

NANOTUBOS DE CARBONO COMO ADSORVENTES NO PREPARO DE AMOSTRAS VISANDO A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR: UMA REVISÃO PRELIMINAR

LAUANDA LARISSA MENDONÇA DA MATTA¹; MAIARA HELENA DE MELO MALINOWSKI²; BRUNO MEIRA SOARES³.

¹Universidade Federal do Rio Grande – lauanda2011@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – maiara.mmalinowski@gmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande – bm_soares@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A introdução de elementos traço no meio ambiente pode ser de origem natural ou antropogênica e as principais fontes são a atividade industrial e o trabalho agrícola. As autoridades e os órgãos reguladores exigem o controle e a avaliação dos níveis de diferentes metais em diversas matrizes ambientais, agrícolas, alimentares e biológicas devido aos potenciais efeitos adversos desses elementos em humanos, animais e ecossistemas (HERRERO LATORRE et al., 2012). As faixas de concentração de elementos traço, normalmente, encontram-se na ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$, o que requer o desenvolvimento de métodos analíticos com alta sensibilidade. As técnicas de espectrometria atômica são as mais utilizadas para a determinação elementar, mas a grande maioria demanda a introdução da amostra na forma de solução. Como métodos de preparo de amostras, a digestão ácida em sistema aberto ou fechado, com aquecimento convencional ou por radiação micro-ondas e os métodos a base de combustão têm sido os mais empregados para a determinação elementar. No entanto, necessitam de instrumentação específica e podem promover a contaminação ou perda de elementos por volatilidade. Como alternativa, os procedimentos de extração e pré-concentração são uma estratégia analítica promissora para a determinação elementar, especialmente pela rapidez, simplicidade, possibilidade de miniaturização, utilização de solventes verdes e a obtenção de elevados fatores de pré-concentração (KHAN, YILMAZ, SOYLAK, 2016).

Atualmente, nanomateriais à base de carbono, principalmente os nanotubos de carbono (CNTs), têm se mostrado adsorventes interessantes de metais, devido às suas propriedades físicas e químicas. Estes materiais fornecem alta estabilidade química, elevada área superficial, estrutura oca/em camadas e fácil modificação (KHAN, ARAIN, SOYLAK, 2020). Levando em consideração essas características, neste trabalho foi feito um levantamento inicial de pesquisa na literatura para a elaboração de um artigo de revisão sobre o tema “nanomateriais a base de carbono como adsorventes no preparo de amostras para a determinação elementar.” É importante destacar que os resultados são parciais e a revisão está em constante atualização.

2. METODOLOGIA

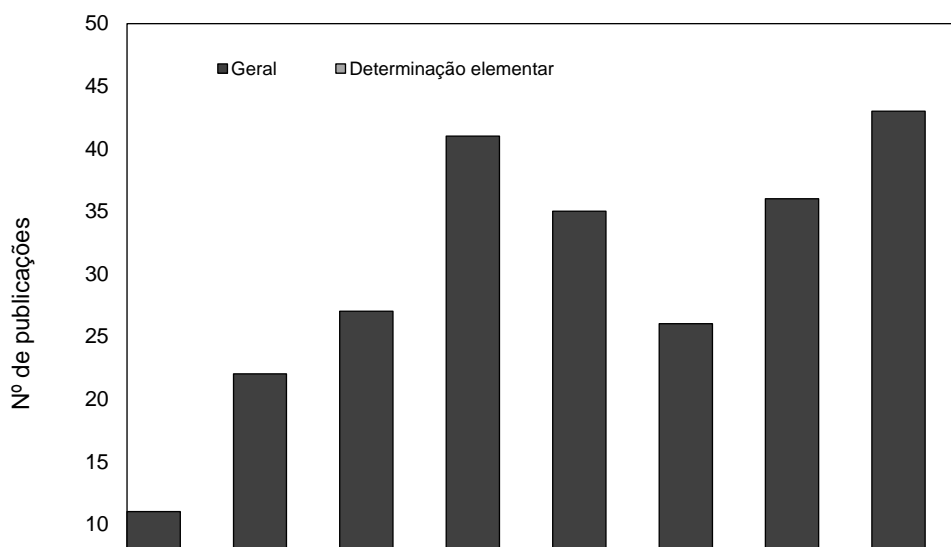
O Portal de Periódicos da CAPES e o *Google Scholar* foram utilizados como ferramentas de pesquisa de artigos. Os trabalhos foram selecionados entre o ano de 2010 e 2020, utilizando a ferramenta de filtração para selecionar os trabalhos na área da Química. Como palavras-chave, foram utilizadas: “carbon

