na solução pela extremidade cônica. As partículas de M-GOA foram capturadas pela ponta da haste magnética. Esta foi retirada da solução da amostra juntamente com as partículas depositadas na ponta e em formato parecido com uma “gota”. Por fim, a haste magnética com M-GOA foi direcionada para a chama tangenciando a base do queimador do FAAS, até que o aglomerado de partículas ficasse alinhado com o orifício de saída dos gases.

4.6 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO SISTEMA PROPOSTO

A otimização multivariada do sistema proposto foi feita com o intuito de avaliar estatisticamente a significância dos fatores estudados e suas interações (BEZERRA et al., 2019; FERREIRA et al., 2007). Um planejamento fatorial 2^4 , envolvendo 16 experimentos foi utilizado para o estudo dos principais fatores relacionados ao sistema em estudo sendo eles: pH da amostra, massa do sorvente (MA), tempo de agitação (TA) e volume de solução (VS).

A combinação dos níveis do planejamento 2^4 encontram-se na Tabela 2. Estes experimentos foram realizados em triplicata e em ordem aleatória. Os níveis iniciais do estudo basearam-se na revisão de literatura e no conhecimento prévio do sistema. O parâmetro utilizado como resposta analítica foi altura de pico (absorbância). Os dados experimentais foram processados usando-se o programa STATISTICA 6.0 (StatSoft, Tulsa, USA) estabelecendo significância estatística com nível de 95% de confiança.

Tabela 2 - Níveis dos fatores no planejamento fatorial 2^4 .

Sigla	Fatores	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	pH da amostra	4	8
MA	Massa do sorvente (mg)	3	9
TA	Tempo de agitação (min)	2	20
VS	Volume de solução (mL)	2	45

Fonte: da autora.

Após avaliar os fatores significativos para o sistema de pré-concentração, realizou-se a Matriz de Doehlert para os dois fatores mais significativos buscando a otimização desses fatores. Este procedimento requereu 7 experimentos. A Tabela 3 apresenta os níveis reais e codificados da matriz de Doehlert para dois fatores. Visando

estimar o erro experimental foram realizadas quadruplicatas no ponto central. Os níveis para a construção do planejamento de Doehlert foram escolhidos a partir do resultado obtido no planejamento fatorial, conhecimento químico do sistema e viabilidade ao método.

Tabela 3 - Matriz de Doehlert para o Planejamento fatorial 2^4 .

Ensaio	Fatores	
	VS (mL)	TA (min)
1	25 (0)	15 (0)
2	45 (1)	15 (0)
3	35 (0,5)	20 (0,866)
4	5 (-1)	15 (0)
5	15 (-0,5)	10 (-0,866)
6	35 (0,5)	10 (-0,866)
7	15 (-0,5)	20 (0,866)

O primeiro número representa os valores reais, enquanto os números entre parênteses representam os valores codificados da matriz Doehlert. Condições experimentais dos fatores: pH=6,5; MA=9 mg.
Fonte: da autora.

4.7 ESTUDO DE INTERFERENTES

A fim de avaliar as possíveis interferências na adsorção de íons chumbo, foram estudados 20 possíveis íons interferentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CN^- , Cl^- , NO_2^-) frequentemente encontrados em amostras de água. Estes íons foram divididos em 3 grupos baseados nas semelhanças das propriedades químicas entre eles e 1 grupo baseado nos íons aleatoriamente encontrados em água. Para este procedimento, foi empregado o planejamento fatorial 2^4 (16 ensaios em triplicata) para os grupos 1 (triplicata) e 4 (duplicata) e planejamento fatorial 2^3 (8 ensaios em triplicata) para os grupos 2 e 3. A Tabela 4 apresenta os fatores e níveis empregados neste estudo.

Tabela 4 - Estudo dos interferentes. Fatores e níveis no planejamento fatorial 2^4 (grupos 1, 2), 2^3 (grupo 3) e 2^{9-5} (grupo 4).

Grupos	Íons	Níveis (mg L^{-1})	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
1	Al^{3+}	0,100	0,200
	Cr^{3+}	0,500	1,000
	Cd^{2+}	0,010	0,100
	Co^{2+}	0,100	0,200
2	Cu^{2+}	0,100	0,010

(continua)

Tabela 4 - Estudo dos interferentes. Fatores e níveis no planejamento fatorial 2^4 (grupos 1, 2), 2^3 (grupo 3) e 2^{9-5} (grupo 4).

Grupos	Íons	Níveis (mg L ⁻¹)	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
2	Fe ³⁺	2,500	5,000
	Mn ²⁺	0,250	0,500
3	Ba ²⁺	0,017	0,033
	Mg ²⁺	0,025	0,050
	Li ⁺	0,025	0,050
	Na ⁺	2,500	5,0
	K ⁺	2,5	5,0
	Ca ²⁺	2,5	5,0
	F ⁻	1,4	2,8
4	NO ₃ ⁻	10,0	20,0
	SO ₄ ²⁻	250,0	500,0
	NO ₂ ⁻	0,002	0,004
	CN ⁻	5,0	10,0
	Cl ⁻	250,0	500,0

Fonte: da autora

Foi adicionado padrão de chumbo na concentração de 100 µg L⁻¹ em todos os experimentos realizados descritos na tabela 4. Como parâmetro de referência, foi preparada uma solução com padrão de chumbo na mesma concentração (100 µg L⁻¹) e analisada de forma alternada aos experimentos do planejamento fatorial. A interferência dos íons em estudo foi confirmada baseando-se nas absorvâncias obtidas pela solução padrão de chumbo e nos experimentos do planejamento fatorial.

Os valores dos níveis mínimo e máximo para cada íon estudado foram obtidos em consonância com os LMPs descritos pela portaria GM/MS nº 888/2021.

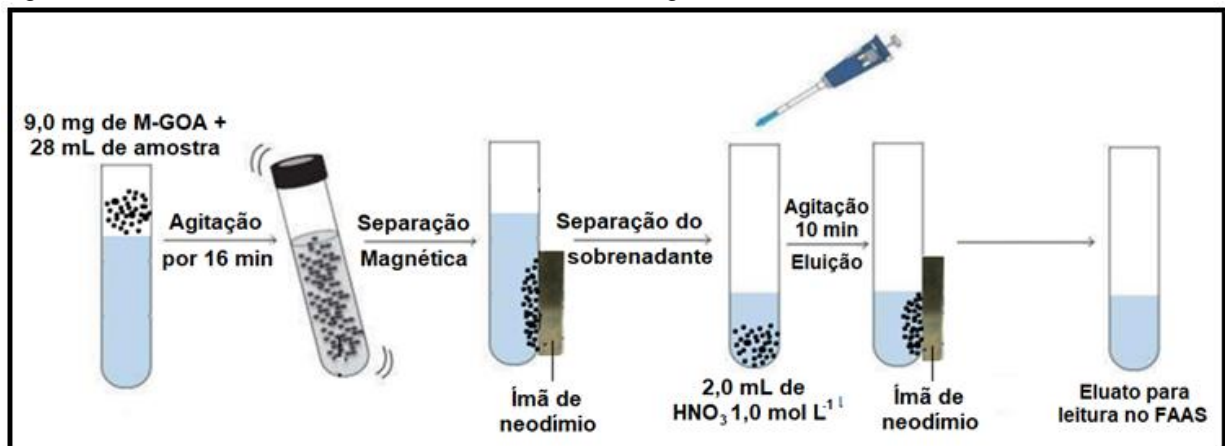
De forma a avaliar a interferência destes íons com o chumbo e suas interações utilizou-se o diagrama de Pareto.

4.8 MÉTODO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA MAGNÉTICA E ANÁLISE CONVENCIONAL NO FAAS

Em um tubo Falcon® de 50 mL foram adicionados 9 mg de M-GOA e 28 ml amostra sob agitação em vórtex por 16 min (1000 rpm). Para separar o M-GO/ amostra, aproximou-se um ímã de neodímio ao tubo Falcon® e o sobrenadante foi

descartado. Em seguida, adicionou-se 2 mL de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e o tubo foi agitado por 10 min para eluição do analito. Posteriormente, aproximou-se o ímã de neodímio ao tubo para separar o sorvente magnético do eluato. O sorvente foi descartado e o eluato direcionado a detecção convencional do analito por FAAS. A figura 5 apresenta o procedimento realizado no método d-SPE convencional.

Figura 5 - Procedimento realizado no método d-SPE magnética convencional.



Fonte: da autora.

4.9 AMOSTRAS

As amostras de água mineral foram compradas em supermercado, as de água de torneira foram coletadas no laboratório de análise de toxicantes e fármacos da Unifal-MG e o material certificado de referência de água adquirido (NIST 1643e, Gaithersburg, EUA). Todas as amostras foram previamente filtradas e o pH foi ajustado para pH 6,5.

4.10 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA PROPOSTO

Com o intuito de avaliar a eficiência do método proposto, as seguintes figuras de mérito avaliadas foram: linearidade, limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), exatidão e precisão inter e intra-dias. O método foi validado de acordo com a Resolução RDC nº 27, de 17 de maio de 2012 (ANVISA, 2012).

Construiu-se uma curva analítica por DMSS-FAAS na faixa de $5,0$ a $180 \mu\text{g L}^{-1}$. Uma segunda curva (na faixa 50 a $950 \mu\text{g L}^{-1}$) foi construída com a etapa de pré-

concentração e uma terceira curva com leitura por FAAS no modo convencional (via sistema de nebulização). Os ensaios foram todos realizados em quintuplicata. Adicionalmente, com o intuito de avaliar a eficiência da técnica desenvolvida, foi construída uma curva analítica de 200 a 950 $\mu\text{g L}^{-1}$ empregando o método de extração e pré-concentração dispersiva magnética, seguido de análise convencional por FAAS. Por fim, também para fins de comparação, uma terceira curva analítica (de 50 a 950 $\mu\text{g L}^{-1}$) foi construída sem a etapa de pré-concentração, com análise direta dos padrões em FAAS convencional.

Foram realizados testes de adição e recuperação em amostras reais de água mineral e água de torneira bem como material certificado de referência de água (NIST 1643e) de forma a validar o método. Adicionou-se concentrações conhecidas de 5, 10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo nas amostras, o pH foi ajustado para 6,5 e o volume aferido com a amostra. Os resultados de recuperação foram expressos em porcentagem.

Para o cálculo da precisão e exatidão, foram realizadas análises em triplicata para os pontos de calibração de 10; 70 e 180 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados foram obtidos em termos de desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER), para precisão e exatidão, respectivamente, de acordo com a legislação ANVISA (2017) e pelas equações 1 e 2.

$$DPR = \left(\frac{DP}{A}\right) \times 100 \quad (1)$$

DPR – Desvio padrão relativo

DP – Desvio padrão amostral

A – Absorbância média das leituras.

$$ER (\%) = \left(\frac{Ca-Cr}{Cr}\right) \times 100 \quad (2)$$

ER – Erro relativo

Ca – Concentração analítica (obtida pela equação da reta)

Cr – Concentração real da amostra.

O limite de detecção (LD) e quantificação foram calculados como 3 e 10 vezes a razão entre o desvio padrão e o coeficiente angular da curva analítica de acordo com a

RDC 166, ANVISA (2017), conforme apresentado nas equações 3 e 4, respectivamente.

$$LD = \left(\frac{DPA}{m}\right) \times 3 \quad (3)$$

$$LQ = \left(\frac{DPA}{m}\right) \times 10 \quad (4)$$

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

DPA – Desvio padrão absoluto

m – Coeficiente de inclinação da curva analítica.

4.11 AVALIAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA DIFERENTES SORVENTES E METAIS

De forma a atestar a eficiência do método proposto, foi feito um estudo de pH para cada sorvente estudado e em seguida, foi realizado um estudo comparativo entre o método proposto e o convencional de d-SPE magnética seguida de detecção por FAAS com 5 materiais sorventes diferentes: M-CNTs, M-RACNTs, M-PMA, M-OPP e M-TEOS para 3 analitos (Pb, Cu e Cd) em amostras de água (CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020; FRANQUI *et al.*, 2015; GUPTA; NAYAK, 2012).

4.11.1 Estudo do pH para cada material sorvente estudado

Inicialmente, para cada sorvente estudado, foi realizada uma triagem do pH cuja maiores picos de absorbâncias obtida foram consideradas como pH adequado para adsorção dos analitos Pb, Cu e Cd. Sendo assim, de acordo com a literatura de cada material sorvente estudado, optou-se por fazer um estudo nos pHs 3,5; 5,0 e 6,5.

4.11.2 Comparativo entre os métodos convencionais e proposto de extração/pré-concentração e análise direta no FAAS para cada material sorvente estudado

Após obter o pH para cada sorvente estudado, foram realizados os experimentos de extração/pré-concentração de acordo com o método proposto para cada analito (Pb, Cu e Cd).

Em um tubo Falcon® de 50 mL foram adicionados 9 mg de cada material estudado (450 µL de uma suspensão aquosa do material) e 28 mL de amostra. O sistema foi agitado em vórtex por 16 min. Um ímã de neodímio foi colocado embaixo do tubo Falcon, e as partículas foram atraídas para o fundo do tubo. O ímã foi retirado por afastamento vertical e colocado na cabeça de uma haste magnética (um prego de 7,6 x 193,2 mm) que foi mergulhada na solução da amostra pela extremidade cônica. As partículas do material magnético foram capturadas pela ponta da haste magnética. Esta foi retirada da solução da amostra juntamente com as partículas depositadas na ponta e em formato parecido com uma “gota”. Por fim, a haste magnética com o material foi direcionada para a chama tangenciando a base do queimador, até que o aglomerado de partículas ficasse alinhado com o orifício de saída dos gases.

