

# NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPAREDES COM ACESSO RESTRITO DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE $Pb^{2+}$ E $Cu^{2+}$ E DETERMINAÇÃO ANALÍTICA POR FAAS

Rômulo dos S. Rodrigues<sup>1</sup>; Raul Zanchet<sup>1</sup>; Marcela Z. Corazza<sup>1</sup>

*1 Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil, 86057-970*

**Palavras-Chave:** Extração em fase sólida magnética, chumbo, cobre.

## Introdução

O desenvolvimento industrial e urbano emerge como principal responsável na contaminação ambiental, acarretando uma expressiva preocupação mundial, pois além dos impactos ambientais, estes contaminantes contribuem negativamente à saúde humana (Nnaji et al., 2023). Dentre os contaminantes encontrados em amostras ambientais e alimentícias, os metais potencialmente tóxicos apresentam grande preocupação devido sua toxicidade, bioacumulação e efeitos de desregulação endócrina, mesmo quando presentes em concentrações traços (Masoumi, Ghaemi, Gilani, 2021).

Órgãos como a Organização Mundial da Saúde (OMS), Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), Agência Europeia do Ambiente (EEA), Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), estabeleceram limites máximos para a ocorrência desses contaminantes em amostras ambientais e alimentícias, uma vez que devido a propriedade bioacumulativa, a ocorrência de problemas de saúde, como insuficiência renal, distúrbios hepáticos, câncer, doenças de pele, problemas mentais e respiratórios, tem sido observadas (Masoumi, Ghaemi, Gilani, 2021).

Destaca-se que a ocorrência e os limites máximos permitidos em relação a estes contaminantes em amostras ambientais ou alimentares, se encontram em baixas concentrações. Para chumbo e cobre por exemplo, o máximo permitido pela OMS é de 10 e 20  $\mu\text{g/L}$  em água doce, respectivamente (Behbahani et al., 2015). Isto evidencia a necessidade de métodos analíticos que sejam sensíveis para a determinação fidedigna destes em amostras complexas, pois a complexidade amostral aliada as baixas concentrações dos analitos, dificultam na determinação, sendo necessário etapas de pré-tratamento.

Em relação ao pré tratamento de amostras, muito se tem investido na obtenção de materiais adsorventes capazes de promover a extração e pré-concentração de analitos. Neste cenário, os nanomateriais tem se destacado, sendo que diante aos diversos tipos de nanomateriais adsorventes, os magnéticos, geralmente compostos por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se sobressaem pela simplicidade de obtenção e tamanho dos particulados, variando entre 1 e 100 nm. Esses materiais facilitam a extração em fase sólida, pois as nanopartículas podem ser separadas de uma solução pela manipulação de um campo magnético externo, eliminando etapas de centrifugação ou filtração. Todavia, devido à alta reatividade química, os óxidos de ferro são passíveis a oxidação, ocasionando a perda de magnetismo e dispersabilidade, sendo necessário um revestimento que suas propriedades sejam conservadas

(Beveridge, Stephens, Williams, 2011; HUA, et al., 2012).

Assim, o revestimento das nanopartículas magnéticas além de aumentar a estabilidade química, também pode potencializar sua capacidade adsorptiva. Dentre os materiais utilizados para o revestimento, os Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) são amplamente utilizados devido as suas propriedades únicas, incluindo elevada área superficial, tendência para a formação de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , estabilidade térmica e mecânica e facilidade de funcionalização (Herrero-Latorre, et al., 2015).

Dito isto, a combinação das propriedades dos MWCNT com nanopartículas magnéticas tem contribuído na eficiência analítica ao reduzir etapas no processo de extração. Contudo, o uso de MWCNT como adsorvente enfrenta desafios no tratamento de amostras com matrizes complexas devido a presença de macromoléculas, que interferem na capacidade de adsorção, exigindo etapas adicionais de preparo, como por exemplo a digestão ácida (Barbosa, et al., 2016).

Para aumentar a aplicabilidade dos materiais adsorventes sem que haja etapa de digestão de amostra, foram desenvolvidos os Materiais com Acesso Restrito (RAM, *Restricted Access Materials*), que possuem propriedades que minimizam a interação das macromoléculas com os sítios adsorptivos através de mecanismos de exclusão física, química ou ambos. Materiais RAM compostos por MWCNT tem sido obtido através do revestimento superficial com Albumina de Soro Bovino (BSA, do inglês *Bovine Serum Albumin*) e aplicados na extração e pré-concentração de metais, com exclusão simultânea de macromoléculas. Barbosa et al., (2015) por exemplo, mostraram que MWCNT com acesso restrito foram eficientes na extração e pré-concentração de cádmio em amostras de soro sanguíneo, excluindo 99% das proteínas. Adicionalmente, esses materiais têm sido utilizados na determinação de chumbo e cádmio em amostras de leite cru, eliminando as proteínas e alcançando limites de quantificação adequados para controle de qualidade.