nanotubes and sample preparation” e *“carbon nanotubes and determination”*. Os artigos relevantes para a construção da Tabela de Revisão foram selecionados e os arquivos organizados pelo sobrenome do autor seguido pelo ano de publicação, de acordo com as normas da ABNT. Para a revisão, foram explorados trabalhos que empregaram os nanotubos de carbono como adsorventes de metais em diferentes matrizes, utilizando diversos métodos de preparo de amostras e técnicas de determinação. A Tabela de Revisão foi desenvolvida com auxílio do *software* Microsoft Word, sendo subdividida em tipo de amostra, elementos (ou espécies), preparo de amostra, funcionalização dos nanotubos de carbono, técnica de determinação, limite de detecção (LOD) e referências.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca por trabalhos que empregam nanotubos de carbono (CNTs) no preparo de amostras resultou no total de 43 artigos dentro do intervalo de 10 anos. A Figura 1 exibe as quantidades de artigos encontrados entre 2010 e 2020. Além disso, também está apresentado o número de publicações ao longo deste período que utilizaram nanotubos de carbono em várias aplicações da Química Analítica.

Figura 1 – Número de publicações empregando nanotubos de carbono em determinações em geral e no preparo de amostras visando a determinação elementar entre 2010 e 2020.



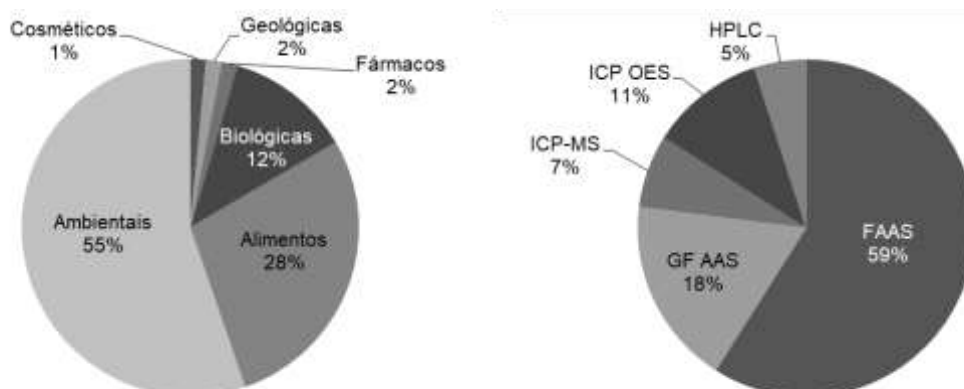
Os trabalhos apresentados como Geral foram coletados na base de dados Scopus. Palavras-chave: carbon nanotubes; sample preparation; determination. Busca realizada no dia 06 de agosto de 2021.

A partir da Figura 1, observa-se que existe um número considerável de trabalhos sendo publicados desde 2010 empregando CNTs na área de Química Analítica e que esse número aumentou de 2010 até 2013. A partir de 2014, o número de publicações tem oscilado, mas mantendo uma média de 35 trabalhos por ano até 2020. A partir dos trabalhos encontrados nesta revisão, observa-se um comportamento semelhante para os trabalhos onde os CNTs têm sido aplicados no preparo de amostras e na determinação elementar, pois no intervalo de 2010 e 2013 a quantidade de artigos publicados teve um aumento, tendo o maior pico no ano de 2012 e 2013. A partir de 2014, esse número diminuiu e

voltou a crescer em 2020. De qualquer forma, poucos estudos têm sido reportados na literatura sobre o tema.

Na Figura 2, estão mostradas as distribuições com relação ao tipo de amostra e técnicas de determinação utilizadas nos trabalhos revisados. Observa-se uma crescente aplicação dos CNTs em métodos de extração para análise de amostras ambientais (55%), especialmente água (37%), e para amostras de alimentos (28%). Já os cosméticos, fármacos e amostras geológicas representam a menor porção, com 5% dos trabalhos. No que diz respeito às técnicas analíticas utilizadas para quantificar os analitos a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) tem sido a mais utilizada (59%). Em menor percentual, estão a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (18%), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (11%), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (7%) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (5%).