Posteriormente aos experimentos acima, foram realizados os experimentos empregando os métodos convencionais de extração/pré-concentração e detecção analítica por FAAS para cada analito (Pb, Cu e Cd).

Em um tubo Falcon® de 50 mL foram adicionados 9 mg de sorvente e 28 mL de amostra sob agitação em vórtex por 16 min (1000 rpm). Para separar o sorvente da amostra, aproximou-se um ímã de neodímio ao tubo Falcon® e o sobrenadante foi descartado. Em seguida, adicionou-se 1 mL de ácido nítrico 1,0 mol L⁻¹ e o tubo foi agitado por 10 min para eluição do analito. Posteriormente, aproximou-se o ímã de neodímio ao tubo para separar o sorvente do eluato. O sorvente foi descartado e o eluato direcionado a detecção convencional do analito por FAAS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS SORVENTES

5.1.1 Síntese do óxido de grafeno (GO)

A síntese do GO ocorreu conforme mencionado no procedimento de Hummers descrito por CHEN *et al.* (2013). Após adicionado permanganato de potássio ao frasco de síntese, ocorreu uma alteração da coloração preta para marrom, conforme apresentado na figura 6, o que evidenciou a formação do óxido. A figura 7 mostra o GO após lavagem e secagem na estufa.

Figura 6 - Formação do óxido após adição de KmnO_4 .



Fonte: LIMA, 2019.

Figura 7. GO obtido após secagem.



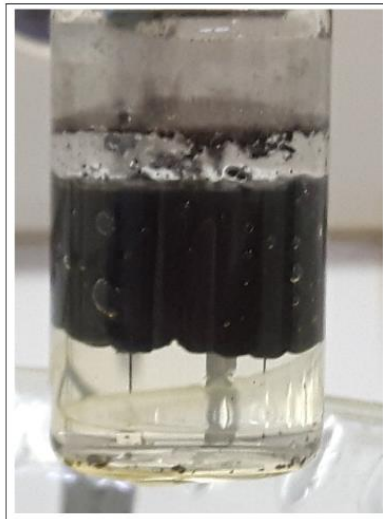
Fonte: da autora.

Este material foi armazenado em temperatura ambiente e apresentou estabilidade mesmo após um certo tempo de armazenamento.

5.1.2 Síntese do aerogel de óxido de grafeno (GOA)

Após obtido o GO, foi realizada a etapa de obtenção do GOA de acordo com o procedimento descrito por CONG *et al.* (2012). A síntese do GO ocorreu conforme foi mencionado na literatura. Após a acomodação do frasco de síntese em banho de óleo sob temperatura controlada, ocorreu a formação de um material poroso em meio aquoso dando origem ao hidrogel de GO, conforme esperado e apresentado na figura 8.

Figura 8 - Hidrogel de GO.



Fonte: da autora.

Após a retirada do hidrogel do banho de óleo e ser congelado por 24 h, foi realizado o processo de liofilização a fim de obter o GOA, conforme apresentado na figura 9 a seguir.

Figura 9 - Aerogel formado após liofilização do hidrogel (GOA).



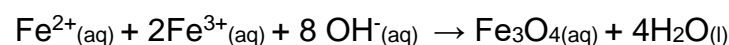
Fonte: da autora.

Ao comparar aerogel com o GO, o primeiro possuiu maior capacidade adsortiva em decorrência dos poros formados neste material proporcionando maior quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção (KORKMAZ; KARIPER, 2020; TADYSZAK *et al.*, 2019). Além disso, após adicionar o sulfato ferroso heptidratado no momento da síntese ocorreu a redução do GO, promovendo um aumento na intensidade das ligações sp^3 entre carbonos do óxido de grafeno, conferindo uma maior estabilidade ao material, transferência de elétrons entre as ligações Fe-O-C, aumentando a quantidade de cargas negativas na superfície do material e, conseqüentemente, obteve-se uma maior capacidade adsortiva para íons metálicos (CONG *et al.*, 2012).

5.1.3 Síntese das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (MNPs)

A terceira síntese foi realizada de forma a obter as MNPs de Fe_3O_4 (magnetita) que conferiram a propriedade magnética ao GOA de acordo com o procedimento descrito por CAVALCANTI *et al.* (2022). Após adicionado o agente redutor concentrado ao frasco de síntese sob agitação e em atmosfera inerte, ocorreu a alteração da cor laranja para preta evidenciando a formação das MNPs de Fe_3O_4 . Além disso, a obtenção destas nanopartículas foi favorecida na presença de agente redutor concentrado (LIU *et al.*, 2020).

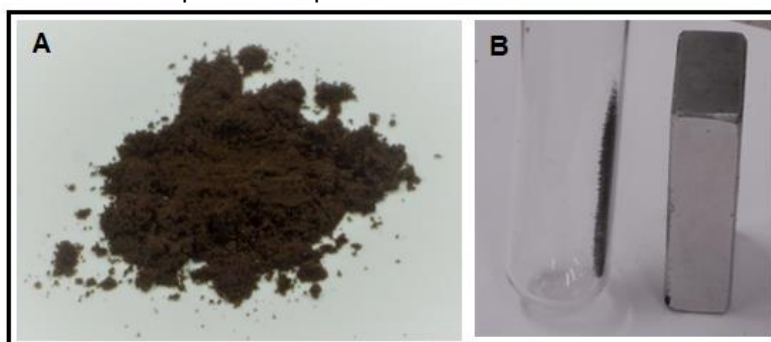
A reação de formação das MNPs de magnetita ocorreu conforme descrito a seguir (LIU *et al.*, 2020):



5.1.4 Síntese do aerogel magnético de óxido de grafeno (M-GOA)

Por fim, a síntese do M-GOA foi obtida quando foram incorporadas as MNPs ao GOA com o objetivo de aliar as propriedades físicas e químicas do aerogel, por exemplo, porosidade e maior área superficial, às propriedades magnéticas das MNPs resultando em um compósito magnético com alta capacidade adsortiva, superior a esses materiais de forma isolada. Além disso, o material apresentou boa estabilidade em temperatura ambiente e manteve as propriedades magnéticas durante o armazenamento deste material. A figura 10 (a) apresenta o M-GOA e a figura 10 (b) mostra o comportamento do magnetismo adquirido por essas nanopartículas na presença de um campo externo provocado por um ímã de neodímio.

Figura 10 - (a) M-GOA; (b) Comportamento do M-GOA perante a um campo magnético externo provocado por um ímã de neodímio.



Fonte: da autora.

Em todas as sínteses, obteve-se materiais de alto rendimento, facilidade nos procedimentos de síntese, baixo custo destes materiais e boa capacidade adsortiva para os analitos testados (Pb, Cd e Cu). Desta forma, o M-GOA apresentou um material promissor para a determinação de metais em amostras ambientais.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

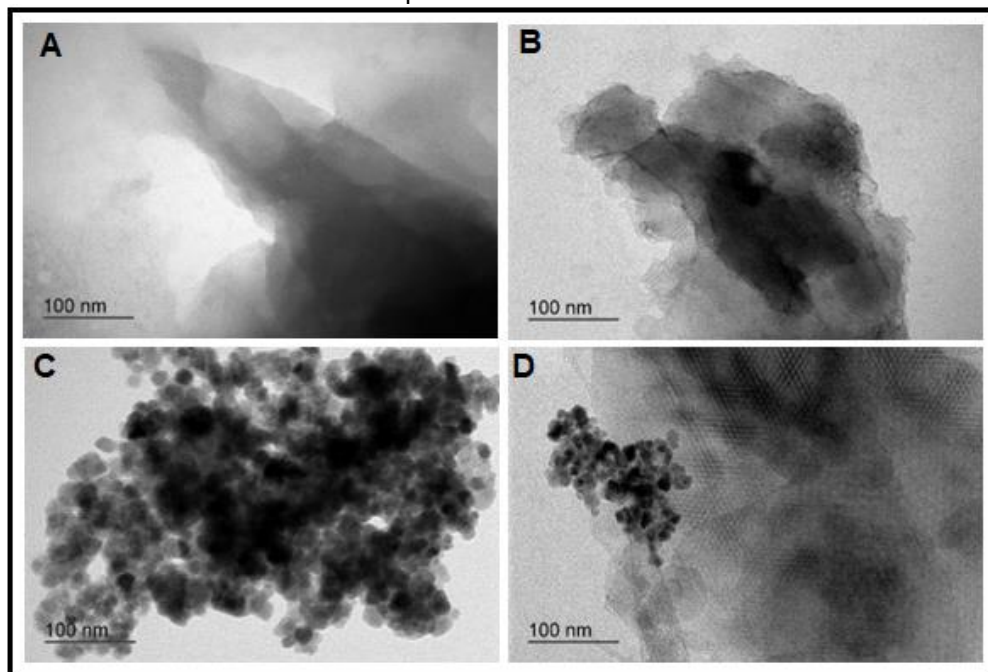
Todos os materiais em estudo foram caracterizados por BET, MET, FTIR, Raman, TGA, DRX e VSM.

A figura 11 apresenta a imagem obtida por MET com aumento de 50 kx. O GOA (figura 11-B) quando comparado ao GO (figura 11-A), apresentou uma estrutura uniforme devido à maior área superficial e alta porosidade e, conseqüentemente, maior disponibilidade e distribuição dos grupos oxigenados superficiais (KORKMAZ;

KARIPER, 2020; TADYSZAK, K. *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017). As MNPs (figura 11-C) apresentaram estruturas mais agregadas quando comparadas ao GO e GOA. De acordo com a literatura, tal fato se deve à combinação da atração magnética com a força iônica relativamente alta promovendo uma agregação das MNPs e resultando em uma instabilidade na estrutura deste material. A incorporação das MNPs ao GOA promoveu uma maior estabilidade química devido às interações eletrostáticas adquiridas no M-GOA (figura 11-A) (SHUKLA; KHAN; DAVEREY, 2021).

Por fim, na figura 11-D observou-se a incorporação das nanopartículas ao GOA sugerindo uma eficiente atração magnética entre estes materiais.

Figura 11 - Imagens de MET para GO, GOA, MNPs e M-GOA foram obtidas nos aumentos de 50 kx para a amostras:



Fonte: da autora.

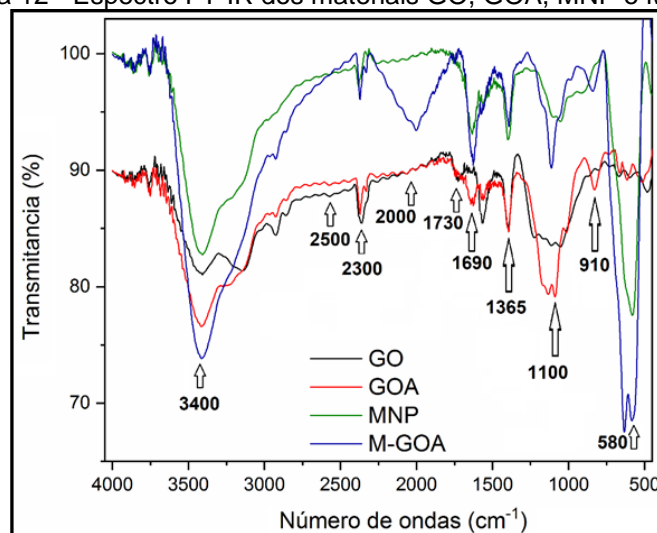
Legenda: A) GO; B) GOA; C) MNP e D) M-GOA.

Os resultados de área superficial específica por BET foram obtidos para GO, GOA, MNPs e para M-GOA, respectivamente: 3.044, 24.820, 68.584 e 75.939 m² g⁻¹. A síntese de GO a partir de grafeno (área superficial: 2.630 m² g⁻¹) resultou em um aumento da área superficial devido ao empilhamento das camadas de grafeno e presença de grupos oxigenados no GO (ZAHEER; NAEEM ABBASI, 2022). Entretanto, o GOA apresentou área superficial bem maior que o GO, devido à formação de uma rede tridimensional na presença de interações π-π e ligações de Van der Waals entre as camadas (CHEN *et al.*, 2018; KORKMAZ; KARIPER, 2020; WANG *et al.*, 2017). A

incorporação de MNPs ao GOA resultou em uma área superficial ainda maior, pelo carácter nanométrico e alta área superficial das MNPs. Adicionalmente, o procedimento favoreceu uma maior adsorção de íons chumbo devido à maior disponibilidade de elétrons provenientes da redução dos átomos de oxigênio do Fe_3O_4 que constituem as MNPs e também ao fato de que este material magnético promove interações magnética fortes inexistentes no GOA (HE *et al.*, 2021).