Portanto, este estudo teve como objetivo sintetizar, caracterizar e desenvolver métodos analíticos através da utilização de um adsorvente baseado em MWCNT magnéticos recobertos com BSA, empregados como adsorventes na extração e pré-concentração de íons chumbo e cobre, seguida da determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

## Material e Métodos

### Síntese e caracterização

Inicialmente, MWCNT decorados com nanopartículas de magnetita foram sintetizados. Para isto, 1,05 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 1,712 g de  $\text{FeCl}_3$  anidro foram dissolvidos em 200 mL de água ultrapura a 50 °C sob atmosfera inerte, seguido pela adição de 1 g de MWCNT. Após, 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28% (m/v) foram gotejados, mantendo a agitação por 30 minutos. O material obtido foi lavado e seco a 60 °C. Posteriormente, 500 mg do material magnético foram dispersos em 20 mL de solução de BSA 1% (m/v) em tampão fosfato (pH 6,00), agitados por 20 minutos, seguido de repouso por 30 minutos. Para reticulação da BSA na superfície do material, 5 mL de uma solução de glutaraldeído 25% (m/v) foi adicionada ao material, e a mistura foi mantida em agitação por 5 minutos e em repouso por 5 horas. Para a remoção do excesso de glutaraldeído, 10 mL de solução de borohidreto de sódio 1% (m/v) foram adicionados à mistura,

agitados por 10 minutos e mantido em repouso por 2 horas. O material foi lavado com água ultrapura e seco a 60 °C (Morales, et al., 2022; Barbosa et al., 2015).

A caracterização foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Propriedades texturais, como área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_P$ ) e diâmetro médio dos poros ( $D_P$ ), foram analisadas por isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$ , enquanto os teores de C, H, N e S foram determinados pela técnica CHNS.

### Procedimento de extração

A extração e pré-concentração foram realizadas em frascos de polietileno com 40 mg do adsorvente e 30 mL das soluções de trabalho, agitadas por 3 minutos em vórtex. A seguir, o material foi separado e 500  $\mu$ L de ácido nítrico 1,5 mol/L foram adicionados para eluir os íons de cobre ou chumbo adsorvidos no material, com agitação por 3 minutos. Os eluídos foram lidos em um espectrômetro de absorção atômica com chama. Após, o material foi lavado e seco a 60 °C para reutilização.

### Estudo de pH e análise multivariada

Primeiro foi realizado um estudo de pH, visando identificar o pH ideal que proporcionasse maior ganho de sinal analítico e exclusão de proteínas via acesso restrito. O estudo foi conduzido de forma univariada, utilizando soluções de cobre e chumbo com 0,1% de BSA. O pH das soluções foi ajustado com soluções de  $HNO_3$  ou  $NaOH$ , considerando faixa de pH de 3,5 a 9 para cobre e de pH 5 a 9 para chumbo. Após o estudo do pH, parâmetros como massa de adsorvente, tempo de pré-concentração e eluição e tipo de eluente, foram otimizados por meio de planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ).

### Parâmetros analíticos

Limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ) e fatores de pré-concentração (FPC), foram avaliados através de duas curvas analíticas, uma com e outra sem pré-concentração. A precisão foi analisada pela repetibilidade intradia e interdia ( $n=6$ ), utilizando soluções padrão de Cu e Pb nas concentrações de 60 e 80  $\mu$ g/L, respectivamente.

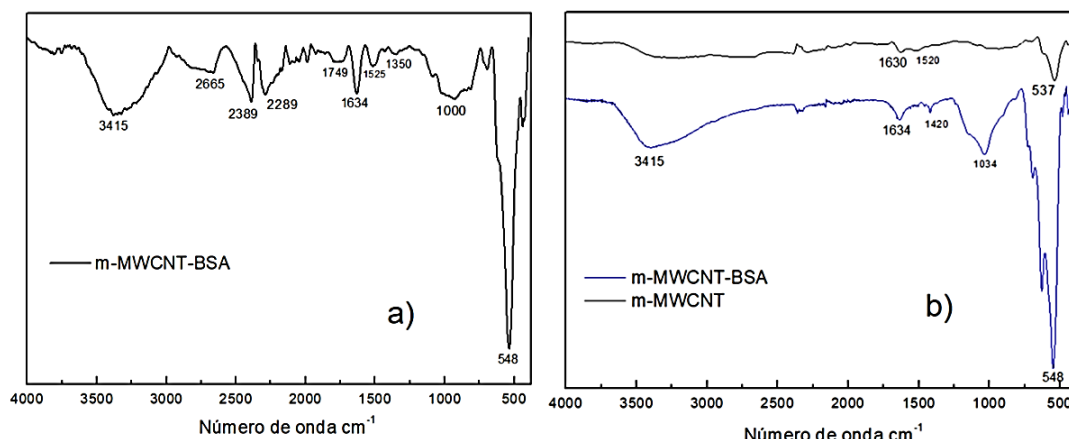
## Resultados e Discussão

### Caracterização

#### FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR emitiram bandas de ligações características da magnetita e de grupos funcionais da BSA, como exposto na Figura 1.