Figura 2: Distribuição dos tipos de amostras e técnicas analíticas utilizadas nos trabalhos que empregam CNTs.



Entre os trabalhos que têm utilizado CNTs para a determinação de metais, os métodos de preparo de amostra convencionais empregando decomposição por via úmida e radiação micro-ondas são frequentemente utilizados como um procedimento de pré-tratamento antes de uma etapa de extração para amostras sólidas. Os ácidos e oxidantes comumente utilizados são o HNO_3 , H_2O_2 , HCl , H_2SO_4 , HF e o HClO_4 . No entanto, existem algumas desvantagens quando se utiliza procedimentos de decomposição, como o uso de altas concentrações de ácidos, possibilidade de perdas de analito por volatilização e etapas morosas (no caso dos blocos digestores) (BARBOSA et al., 2016).

Em relação aos métodos de extração, a extração em fase sólida (SPE) tem um papel de destaque, sendo um dos métodos mais utilizados para pré-concentrar o analito e eliminar as potenciais interferências na determinação de traços. Entre as suas vantagens, destacam-se a possibilidade de limpeza, fácil operação, baixo custo, rápida separação de fases, altos fatores de pré-concentração, uso de pequenas quantidades de solventes e possibilidade de automação (KHAN, ARAIN, SOYLAK 2020; HERRERO LATORRE et al., 2012). É possível destacar também, a utilização de diferentes modos da SPE como em coluna, disco de extração ou cartucho.

Em relação aos CNTs utilizados como adsorventes, estes são divididos em dois grupos, os nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs). Apesar dos SWCNTs apresentarem

maior capacidade de adsorção do que os MWCNTs devido a sua maior relação superfície/volume, os MWCNTs têm sido mais usados do que os SWCNTs nas aplicações práticas observadas. Dos 43 trabalhos, apenas dois utilizaram SWCNTs em procedimento de SPE convencional, sendo que em um deles, os nanotubos foram empregados na forma de disco e no outro, foram modificados com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). Como exemplo, o Pb tem sido determinado em amostras de água usando MWCNTs funcionalizados com grupamentos de ácido carboxílico como adsorventes na SPE (HU et al., 2012).

A oxidação e a funcionalização são duas estratégias observadas para aumentar a afinidade dos CNTs por metais. As diversas modificações investigadas para íons metálicos nos métodos de extração em fase sólida incluem os nanotubos de carbono de parede múltipla oxidados (ox-MWCNTs) com HNO₃, HCl, e misturas de ácidos como H₂SO₄/KMnO₄, H₂SO₄/HNO₃ e as diversas funcionalizações como as observadas com ácido 5-aminosalicílico (MWCNTs-5-ASA), piridina (MWCNTs-TPI), ácido iminodiacético (MWCNTs – IDA) e revestidos com *Fusarium sp.* (fungos).

4. CONCLUSÕES

A partir da revisão na literatura, foi possível concluir que os CNTs têm grande potencial como adsorventes no preparo de amostras para a determinação elementar. A grande maioria dos trabalhos empregam métodos de decomposição prévios e a SPE é o método de preparo de amostra mais utilizado. É possível perceber que os MWCNTs são os mais utilizados como adsorventes, especialmente funcionalizados. Cabe resaltar que a pesquisa está em fase inicial e os resultados apresentados são parciais, sendo a revisão realizada constantemente para a atualização dos dados. Mesmo assim, os resultados expõem a importância da necessidade de produzir trabalhos que explorem as características dos nanotubos para aplicá-los no preparo de amostra para determinação elementar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, V. M. P.; BARBOSA, A. F.; BETTINI, J.; LUCCAS, P. O.; FIGUEIREDO, E. C. 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.
- HERRERO LATORRE, C.; MÉNDEZ, J. Á.; GARCÍA, J. B.; MARTÍN, S. G.; CRECENTE, R. P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. **Analytica chimica acta**, v. 749, p. 16-35, 2012.
- HU, Z.; CUI, Y.; LIU, S.; YUAN, Y. Optimization of ethylenediamine-grafted multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of lead cations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 1237-1244, 2012.
- KHAN, W. A.; ARAIN, M. B.; SOYLAK, M. Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 145, p. 111704, 2020.
- KHAN, M.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead (II) and cobalt (II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 639-647, 2016.