A figura 12 apresenta os espectros de infravermelho para GO, GOA e M-GOA. A banda apresentada em torno de 3.400 foi referente a vibrações de estiramento do grupamento hidroxila (O-H) e carboxila (-COOH) relacionadas à presença de água. As bandas na faixa entre 2.500 e 2.000 sugerem a presença de reagentes empregados na síntese destes materiais (R=C=R, sendo R: C, O, N e S). Já as bandas correspondentes a 1.730, 1.365 e a faixa de 1.100 a 910 cm^{-1} foram referentes ao alongamento dos grupamentos carbonila (=C=O), epóxido (-O-) e alcóxido ($\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$), respectivamente (HENRIQUE DA SILVA CAVALCANTI *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2022). O pico correspondente à banda em torno de 1.690 cm^{-1} evidenciou a vibração de estiramento do grupo C=C aromático presente nas folhas de GO (WU *et al.*, 2022). Já o pico referente à banda em 580 cm^{-1} correspondeu à vibração Fe-O-Fe dos sítios octaédrico e tetraédrico o que evidenciou a efetiva incorporação da magnetita (Fe_3O_4) na estrutura do GOA (KONG *et al.*, 2021; MÁRQUEZ *et al.*, 2011).

Figura 12 - Espectro FT-IR dos materiais GO, GOA, MNP e M-GOA.

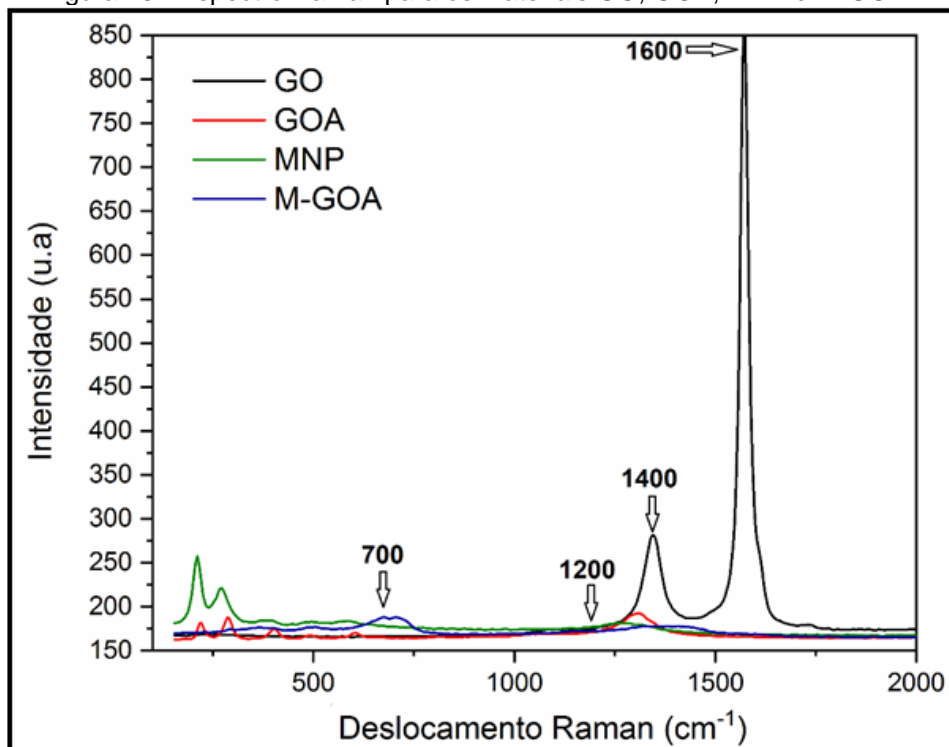


Fonte: da autora.

A figura 13 apresenta os espectros Raman correspondentes aos sorventes GO, GOA e M-GOA. Observa-se que as bandas encontradas na faixa de 1200-1400 e em

1600 cm^{-1} corresponderam a carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 , característicos de materiais carbonáceos (ZHANG *et al.*, 2020). Ao se comparar os espectros do GOA e M-GOA, observou-se uma modificação na estrutura química destes materiais. A alta intensidade da banda de 1600 cm^{-1} ocorreu em decorrência ao alongamento no plano da rede de grafite. Tal fato se deve à oxidação ocorrida durante a síntese de GO a partir do grafite. Já na banda de intensidade de 1400 cm^{-1} , os átomos de carbono com hibridização sp^3 foram convertidos em átomos de carbono com hibridização sp^2 , também em decorrência à oxidação citada anteriormente (WU *et al.*, 2022).

Figura 13 - Espectro Raman para os materiais GO, GOA, MNP e M-GOA.

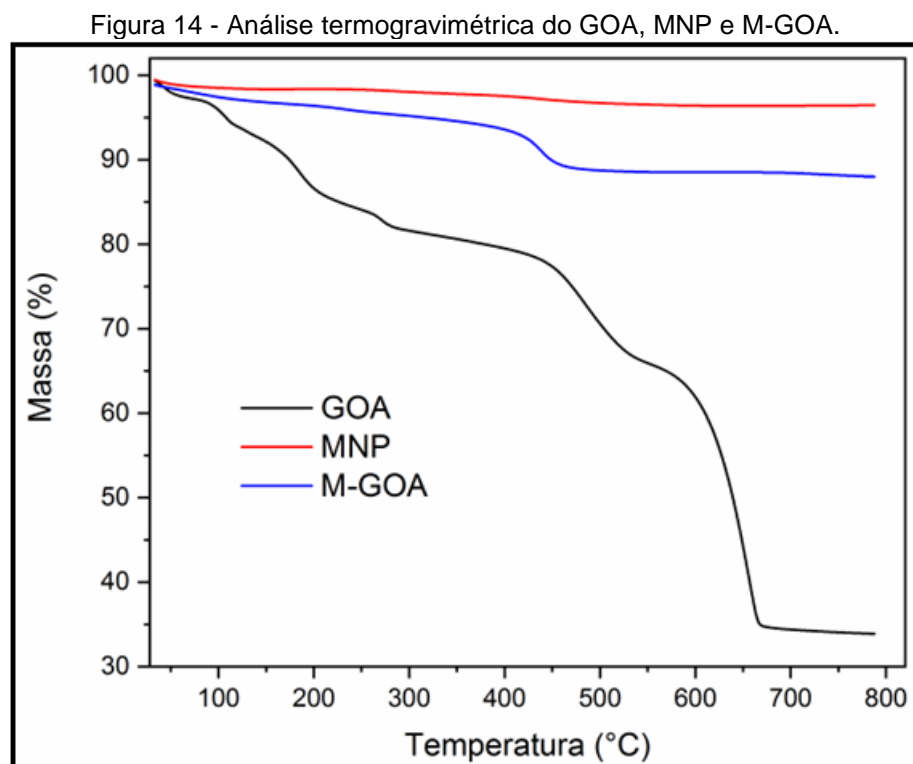


Fonte: da autora.

No espectro de M-GOA e MNP, observou-se que abaixo de 700 cm^{-1} , houve deformação das ligações Fe-O dos sítios octaédricos e tetraédricos provenientes da magnetita (Fe_3O_4) (MÁRQUEZ *et al.*, 2011). Além disso, a redução nas intensidades das bandas de GOA e M-GOA quando comparadas ao GO provavelmente ocorreu em decorrência à incorporação de MNP ao GOA resultando em uma maior disponibilidade de grupos funcionais na estrutura do M-GOA (BULIN *et al.*, 2021; CAVALCANTI *et al.*, 2022).

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do GOA, MNP e M-GOA, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) destes materiais na atmosfera inerte de 40

a 800°C. De acordo com a figura 14, observou-se uma estabilidade térmica para a MNP na faixa de temperatura estudada enquanto que, para o M-GOA, a perda de massa foi pouco significativa (em torno de 5%) a partir de aproximadamente 430°C (BASHIRI *et al.*, 2020). O GOA obteve uma perda de massa com maior intensidade entre 100 e 460°C aproximadamente. Tal fato se deve à volatilização dos grupamentos carbonila, carboxila, epóxi e alcóolicos e à perda de água. Tanto para o GOA quanto para o M-GOA, em temperatura acima de 500°C, houve uma perda de massa provavelmente em decorrência à decomposição de matéria orgânica, principalmente para o GOA (BASHIRI *et al.*, 2020; HOSEINZADEH *et al.*, 2021). Além disso, ao observar a figura 14, pressupõe-se que a incorporação das MNPs ao GOA promoveu uma alta estabilidade térmica ao M-GOA quando comparada ao GOA.

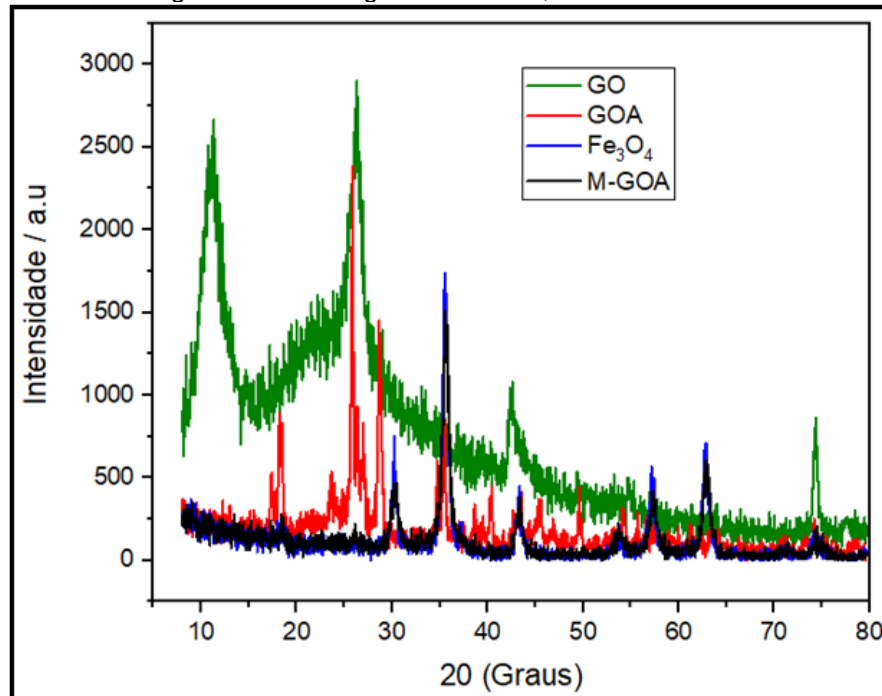


Fonte: da autora.

A análise de Difração de Raio-X consiste na avaliação qualitativa e quantitativa da interação entre o raio-X incidente e os elétrons do material (CALLISTER JR, W. D., 2004). Ao avaliar o difratograma da figura 15, observou-se que o M-GOA apresentou picos de difração em 30, 35, 43, 58 e 63° que corresponderam à estrutura cúbica dos grupos espaciais Fd-3m evidenciando a incorporação das partículas de magnetita (Fe_3O_4) na superfície do GOA. Ao comparar os espectros de DRX para os materiais

GO, GOA e M-GOA, observou-se que o pico em $2\theta = 13,08^\circ$ foi referente ao GO. Tal pico não foi observado para GOA e M-GOA. Provavelmente em decorrência a um problema na etapa de cristalização (CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020).

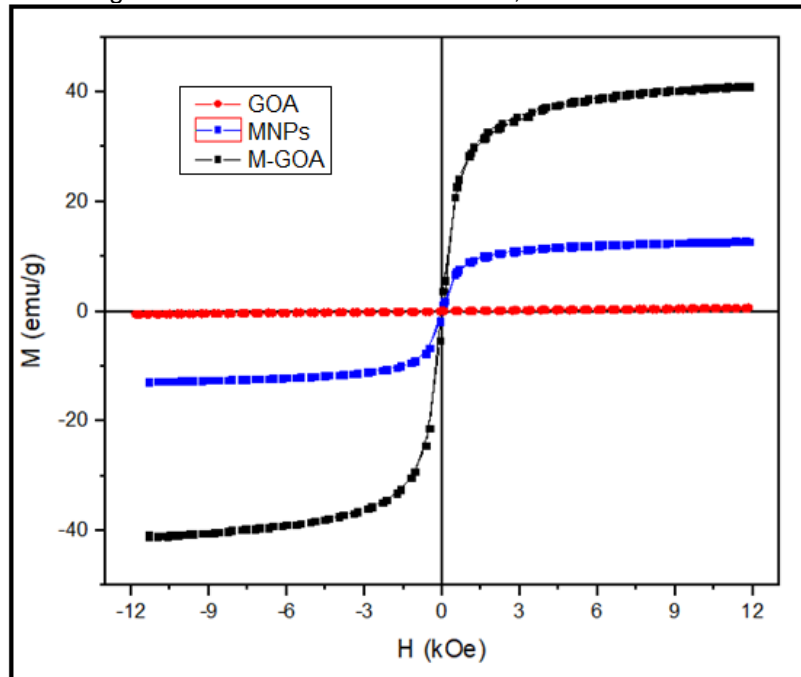
Figura 15 - Difratoograma do GOA, MNP e M-GOA.



Fonte: da autora.

De forma a avaliar as suscetibilidades magnéticas dos materiais MNP, GOA e M-GOA, foi realizada a análise de VSM conforme demonstrada na figura 16. Observou-se que o GOA não apresentou suscetibilidade magnética. Já as MNPs apresentaram suscetibilidade magnética devido à sua composição de magnetita (Fe_3O_4). Adicionalmente, a suscetibilidade magnética do M-GOA foi maior quando comparada às MNPs de forma isolada. Provavelmente, tal fato implica na formação de ligações químicas entre os íons de oxigênio, em decorrência dos grupos oxigenados presentes na superfície do GOA e os íons de ferro das MNPs (CAVALCANTI *et al.*, 2022). Além disso, ao incorporar as MNPs, com força iônica relativamente alta, ao GOA, com as interações eletrostáticas presentes, obteve-se uma maior suscetibilidade magnética adquirida pelo M-GOA (SHUKLA; KHAN; DAVEREY, 2021).

Figura 16 - VSM dos materiais GOA, MNP e M-GOA.



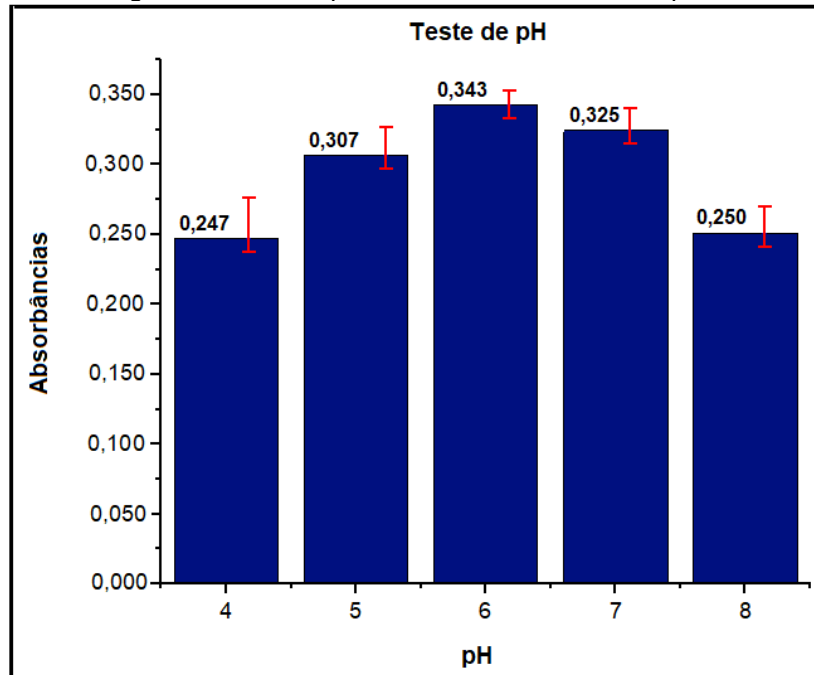
Fonte: da autora.

5.3. ESTUDO DO pH DA AMOSTRA

Baseando-se na literatura descrito por LAI et al. (2019), foram testados os pHs 4, 5, 6, 7 e 8. Para este teste, a concentração de chumbo foi mantida a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 5 mL de solução, 5 mg de M-GOA e tempo de agitação de 10 min. O procedimento foi realizado empregando a d-SPE com análise direta.

Conforme observado na figura 17, os melhores sinais analíticos foram obtidos na faixa de pH de 6 a 7, sendo o pH 6,5 selecionado para os estudos subsequentes. Tal fato se deve por haver predominância das espécies de chumbo (Pb^{2+}) na faixa de pH de 4 a 7 favorecendo a adsorção destes íons, visto que há predomínio de cargas negativas no M-GOA devido à presença de grupos oxigenados em sua superfície (LAI et al., 2019; FEIST; SITKO, 2019). Desta forma, foi selecionado o pH 6,5 para futuros experimentos visto que o pH não influenciou significativamente na faixa estudada, pela natureza da amostra empregada neste trabalho (água) e pelo fato de que na faixa de pH selecionada há predominância de íons chumbo.

Figura 17 - Testes preliminares com a variável "pH".

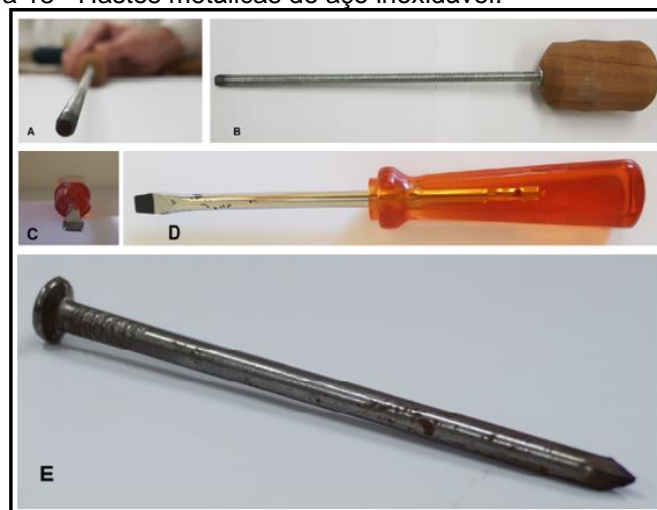


Fonte: da autora

5.3.1 Triagem para seleção do tipo de haste metálica

Foram testados 3 tipos de hastes metálicas, conforme demonstradas na figura 18: (A) haste de aço inoxidável com ponta circular (80 mm de diâmetro), (B) chave de fenda (6 x 100 mm) com ponta linear, e haste de aço inoxidável cônica (7,6 x 193,2 mm), conforme demonstradas na figura abaixo.

Figura 18 - Hastes metálicas de aço inoxidável.

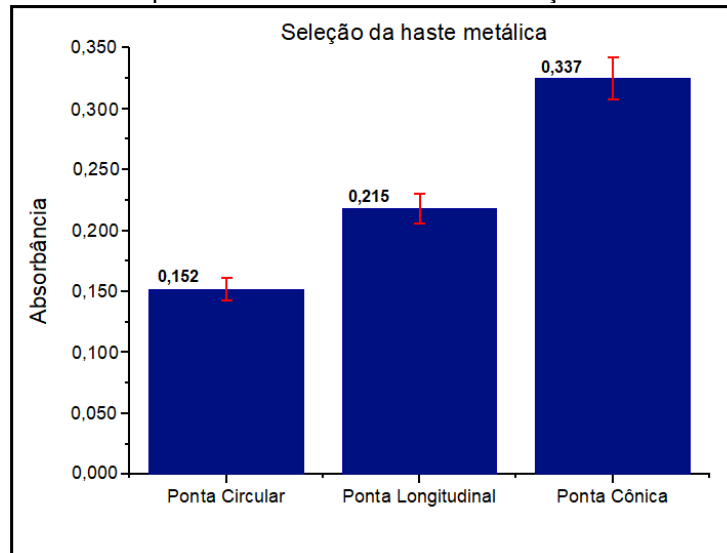


Fonte: da autora

Legenda: (A) com ponta circular, frente; (B) com ponta circular, vista lateral; (C) chave de fenda vista frente; (D) chave de fenda vista lateral e (E) cônica, vista lateral.

Durante todo o teste, a concentração de chumbo foi mantida a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de solução de chumbo de 5 mL, tempo de agitação de 10 min, 5 mg de M-GOA e pH 6,5. Para realizar estes testes, empregou-se DMSS-FAAS. A figura abaixo apresenta as absorvâncias obtidas para cada tipo de haste metálica.

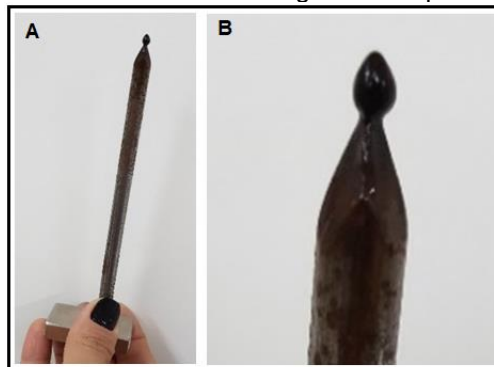
Figura 19 - Testes preliminares com a variável “Seleção de haste metálica”.



Fonte: da autora

Conforme observado na figura, a haste metálica com ponta cônica apresentou melhores sinais analíticos. Tal fato se deve por concentrar todo o material na ponta da haste metálica formando uma “gotícula” de M-GOA. Pressupõe-se que desta forma, a perda de material tenha sido minimizada no momento da atomização visto que todo o material permaneceu em contato com a chama na mesma região. A figura 20 apresenta a haste de ponta cônica magnetizada por um ímã de neodímio e com M-GOA na ponta.

Figura 20 – Formato do material magnético na ponta da sonda.



Fonte: da autora.

Legenda: (a) Sonda magnética com M-GOA na ponta da haste metálica magnetizada por um ímã de neodímio; (b) Aumento da ponta da haste.

5.4 MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA MAGNÉTICA COM ANÁLISE DIRETA NO FAAS

Conforme apresentado nos vídeos 1 e 2 a seguir, a haste metálica foi direcionada para a base do queimador do FAAS em contato com a chama sendo esta posição vertical sempre a mesma. Já na posição horizontal, a haste metálica com as partículas magnetizadas na ponta foi movida de forma a alinhar estas partículas com o orifício da saída de gás do queimador. Observou-se que pequenas diferenças ($\pm 3\text{mm}$) no alinhamento destas partículas com o orifício da saída de gás não foram significativas na intensidade do sinal analítico o que comprovou robustez de inserção da amostra no FAAS.

Vídeo 1 - Procedimento de extração/pré-concentração em M-GOA. [Clique aqui](#) para assistir a este vídeo.

Vídeo 2 - Procedimento da inserção da haste magnética no FAAS para determinação direta de íons chumbo. [Clique aqui](#) para assistir a este vídeo.

No processo da atomização, pressupõe-se que as partículas, ao serem expostas em altas temperaturas, diminuíram sua suscetibilidade magnética sendo assim liberadas da ponta da haste metálica na chama. Em seguida, os íons de chumbo foram então atomizados na direção do feixe óptico gerando o sinal analítico. As partículas do sorvente entraram em contato com a chama, ali permanecendo por 3 s, até completa obtenção do sinal analítico.

5.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO SISTEMA PROPOSTO

A tabela 5 apresenta os experimentos de triagem obtidos por meio do planejamento fatorial 2^4 . Os ensaios foram realizados em triplicata, obtendo-se absorvâncias como resposta ao planejamento.

Tabela 5 - Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo 2^4 e média das absorvâncias empregados na otimização do sistema.

Fatores	Níveis	
	Mínimo (-)	Máximo (+)
pH	4	8
Massa do M-GOA (MA)/mg	3	9

(continua)

Tabela 5 - Níveis dos fatores no planejamento fatorial completo 2⁴ e média das absorvâncias empregados na otimização do sistema.

(conclusão)

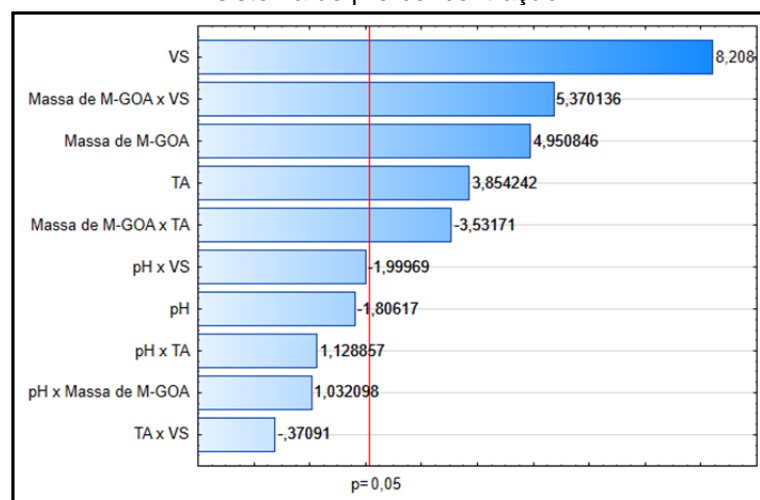
Fatores		Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
Tempo de agitação (TA)/min		2	20
Volume de solução (VS)/mL		2	45

Ensaio	pH	Massa de M-GOA	TA	TS	Absorvâncias	Média
1	-	-	-	-	0,084/0,079/0,083	0,082
2	+	-	-	-	0,075/0,060/0,089	0,074
3	-	+	-	-	0,104/0,088/0,120	0,104
4	+	+	-	-	0,095/0,088/0,103	0,095
5	-	-	+	-	0,123/0,115/0,122	0,120
6	+	-	+	-	0,156/0,175/0,100	0,143
7	-	+	+	-	0,108/0,122/0,110	0,113
8	+	+	+	-	0,109/0,101/0,105	0,105
9	-	-	-	+	0,155/0,152/0,151	0,152
10	+	-	-	+	0,048/0,051/0,045	0,048
11	-	+	-	+	0,189/0,197/0,198	0,194
12	+	+	-	+	0,199/0,246/0,228	0,224
13	-	-	+	+	0,157/0,159/0,169	0,161
14	+	-	+	+	0,164/0,167/0,109	0,146
15	-	+	+	+	0,172/0,229/0,270	0,223
16	+	+	+	+	0,185/0,183/0,204	0,190

Fonte: da autora

Para os quatro fatores estudados (pH, MA, TA e VS) foi avaliada a significância dos efeitos por meio do gráfico de Pareto. Foram considerados significativos, os fatores representados pelas barras horizontais que ultrapassaram a linha vermelha que representa o nível de significância de $p = 0,05$ (95% de confiança). A figura 21 apresenta os resultados obtidos com este estudo.

Figura 21 - Gráfico de Pareto das variáveis e seus efeitos dos fatores estudados na otimização do sistema de pré-concentração.



Fonte: da autora.

Conforme observado no gráfico do Pareto, três fatores foram significativos sendo eles: o volume de solução (VS), a massa do M-GOA e o tempo de agitação (TA).

O fator de maior significância foi o volume de solução (VS) apresentando um valor positivo de efeito equivalente a 8,208, ou seja, o nível superior adotado no planejamento (45 mL de solução) apresentou um ganho de sinal analítico comparado ao nível inferior (2 mL). Essa informação faz sentido uma vez que um maior volume de amostra possui uma maior quantidade de analito e, portanto, poderá absorver mais radiação. Consequentemente, maior será o sinal analítico.

O segundo fator de maior relevância foi a massa de M-GOA, cujo valor positivo do efeito foi de 4,950 o que indicou que a massa de 9 mg do sorvente promoveu um aumento na absorvância comparado a ao nível inferior estudado (4 mg). Tal fato se justifica pela maior quantidade de M-GOA em solução, maior a disponibilidade de sítios ativos para adsorção do chumbo promovendo um aumento de sinal analítico. Contudo por questões relacionadas as condições físicas do processo de extração, optou-se por não realizar experimentos com maior massa de sorvente, massas maiores podem aumentar o tamanho do material na ponta da sonda levando a perdas e problemas de reprodutibilidade. Sendo assim, optou-se por utilizar a massa de sorvente do nível superior (9 mg) do planejamento.

O último fator significativo foi o TA que apresentou um valor positivo de 3,854, ou seja, o tempo de agitação do nível superior (20 minutos) promoveu um aumento no sinal analítico em comparação ao tempo de agitação do nível inferior (4 minutos). Pressupõe-se que, um maior tempo de contato do material com o analito tenha favorecido uma maior dispersibilidade do sorvente no meio, promovendo um aumento na superfície de contato resultando em uma maior adsorção de chumbo.

O pH não apresentou significância estatisticamente relevante de acordo com o diagrama de Pareto demonstrado na figura 21. Conforme reportado na literatura (LAI et al., 2019), ao avaliar a distribuição das espécies de chumbo de acordo a variação de pH, observou-se que na faixa de pH de 4,0 a 7,0 predominam-se os íons chumbo. Em valores de pH entre 7,0 a 7,8 predominam-se íons chumbo e Pb(OH)^+ e em pH superiores na faixa de 7,8 a 9,5, predominam-se as espécies de Pb(OH)^+ . Sendo assim, na faixa de pH avaliada neste trabalho (pH 4,0 a 8,0), houve predominância de espécies com cargas positivas. Desta forma, pressupõe-se que a adsorção de chumbo ocorreu

na superfície do M-GOA devido à sua disponibilidade de cargas negativas em decorrência da presença dos grupos oxigenados na superfície este material. Tal justificativa foi confirmada pela medida do ponto isoelétrico deste material através do potencial Zeta que variou de -3,99 a -31,60 na faixa de pH 4 a 8, sendo o ponto isoelétrico em torno de 4. Como o pH foi um fator que não apresentou significância estatística, diante dos resultados obtidos do ponto isoelétrico (carga mais negativa na faixa de pH de 6 a 8), pela natureza da amostra empregada neste trabalho (água) e pelo fato de que na faixa de pH selecionada há predominância de íons chumbo, optou-se em trabalhar com o pH=6,5.

Após realizar o planejamento fatorial, realizou-se a matriz de Doehlert para obter as condições otimizadas dos fatores mais relevantes (VS e TA). Conforme apresentado na tabela 6, construiu-se uma matriz de Doehlert composta por 7 experimentos, incluindo o ponto central em triplicata com o intuito de obter uma função matemática para os resultados das condições ótimas do sistema e também reduzir o erro experimental. Esta tabela apresenta os fatores e níveis codificados na matriz de Doehlert entre os fatores relacionados bem como os resultados experimentais obtidos.

Tabela 6 - Matriz de Doehlert para os fatores significativos obtidos pelo planejamento fatorial 2⁴.

Ensaio	Fatores		Absorbâncias
	VS	TA	
1	25 (0)	15 (0)	0,369/0,336/0,316
2	45 (1)	15 (0)	0,123
3	35 (0,5)	20 (0,866)	0,105
4	5 (-1)	15 (0)	0,244
5	15 (-0,5)	10 (-0,866)	0,285
6	35 (0,5)	10 (-0,866)	0,204
7	15 (-0,5)	20 (0,866)	0,279

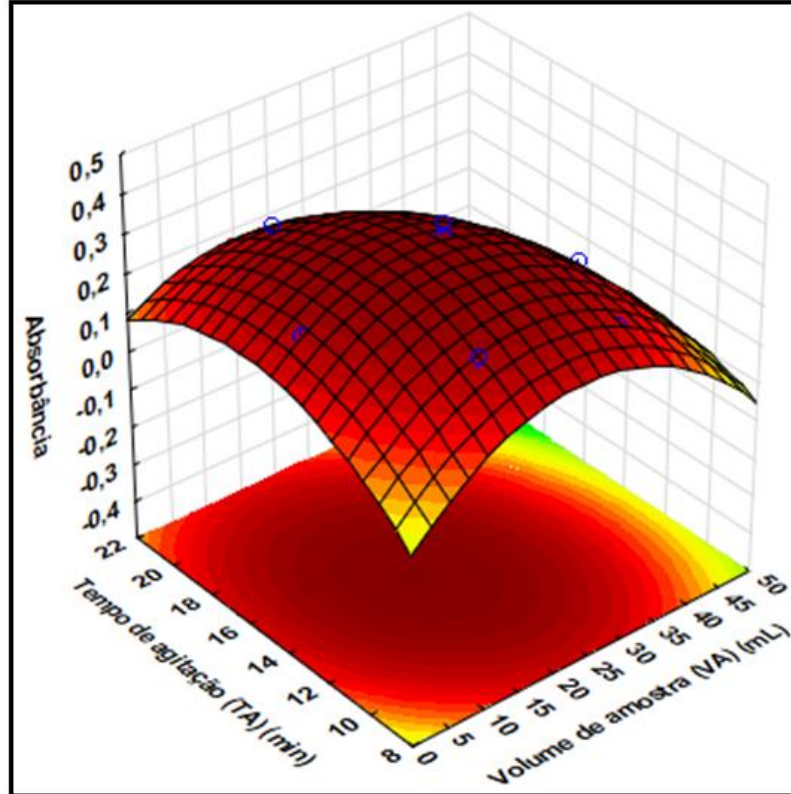
*Os valores em parênteses representam os códigos da Matriz de Doehlert. Condições experimentais: pH=6,5 e MA=9 mg.

Fonte: da autora

Usando a metodologia de superfície de resposta foi possível obter as condições ótimas para cada fator avaliado. Esta metodologia foi construída por meio de ajustes dos modelos lineares ou quadráticos obtidos a partir dos resultados experimentais (BEZERRA *et al.*, 2019). A figura 22 apresenta a superfície de resposta obtida para as variáveis após obter as condições ótimas, a qual pode ser descrita pela equação:

$$Z = -0,64267 + 0,02243 (VS) - 0,00039 (VS)^2 + 0,10582 (TA) - 0,00331 (TA)^2 - 0,00046 (VS) (TA) \text{ (Eq. 1)}$$

Figura 22 - Superfície de resposta obtida para os fatores tempo de agitação (TA) e volume da amostra (VA).



Fonte: da autora

As condições otimizadas para o sistema de pré-concentração e atomização direta de chumbo por meio da Matriz de Doehlert para os fatores VS e TA foram: 28 mL de solução e 16 minutos de agitação. Assim, chegou-se as condições experimentais sumarizadas na tabela 8, as quais foram utilizadas em todos os experimentos subsequentes.

Tabela 7 - Condições experimentais obtidas após a otimização multivariada.

Fator	Condição experimental
Volume de amostra (mL)	28,0
Tempo de agitação (min)	16,0
pH da solução	6,5
Massa de sorvente M-GOA (mg)	9,0

Fonte: da autora

5.6 ESTUDO DE INTERFERENTES

A fim de avaliar as possíveis interferências na adsorção de íons chumbo, foram estudados 20 possíveis íons interferentes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CN^- , Cl^- , NO_2^- , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} e Li^+) encontrados em amostras de água. Estes íons foram divididos em 3 grupos baseados nas semelhanças das propriedades químicas entre eles e ocasionalmente, 1 grupo de íons encontrados em água. Para este procedimento, foi empregado o Planejamento Fatorial 2^4 (16 ensaios em duplicata) para o grupo 1 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+}) e 4 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , CN^- , Cl^-) e Planejamento Fatorial 2^3 (8 ensaios em duplicata) para os grupos 2 (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) e 3 (Ba^{2+} , Mg^{2+} e Li^+) conforme matrizes apresentadas na tabela 9.

Alternadamente aos experimentos do planejamento fatorial, foi feita a leitura de uma solução com padrão de chumbo na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ considerada como solução referência para o estudo de interferentes. As absorvâncias obtidas pelos experimentos do planejamento foram comparadas às obtidas pelas análises da solução referência. Quando a diferença entre as absorvâncias medidas pelo planejamento e a solução referência era de $\pm 10\%$, foi então considerada interferência significativa (TARLEY *et al.*, 2006). A tabela 8 apresenta as absorvâncias obtidas de acordo com o estudo realizado.

Tabela 8 - Estudos de interferentes dos grupos 1, 2, 3 e 4: níveis dos fatores no planejamento fatorial 2^4 e 2^3 e média das absorvâncias.

(continua)

Fatores Grupo 1					Níveis (mg L^{-1})		Média
					Mínimo (-)	Máximo (+)	
Al^{3+}					0,10	0,20	
Cr^{3+}					0,50	1,00	
Cd^{2+}					0,01	0,10	
Co^{2+}					0,10	0,20	
Ensaios	Al^{3+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Absorvâncias		Média
1	-	-	-	-	0,218/0,224/0,221		0,221
2	+	-	-	-	0,214/0,213/0,212		0,213
3	-	+	-	-	0,274/0,277/0,274		0,275
4	+	+	-	-	0,163/0,174/0,167		0,168
5	-	-	+	-	0,025/0,025/0,026		0,025
6	+	-	+	-	0,290/0,289/0,288		0,289
7	-	+	+	-	0,052/0,053/0,052		0,052
8	+	+	+	-	0,091/0,088/0,088		0,089
9	-	-	-	+	0,235/0,236/0,235		0,235
10	+	-	-	+	0,145/0,150/0,146		0,147
11	-	+	-	+	0,178/0,179/0,178		0,178
12	+	+	-	+	0,140/0,150/0,145		0,145
13	-	-	+	+	0,094/0,086/0,091		0,090
14	+	-	+	+	0,228/0,231/0,229		0,229
15	-	+	+	+	0,193/0,193/0,194		0,193
16	+	+	+	+	0,189/0,187/0,189		0,188

Tabela 8 - Estudos de interferentes dos grupos 1, 2, 3 e 4: níveis dos fatores no planejamento fatorial 2⁴ e 2³ e média das absorvâncias.

(continua)

Fatores Grupo 2				Níveis (mg L ⁻¹)								
				Mínimo (-)	Máximo (+)							
Cu ²⁺				0,01	0,10							
Fe ³⁺				2,50	5,00							
Mn ²⁺				0,25	0,50							
Ensaio	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Absorvâncias		Média						
1	-	-	-	0,348/0,351/0,349		0,349						
2	+	-	-	0,322/0,293/0,306		0,307						
3	-	+	-	0,389/0,395/0,393		0,392						
4	+	+	-	0,314/0,323/0,317		0,318						
5	-	-	+	0,372/0,288/0,331		0,330						
6	+	-	+	0,376/0,372/0,373		0,374						
7	-	+	+	0,318/0,322/0,319		0,320						
8	-	+	+	0,349/0,357/0,353		0,353						
Fatores Grupo 3				Níveis (mg L ⁻¹)								
				Mínimo (-)	Máximo (+)							
Ba ²⁺				0,017	0,033							
Mg ²⁺				0,025	0,050							
Li ⁺				0,025	0,050							
Ensaio	Ba ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Absorvâncias		Média						
1	-	-	-	0,015/0,017/0,016		0,016						
2	+	-	-	0,239/0,212/0,224		0,225						
3	-	+	-	0,188/0,189/0,187		0,188						
4	+	+	-	0,024/0,026/0,026		0,025						
5	-	-	+	0,151/0,151/0,150		0,151						
6	+	-	+	0,031/0,033/0,033		0,032						
7	-	+	+	0,092/0,099/0,096		0,095						
8	-	+	+	0,221/0,223/0,222		0,222						
Fatores Grupo 4				Níveis (mg L ⁻¹)								
				Mínimo (-)	Máximo (+)							
Na ⁺				2,5	5,0							
K ⁺				2,5	5,0							
Ca ²⁺				2,5	5,0							
F ⁻				1,4	2,8							
NO ₃ ⁻				10,0	20,0							
SO ₄ ²⁻				250,0	500,0							
NO ₂ ⁻				0,002	0,004							
CN ⁻				5,0	10,0							
Cl ⁻				250,0	500,0							
Ensaio	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	CN ⁻	Cl ⁻	Absorvâncias		Média
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,178 /	0,183	0,163
2	+	-	-	-	+	-	+	+	+	0,148 /	0,138	0,233
3	-	+	-	-	+	+	-	+	+	0,171 /	0,176	0,173
4	+	+	-	-	-	+	+	-	-	0,218 /	0,185	0,221
5	-	-	+	-	+	+	+	-	+	0,250 /	0,282	0,266
6	+	-	+	-	-	+	-	+	+	0,189 /	0,240	0,214
7	-	+	+	-	-	-	+	+	+	0,189 /	0,195	0,192
8	+	+	+	-	+	-	-	-	-	0,146 /	0,228	0,187
9	-	-	-	+	-	+	+	+	+	0,211 /	0,219	0,215
10	+	-	-	+	+	+	-	-	-	0,231 /	0,295	0,263

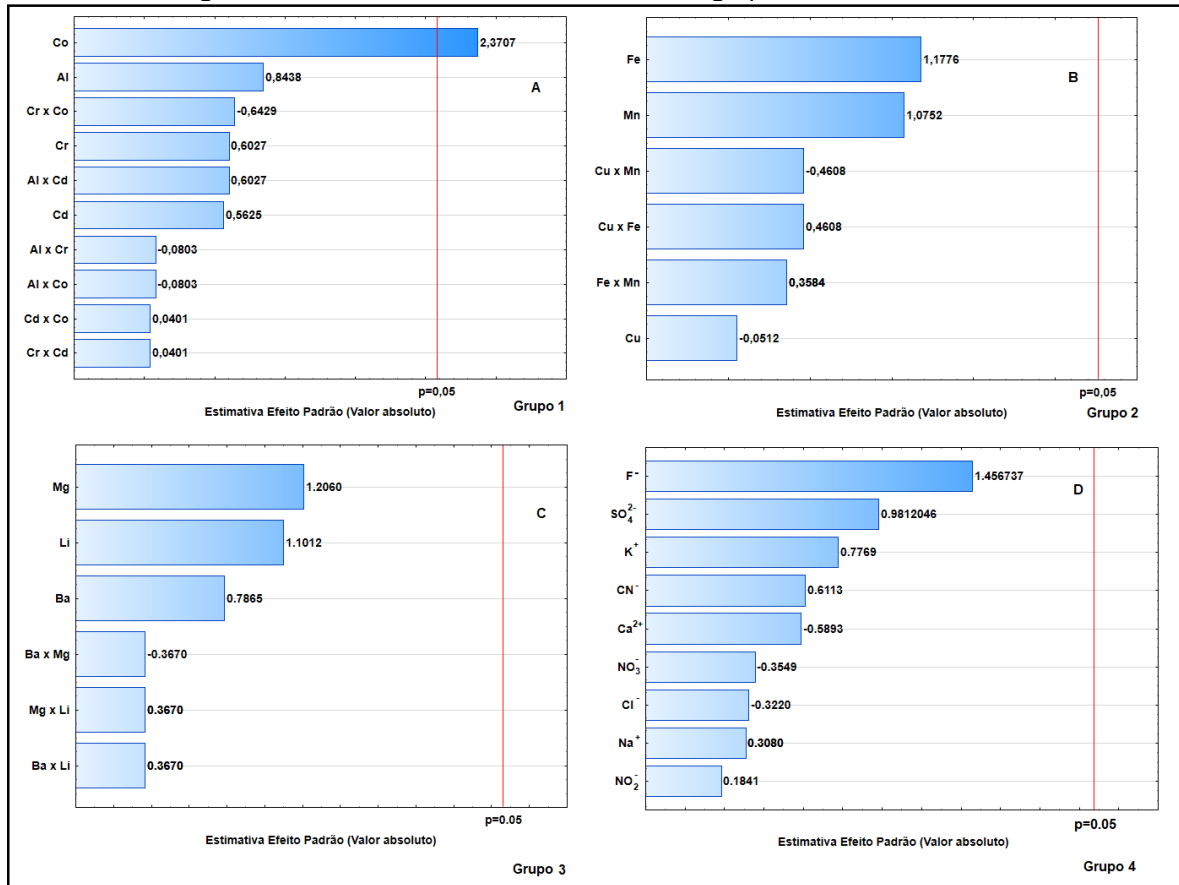
Tabela 8 - Estudos de interferentes dos grupos 1, 2, 3 e 4: níveis dos fatores no planejamento fatorial 2^4 e 2^3 e média das absorvâncias.

Ensaio	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	CN ⁻	Cl ⁻	(conclusão)	
										Absorvâncias	Média
11	-	+	-	+	+	-	+	-	-	0,234 / 0,238	0,236
12	+	+	-	+	-	-	-	+	+	0,229 / 0,262	0,245
13	-	-	+	+	+	-	-	+	+	0,179 / 0,203	0,191
14	+	-	+	+	-	-	+	-	-	0,163 / 0,158	0,160
15	-	+	+	+	-	+	-	-	-	0,253 / 0,249	0,251
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,230 / 0,238	0,234

Fonte: da autora

Para os quatro grupos de íons interferentes estudados, foi avaliada a significância dos efeitos relacionados aos fatores (íons interferentes estudados) representada por meio do gráfico de Pareto conforme apresentado na figura 23. Tais resultados confirmaram a interferência obtida pelo procedimento de comparação à solução referência de chumbo.

Figura 23 - Gráfico de Pareto dos efeitos dos grupos de interferentes.



Fonte: da autora

Legenda: (a) grupo 1 (Al³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Co²⁺), (b) grupo 2 (Cu²⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺), (c) grupo 3 (Ba²⁺, Mg²⁺ e Li⁺) e (d) Grupo 4 (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, S²⁻, CN⁻, Cl⁻, NO₂⁻).

Conforme observado na figura 23, o íon Co²⁺ foi o único interferente significativo dentre os quatro grupos estudados. O efeito positivo (2,3707) deste íon implica que, na presença do cobalto, o sinal analítico de chumbo tende a aumentar. No GFAAS, o cobalto é utilizado como modificador químico, ou seja, ele atua de forma a impedir que o analito seja volatilizado em temperaturas de carbonização de forma a evitar a perda deste analito (NARUKAWA *et al.*, 1997). Pressupõe-se que, tal fato tenha ocorrido com o chumbo na presença do Co²⁺ promovendo a interferência no sistema. Acredita-se que o chumbo foi mantido sorvido até determinada temperatura e apenas dessorvido em condições satisfatórias de atomização, ocasionando um aumento de sinal. Vale ressaltar que, a concentração utilizada para este estudo é quatro vezes superior à concentração recomendada pela GM/MS nº 888/2021 sendo pouco provável que este íon seja um interferente em aplicações em amostras reais (Ministério da Saúde, 2021). Além disso, de acordo com os resultados obtidos, o cobalto pode ser usado como modificador químico neste trabalho de forma a melhorar os sinais analíticos. Os

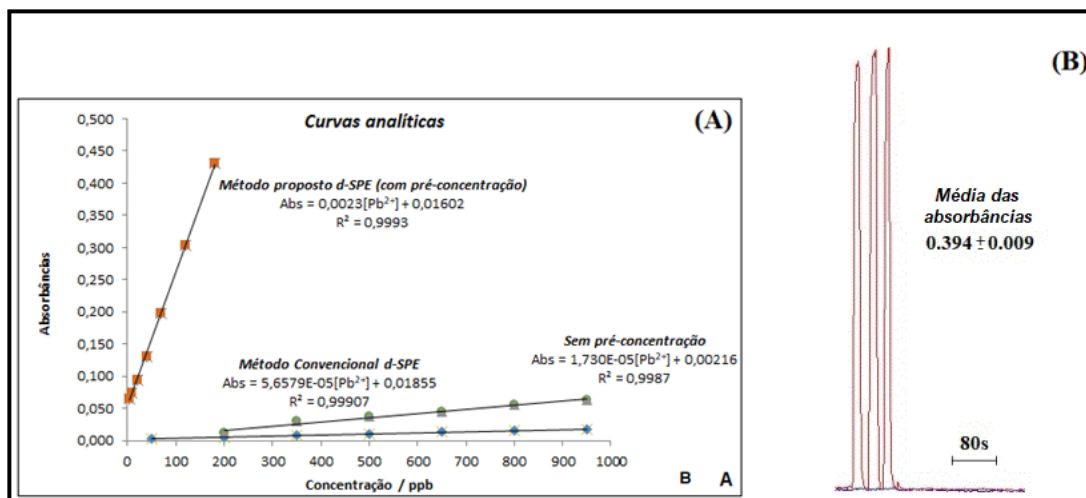
resultados do desempenho do método proposto frente à presença de interferentes em potencial demonstram uma boa tolerância a possíveis íons encontrados em amostras ambientais.

5.7 PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO SISTEMA

A curva analítica, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão inter e intra-dias foram parâmetros analíticos determinados com o intuito de avaliar o desempenho analítico do método de pré-concentração utilizado neste trabalho.

As equações das curvas analíticas obtidas foram: $Abs = 0,0023 [Pb^{2+}] + 0,01602$ ($R^2 = 0,9993$) (método DMSS-FAAS), $Abs = 1,73 \times 10^{-5} [Pb^{2+}] + 0,00216$ (método sem pré-concentração) e $Abs = 5,65 \times 10^{-5} [Pb^{2+}] + 0,01855$ ($R^2 = 0,9990$) (método convencional d-SPE) conforme demonstrado na figura 24 (A).

Figura 24. (A) Curvas analítica para os métodos proposto, convencional e sem pré-concentração e (B) Sinais analíticos obtidos para $[Pb^{2+}] = 180 \mu g L^{-1}$, $n=3$.



Fonte: da autora

Ao avaliar as curvas analíticas supracitadas, observou-se que a sensibilidade do método proposto foi cerca de 40 vezes superior em relação à curva obtida sem pré-concentração. Tal fato se deve à inserção na totalidade dos íons chumbo diretamente na chama para atomização enquanto que no método convencional, apenas 5 a 10% dos analitos são atomizados. Além disso, o método apresentou boa linearidade.

5.7.1 Testes de adição e recuperação

Foram realizados testes de adição e recuperação em amostras reais de água mineral e água de torneira bem como material certificado de referência de água (NIST 1643e) de forma a validar o método. Adicionou-se concentrações conhecidas de 5, 10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo (em triplicata) nas amostras e o pH foi ajustado para 6,5. A tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelos testes realizados.

Tabela 9 - Testes de adição e recuperação para amostras reais e água certificada.

Amostras	Concentração de Pb adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Pb encontrada* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água certificada (NIST 1643e) ^a	0	19,54 \pm 0,97	99,5
	0	< LD	
Água de torneira	5	4,81 \pm 0,34	96,2
	10	10,02 \pm 0,33	100,3
	20	20,39 \pm 0,49	102,0
Água mineral	0	< LD	
	5	5,14 \pm 0,59	102,8
	10	9,86 \pm 0,84	98,6
	20	20,14 \pm 0,38	100,7

^aConcentração de chumbo no material certificado: 19,63 \pm 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$.

*Resultados são expressos em valores médios \pm desvio padrão baseados em determinações feitas em triplicatas.

Fonte: da autora

De acordo com os resultados observados na tabela, baseando-se nas faixas de recuperação que variaram de 96,2 a 102,8, comprovou-se a exatidão do método.

As amostras de água mineral foram adquiridas em supermercado enquanto que as amostras de água de torneira foram coletadas no laboratório de análises de toxicantes e fármacos da Unifal-MG.

5.7.2 Exatidão e precisão inter e intra-dias

A precisão e exatidão intra-dia foram avaliadas para o método proposto, conforme apresentado na tabela 10.

Tabela 10 - Figuras de mérito para o método proposto.

Parâmetros analíticos	Valores
Faixa linear de trabalho/ $\mu\text{g L}^{-1}$	5,0 – 180,0
LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	1,30
LQ/ $\mu\text{g L}^{-1}$	4,34
Equação da curva analítica	Abs = 0,0023 [Pb ²⁺] + 0,01602
Coefficiente de correlação (R ²)	0,9993
Precisão (DPR)/%	17,4 ^a
	7,1 ^b
	7,8 ^c
Exatidão (ER)/%	11,8 ^a
	-1,0 ^b
	0,2 ^c

^a5, ^b70 e ^c180 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Fonte: da autora.

Na Figura 24 (B) foram apresentados os sinais analíticos obtidos em triplicata de uma solução padrão aquosa de chumbo de 180 $\mu\text{g L}^{-1}$. Observou-se que os backgrounds foram baixos em todas as replicatas, mesmo sendo amostragem manual o que comprovou que uma boa precisão obtida no método.

Como pode ser visto, todos os resultados estão de acordo com o que é preconizado pela ANVISA (2017).

Pressupõe-se que a posição em que a amostra foi inserida não foi um fator significativo na precisão visto que todo o montante de sorvente em meio aquoso fixado na ponta da haste metálica foi transferido para a chama. Este sorvente foi aquecido até uma certa temperatura onde a água foi evaporada e as partículas foram gradualmente despreendidas e arrastadas pela chama, passando pelo feixe óptico do equipamento sempre na mesma condição de dispersão na chama. Pressupõe-se ainda que a porosidade apresentada pelo M-GOA facilitou sua difusibilidade na chama, promovendo uma melhora na eficiência de atomização e, conseqüentemente, na sensibilidade analítica.

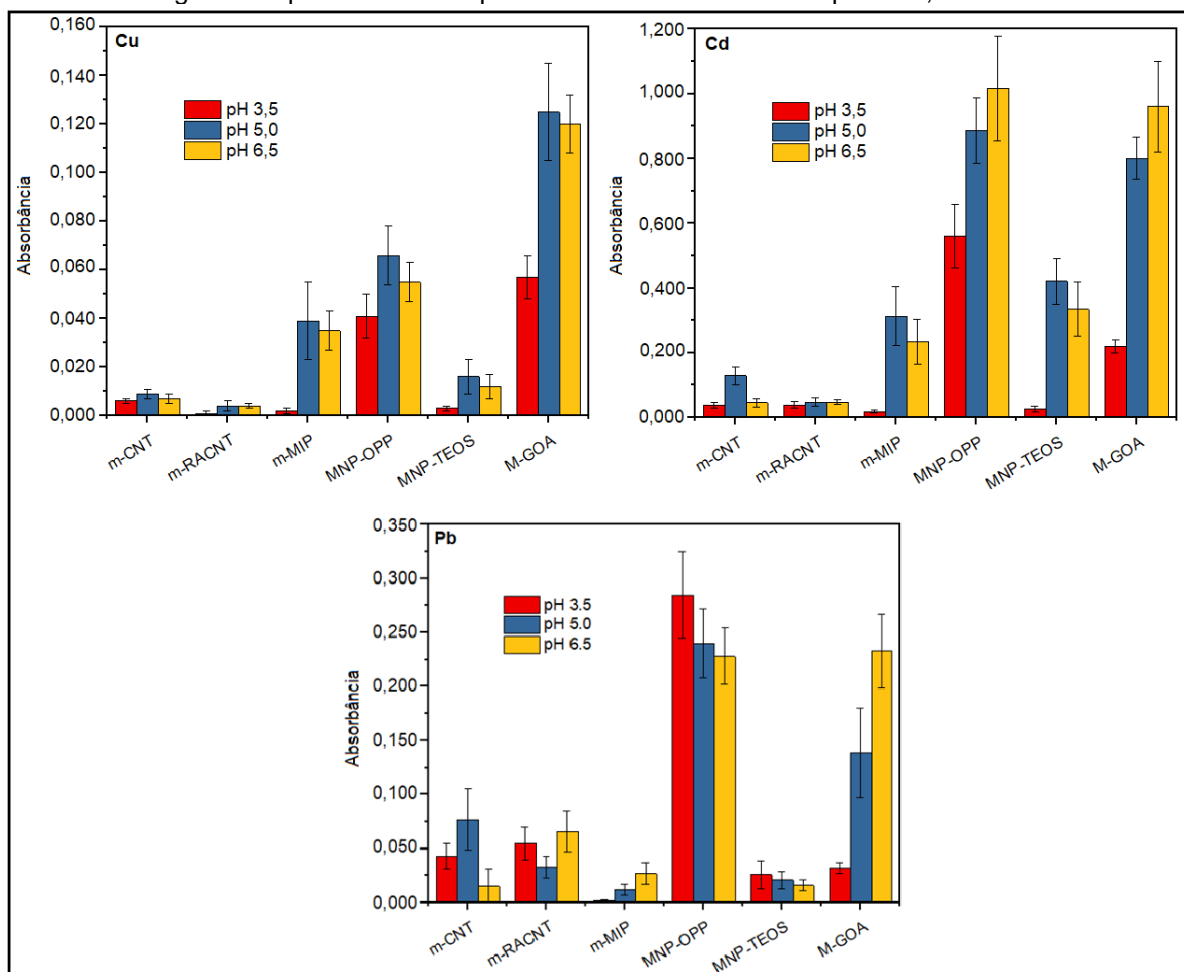
Ainda para avaliar o desempenho analítico do método desenvolvido, foram calculados o LD e o LQ. Ao comparar o resultado do LD obtido (1,30 $\mu\text{g L}^{-1}$) com o LMP para água potável (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) segundo a portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde (2021), observou-se que o método desenvolvido possuiu detectabilidade suficiente para a determinação de chumbo em água. Além disso, vale ressaltar que, de acordo com a literatura, o LD para determinação de chumbo pela técnica convencional do FAAS é de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CRESSER, M. S., 2007).

5.7.3 Avaliação do método proposto para diferentes sorventes e metais

De forma a atestar a eficiência da técnica proposta, foi feito um estudo comparativo entre o método proposto e o método convencional de d-SPE magnética seguida de detecção por FAAS com 5 materiais sorventes diferentes (M-CNTs, M-RACNTs, M-PMA, M-OPP e M-TEOS) para 3 analitos (Pb, Cu e Cd) em amostras de água. Os resultados foram comparados aos obtidos neste trabalho para chumbo.

Baseando-se na literatura dos materiais M-CNTs, M-RACNTs, M-PMA, M-OPP e M-TEOS, optou-se por fazer um estudo nos pHs 3,5; 5,0 e 6,5 (CAMPOS DO LAGO *et al.*, 2020; FRANQUI *et al.*, 2015; GUPTA; NAYAK, 2012). O pH de trabalho para cada analito foi selecionado de acordo com o maior valor do sinal analítico obtido para cada material estudado. A figura 25 apresenta os pHs selecionados para cada sorvente e para os analitos Pb, Cu e Cd.

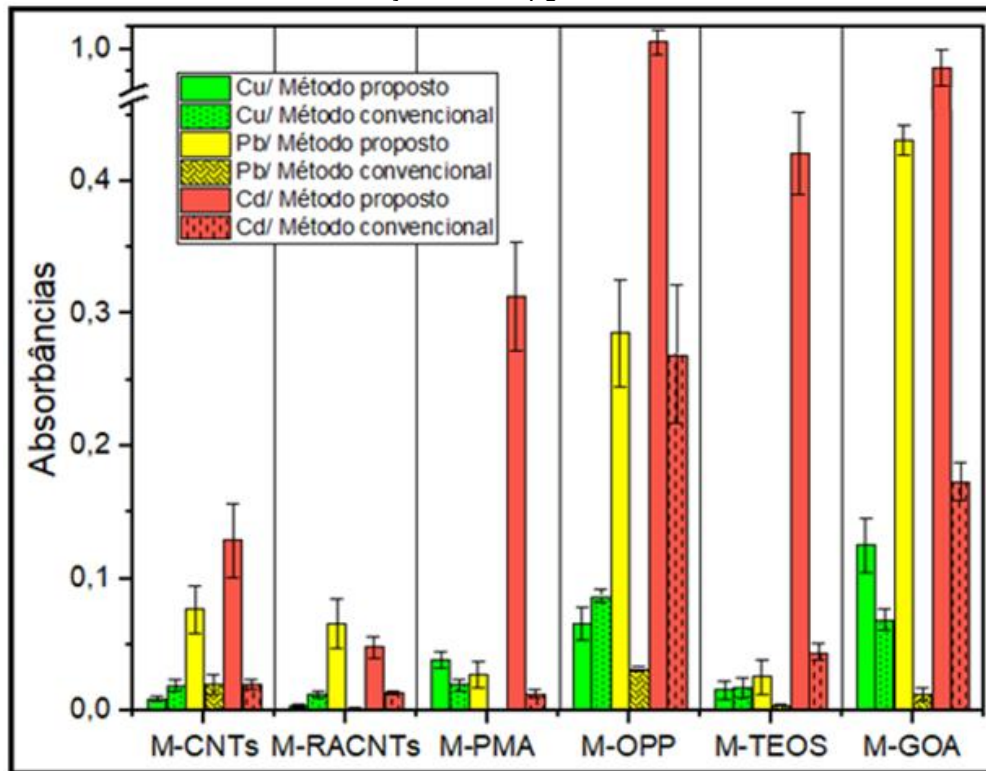
Figura 25 - pH selecionado para cada sorvente estudado para Pb, Cu e Cd.



Fonte: da autora

A figura 26 apresenta os resultados obtidos para este estudo e comparados a extração de chumbo por M-GOA em amostras de água. Os resultados foram obtidos por ensaios realizados em triplicata.

Figura 26. Sinais analíticos obtidos para os materiais sorventes estudados para soluções padrões de Cu, Cd e Pb, todos na concentração de $180 \mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: da autora.

Diante dos resultados apresentados na figura 26, observou-se que ao comparar o método proposto com o método convencional FAAS, este trabalho apresentou excelente potencial, principalmente para chumbo e cádmio com destaque para os materiais M-OPP, M-TEOS e M-GOA. Pressupõe-se que tal fato se deve às propriedades destes materiais como alta porosidade e baixa densidade favorecendo a adsorção e atomização destes materiais na chama do FAAS. Além disso, ao considerar alguns trabalhos da literatura para determinação de chumbo por métodos de pré-concentração em fase sólida seguida de quantificação por FAAS, o método desenvolvido neste trabalho apresentou-se vantajoso perante aos trabalhos publicados na literatura, conforme apresentados no quadro 2.

Quadro 2 - Comparação do método proposto com outros métodos encontrados na literatura sobre a determinação de íons chumbo em amostras de água.

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	(SHAN <i>et al.</i> , 2022)
SiO ₂ / V ₂ O ₅	SPE	8,42	FAAS	(SULEJMANOVIĆ <i>et al.</i> , 2022)
Co-MNPs	d-SPE	7,77	SQT-FAAS	(AKKAYA <i>et al.</i> , 2019)
N, N-dimetil-octilamina	d-SPME	2,60	FAAS	(HABILA <i>et al.</i> , 2019)
MWCNTs-Fe ₃ O ₄	d-MSPE	50,0	FAAS	(FAZELIRAD; TAHER, 2017)
XAD-1180	SPE	5,0	FAAS	(TOKALIOĞLU <i>et al.</i> , 2017)
Alizarin red-s γ -alumina	SPE	18,0	FAAS	(TAVALLALI <i>et al.</i> , 2017)
Poly (vinylimidazole-co-ethylene glycol dimethacrylate)	SPE online	2,46	FAAS	(TARLEY <i>et al.</i> , 2015)
Hydroxyapatite nanorods	SPE	5,12	FAAS	(MORTADA <i>et al.</i> , 2015)
-	Sem extração	~4,0	GFAAS	(CHEN, <i>et al.</i> , 2005)
Triton X-100	CPE	0,08	GFAAS	(CHEN, <i>et al.</i> , 2005)
-	Sem extração	13,0	TS-FF-AAS	(GÁSPÁR, <i>et al.</i> , 2000)
Triton X-100	CPE	0,43	TS-FF-AAS	(COELHO, <i>et al.</i> , 2008)
M-GOA	d-SPE	1,30	DMSS-FAAS	Este trabalho

Fonte: da autora.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi descrito um método promissor e inovador que consistiu na inserção direta de metais na chama do FAAS (DMSS-FAAS) através de uma haste metálica magnética após d-SPE magnética.

O M-GOA com o chumbo adsorvido ao ser inserido diretamente na chama do FAAS, devido à alta temperatura da chama, teve as suas propriedades magnéticas reduzidas resultando na liberação das partículas da haste magnética. Esta metodologia possibilitou a inserção total do analito na chama e atomização destas partículas no caminho óptico em um tempo muito curto aumentando drasticamente a sensibilidade desta técnica quando comparada com a convencional. Além disso, estas propriedades magnéticas permitiram a separação entre o sorvente com chumbo sorvido e a amostra facilitando e reduzindo as etapas de preparo de amostras. Mesmo diante de uma metodologia manual, obteve-se boa reprodutibilidade evidenciando a robustez deste método.

Redução das etapas de preparo de amostra, baixo custo, elevada frequência analítica, simplicidade no manuseio e alta detectabilidade e reprodutibilidade são algumas das vantagens do método DMSS-FAAS.

O M-GOA empregado foi obtido por reações simples e de baixo custo em todas as etapas de síntese. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que este sorvente apresentou características favoráveis para pré-concentração/extração de chumbo e amostragem direta de sorvente sólido magnético por DMSS-FAAS.

Outros cinco materiais sorventes magnéticos testados na técnica DMSS-FAAS para a adsorção de íons cobre, chumbo e cádmio apresentaram bons resultados em termos de melhora de sensibilidade.

Ressalta-se que os parâmetros analíticos bem como as curvas analíticas comparativas para o método desenvolvido comprovaram a eficiência da etapa de pré-concentração e extração empregadas. Acredita-se que este método possa ser empregado para outros analitos inorgânicos em diferentes tipos de amostras sendo mais vantajoso que demais trabalhos citados na literatura. Novas aplicações podem ser inspiradas nesta metodologia desenvolvida.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Resolução - RDC nº 27, de 17 de Maio de 2012**. Dispõe sobre os requisitos mínimos para a validação de métodos bioanalíticos empregados em estudos com fins de registro e pós-registro de medicamentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2012.

ANVISA. **Resolução - RDC Nº 42, de 29 de Agosto de 2013**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2013.

ANVISA. **Resolução - RDC Nº 166, de 24 de Julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2017.

AHMADI, M. *et al.* Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 958, p. 1-21, 2017.

AHMED, R. K. *et al.* Multivariate experimental design: towards more reliable electrochemical detection. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 31, 2022.

AIN, Q. U.; FAROOQ, M. U.; JALEES, M. I. Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 2020.

AJALA, O.J. *et al.* A critical review on graphene oxide nanostructured material: properties, synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 18, 2022.

AKBAR, M.; MANOOCHERI, M. An efficient 2-mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for preconcentrative determination of mercury in water and seafood samples. **Inorganic Chemistry Communications**, v.103, p. 37-42, 2019.

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.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, 2003.

ARRUDA, M. A. Z.; FIGUEIREDO, E. C. Atomic spectrometry based on metallic tube atomizers heated by flame: Innovative strategies from fundamentals to analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 477–481, 2009.

ASKARI, S. *et al.* Investigation of Fe₃O₄/graphene nanohybrid heat transfer properties: experimental approach. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 87, p. 30-39, 2017.

BALDO, M. A. *et al.* Electrochemical preconcentration coupled with spectroscopic techniques for trace lead analysis in olive oils, **Talanta**, v. 210, 2020.

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.

BASHIRI, F. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of metronidazole by TiO₂ decorated on magnetic reduced graphene oxide: characterization, optimization and reaction mechanism studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 314, 2020.

BECK JUNIOR, W. B. **Nanopartículas magnéticas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina**. 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

BEZERRA, M. A. *et al.* Simultaneous optimization of multiple responses and its application in analytical chemistry – a review. **Talanta**, v. 194, p. 941-959, 2019.

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

BORGES, K. B.; FIGUEIREDO, E. C.; QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

Brasil. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/GM/MS, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2021.

BULIN, C. *et al.* Magnetic graphene oxide nanocomposite: one-pot preparation, adsorption performance and mechanism for aqueous Mn(II) and Zn(II). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 156, 2021.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da engenharia dos materiais**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTD. 2004.

CAVALCANTI, M. H. S. *et al.* Immobilization of *Thermomyces lanuginosus* lipase via ionic adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles: facile synthesis and improved catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 128-134, 2022.

CHEN, J. *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225 – 229, 2013.

CHEN, Z. *et al.* Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 1601-1608, 2018.

CHISVERT, A.; CÁRDENAS, S.; LUCENA, R. Dispersive micro-solid phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 226-233, 2019.

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.

CONG, H. P. *et al.* Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p. 2693–2703, 2012.

CRESSER, M. S. Flame spectrometry in environmental chemical analysis: a practical guide. **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 1994.

CRUZ, J. C. *et al.* Magnetic restricted-access carbon nanotubes for SPME to determine cannabinoids in plasma samples by UHPLC-MS/MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 1226, 2022.

CUI, X. *et al.* Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. **Nanoscale**, v. 3, p. 2118-2126, 2011.

DRAMOU, P. *et al.* Preparation of novel molecularly imprinted magnetic graphene oxide and their application for quercetin determination. **Journal of Chromatography B**, v. 1124, p. 273 – 283, 2019.

ELGENGEHI, S. M. *et al.* E. Graphene and graphene oxide as adsorbents for cadmium and lead heavy metals: a theoretical investigation. **Applied Surface Science**, v. 507, p. 145038, 2020.

ELRAHMAN, A. A. A.; MANSOUR, F. R. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles: preparation, functionalization and biomedical application. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 52, p. 702-712, 2019.

FARAJZADEH, M. A.; MOHEBBI, A. Development of magnetic dispersive solid phase extraction using toner powder as an efficient and economic sorbent in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for extraction of some widely used pesticides in fruit juices. **Journal of Chromatography A**, v. 1532, p. 10–19, 2018.

FARIA, H. D. *et al.* Online biological sample preparation with restricted access hybrid carbon nanotubes for determination of anti-smoking drugs. **Journal of Chromatography A**, v. 1669, 2022.

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.

FEIST, B.; SITKO, R. Fast and sensitive determination of heavy metal ions as batophenanthroline chelates in food and water samples after dispersive micro-solid phase extraction using graphene oxide as sorbent. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 30-36, 2019.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Review: box-behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007.

FONTANA, A. R. *et al.* Dispersive solid-phase extraction as a simplified clean-up technique for biological sample extracts: determination of polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 2490–2496, 2011.

FRANQUI, L. S. *et al.* Synthesis and characterization of a magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction of nicotine and cotinine from urine samples followed by GC-MS analysis. **Analytical Methods**, v. 21, 9237-9244, 2015.

FU, D. *et al.* Fabrication of a-FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 105-114, 2017.

GHORBANI, M. *et al.* Dispersive solid phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 793-809, 2019.

GUO, W. *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles coated with cationic surfactants and their applications in Sb(V) removal from water. **Science of The Total Environment**, v. 710, n. 25, 2020.

GUPTA, V. K., NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012.

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.

HASHAMI, Z. S.; TAHERI, A.; ALIKARAMI, M. Synthesis of a magnetic SBA-15-NH₂@dual-template imprinted polymer for solid phase extraction and determination of Pb and Cd in vegetables: box behnken design. **Analytica Chimica Acta**, v. 1204, 2022.

HE, Y. *et al.* Magnetic graphene oxide: synthesis approaches, physicochemical characteristics, and biomedical applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 136, 2021.

HOSEINZADEH, H. *et al.* Development of room temperature synthesized and functionalized metal-organic framework/graphene oxide composite and pollutant adsorption ability. **Materials Research Bulletin**, v. 142, 2021.

HU, P. *et al.* Recent developments of hydride generation in non-atomic spectrometric methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 119, 2019.

HUANG, D. *et al.* Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1399-1409, 2019.

IMANDI, S. B. *et al.* Optimization of medium constituents for the production of citric acid from byproduct glycerol using Doehlert experimental design. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 5, p. 1367–1372, 2007.

ISLAS, G. *et al.* Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: a review. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2017, p. 16, 2017.

JALILLIAN, N.; EBRAHIMZADEH, H.; ASGHAARINEZHAD, A. Preparation of magnetite/multiwalled carbon nanotubes/metal-organic framework composite for dispersive magnetic micro solid phase extraction of parabens and phthalate esters from water samples and various types of cream for their determination with liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1608, 2019.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JING, W. *et al.* Review graphene as a new sorbent in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 137, 2021.

KONG, D. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide/chitosan composite aerogel with high adsorption performance for Cr(VI) by a new crosslinking route. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 625, p. 126832, 2021.

KORKMAZ, S.; KARIPER, I. A. Graphene and graphene oxide based aerogels: synthesis, characteristics and supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 27, n. 101038, 2020.

KUMAR, V. *et al.* Review graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 210–232, 2017.

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

LAHCEN, A. A. *et al.* Fast route for the synthesis of decorated nanostructured magnetic molecularly imprinted polymers using an ultrasound probe. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 53, p. 226-236, 2019.

LAI, H. *et al.* Elucidation of lead ions adsorption mechanism on marmatite surface PCA-assisted ToF-SIMS, XPS and zeta potential. **Minerals Engineering**, v. 144, 2019.

LINGAMDINNE, L. P.; KODURU, J. R.; KARRI, R. R. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 622–634, 2019.

MACHADO, I., TISSOT, F. Dispersive liquid-liquid microextraction as a preconcentration alternative to increase ETAAS sensitivity in the analysis of molybdenum in bovine meat and pasture samples. **Talanta**, v. 212, 2020.

MALEKI, H. *et al.* Synthesis and biomedical applications of aerogels: possibilities and challenges. **Advances in Colloids and Interface Science**, v. 236, p. 1-27, 2016.

MÁRQUEZ, F. M. *et al.* Synthesis and characterization of monodisperse magnetite hollow microspheres. **Soft Nanoscience Letters**, v. 0, n. 02, p. 25–32, 2011.

MATUSIEWICZ, H. Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 1711–1736, 1997.

MORTADA, W. I. *et al.* Determination of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in biological and food samples by FAAS after preconcentration with hydroxyapatite nanorods originated from eggshell. **Materials Science and Engineering C**, v. 52, p. 288-296, 2015.

NARUKAWA, T. *et al.* Effect of cobalt as a chemical modifier for the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 781–784, 1997.

NGUYEN, D. H. N. *et al.* Electrosynthesized nanostructured molecularly imprinted polymer for detecting diclofenac molecule. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 921, 2022.

NI, R. *et al.* Magnetic carbon nanotube modified with polymeric deep eutectic solvent for the solid phase extraction of bovine serum albumin. **Talanta**, v. 206, 2020.

NOMURA, C. S.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 104-113, 2008.

PEIJNENBURG, W. J.; JAGER, T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 56, p. 63- 77, 2003.

PENG, W. *et al.* A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017.

QUAN, L. D. *et al.* Preparation of magnetic iron oxide/graphene aerogel nanocomposites for removal of bisphenol A from water. **Synthetic Metals**, v. 255, 2019.

QUELAL-VASCONEZ, M. A. *et al.* Automatic and non-targeted analysis of the volatile profile of natural and alkalized cocoa powders using SBSE-GC-MS and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 389, 2022.

RAMOS, M. F.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, p. 119, 2004.

RANJAN, B. *et al.* Simultaneous removal of heavy metals and cyanate in a wastewater sample using immobilized cyanate hydratase on magnetic-multiwall carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 73-80, 2019.

SERESHTI, H.; TOLOUTEHRANI, A.; NODEH, H. R. Determination of cholecalciferol (vitamin D3) in bovine milk by dispersive micro-solid phase extraction based on the magnetic three-dimensional graphene-sporopollenin sorbent. **Journal of Chromatography B**, v. 1136, 2020.

SHAHEEN, K. *et al.* Synthesis of silver and aluminum doped magnetic nanoparticles: New fascinating materials with multipurpose applications. **Chemical Physics Letters**, v. 742, 2020.

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.

SHUKLA, S., KHAN, R., DAVEREY, A. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: a review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, 2021.

SINGH, P.; BEG, Y. R.; NISHAD, G. R. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. **Talanta**, v. 191, p. 364-381, 2019.

SOYLAK, M.; KOKSAL, M. Deep eutectic solvent microextraction of lead(II), cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) ions for the separation and preconcentration in some oil samples from Turkey prior to their microsampling flame atomic absorption spectrometric determination. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 832-837, 2019.

SPELTINI, A. *et al.* Review recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 10, p. 11-23, 2016.

SULEJMANOVIĆ, J. *et al.* Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. **Chemosphere**, v. 296, 2022.

SONG, X.; HUANG, X. Recent developments in microextraction techniques for detection and speciation of heavy metals. **Advances in Sample Preparation**, v. 2, 2022.

SONG, Z. *et al.* Nano-iron oxide (Fe₂O₃)/three-dimensional graphene aerogel composite as supercapacitor electrode materials with extremely wide working potential window. **Materials Letters**, v. 145, p. 44-47, 2015.

TADYSZAK, K. *et al.* Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 492, 2019.

TAN, Q. *et al.* Determination of ultratrace tellurium in water by hydride generation atomic absorption spectrometry using online separation and pre-concentration with nano-TiO₂ microcolumn. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 495-499, 2019.

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

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 Pb²⁺ ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 254-263, 2015.

TAVALLALI, H. *et al.* Chemically functionalized γ -alumina with alizarin red-s for separation and determination of trace amounts of Pb(II) and Ag(I) ions by solid phase extraction- flame atomic absorption spectrometry in environmental and biological samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2090-S2097, 2017.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, n. 2, p. 338–350, 2006.

THAKKAR, S, V. *et al.* Performance of oil sorbents based on reduced graphene oxide–silica composite aerogels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103632, 2020.

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.

ULUSOY, H. I.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Magnetic solid phase extraction of trace paracetamol and caffeine in synthetic urine and wastewater samples by a using core shell hybrid material consisting of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/Fe₃O₄/SiO₂. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 843-851, 2019.

VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N. Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry—a critical review of the development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, p. 377–400, 2006.

VASIĆ, K. *et al.* Structural and magnetic characteristics of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles: From characterization to immobilization application. **Reactive and Functional Polymers**, v. 148, 2020.

WANG, C. *et al.* Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds. **Carbon**, v. 118, p. 765-771, 2017.

WANG, H. *et al.* Functional group-rich hyperbranched magnetic material for simultaneous efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121288, 2020.

WELZ, B., SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WIERUCKA, M.; BIZIUK, M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 50–58, 2014.

WU, K. H. *et al.* Infrared stealth and microwave absorption properties of reduced graphene oxide functionalized with Fe₃O₄. **Materials Science & Engineering B**, v. 276, 2022.

YU, M. *et al.* Recent applications of magnetic composites as extraction adsorbents for determination of environmental pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 119, 2019.

ZADEH, H. A.; AYAZI, Z.; NAGHDI, Z. Nickel oxide/chitosan nanocomposite as a magnetic adsorbent for preconcentration of Zn(II) ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 488, n. 15, 2019.

ZAHEER, M., ABBASI, H.N. Fabrication and characterization of graphene coated nickel electrodes with internally stacked double layer supercapacitors. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 13, 2022.

ZARABI, S.; HEYDARI, R.; MOHAMMADI, S. Z. Dispersive micro-solid phase extraction in micro-channel. **Microchemical Journal**, v. 170, 2021.

ZHENG, Y. *et al.* Ultrasonic-enhanced preconcentration of trace Pb(II) using hydrophobic, lighter-than-water ionic liquid microextraction combined with solidification of the aqueous solution prior to detection by graphite furnace atomic absorption spectrometry in human fluids. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 157, p. 27-36, 2019.

ZHANG, Q. *et al.* Preparation, characterization and tribological properties of polyalphaolefin with magnetic reduced graphene oxide/Fe₃O₄. **Tribology International**, v. 141, p. 105952, 2020.

ZHOU, K. *et al.* Application of magnetic nanoparticles in petroleum industry: 0061 review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 188, 2020.