**Figura 1** - Espectros de FTIR-ATR: m-MWCNT-BSA (a) e comparação entre m-MWCNT e m-MWCNT-BSA (b).

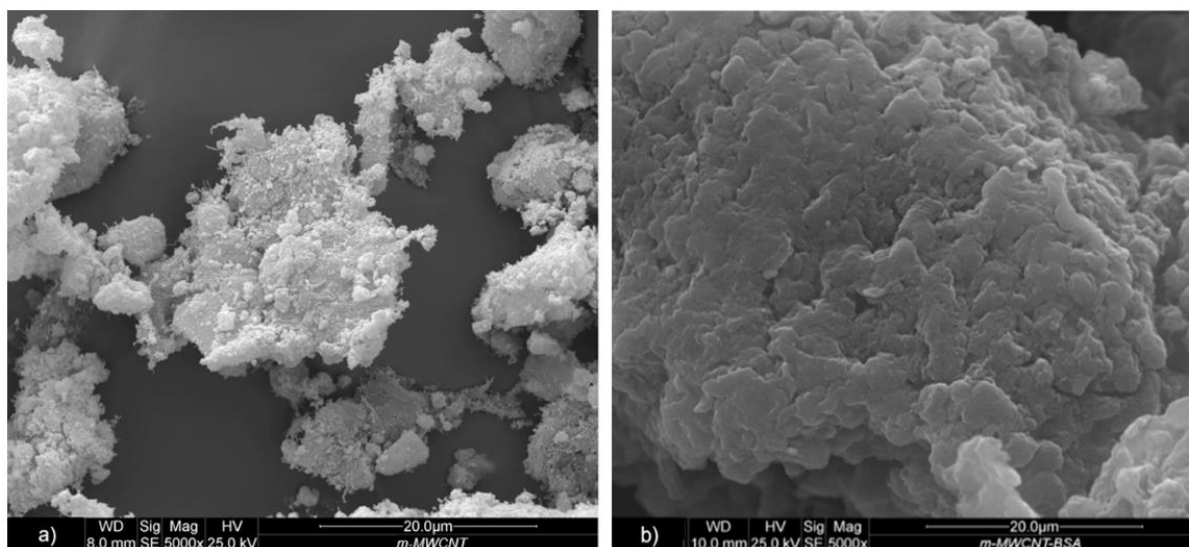


Os espectros do m-MWCNT e m-MWCNT-BSA revelaram uma banda em  $537\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento das ligações Fe–O da magnetita, indicando a presença de nanopartículas magnéticas em ambos os materiais (Rahman et al., 2023). No m-MWCNT-BSA, observaram-se bandas em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação C–O de grupos carboxílicos; em  $1525\text{ cm}^{-1}$ , à deformação da ligação N–H e ao estiramento da ligação C–N; em  $1634\text{ cm}^{-1}$ , à deformação da ligação N–H em proteínas; e em  $1749\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento da ligação C=O (Calabrò e Magazù, 2017; Giubertoni et al., 2020), confirmando o recobrimento com BSA.

## MEV

Imagens de MEV foram exploradas na caracterização da morfologia dos materiais. Conforme Barbosa (2016) e Pereira (2023), os MWCNT exibem estrutura desordenada, com fios entrelaçados em várias direções. Após a decoração com magnetita, observa-se na Figura 2a, uma aglomeração de nanopartículas aderidas aos fios, confirmando a presença da magnetita. Na Figura 2b, o recobrimento com BSA gera uma morfologia homogênea, onde a estrutura dos MWCNT e as aglomerações tornam-se indistinguíveis.

**Figura 2** - Imagens de MEV dos materiais (a) m-MWCNT e (b) m-MWCNT-BSA ampliados 5000 vezes.



## Análise textural

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  indicam que ambos os materiais são mesoporosos, apresentando poros entre 2 a 50 nm. A partir das isotermas BET, foram obtidos valores de  $S_{\text{BET}}$ , e pelo método BJH, foram determinados  $V_{\text{P}}$  e  $D_{\text{P}}$ , conforme a Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poro ( $V_{\text{P}}$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_{\text{P}}$ ) obtidos por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ .

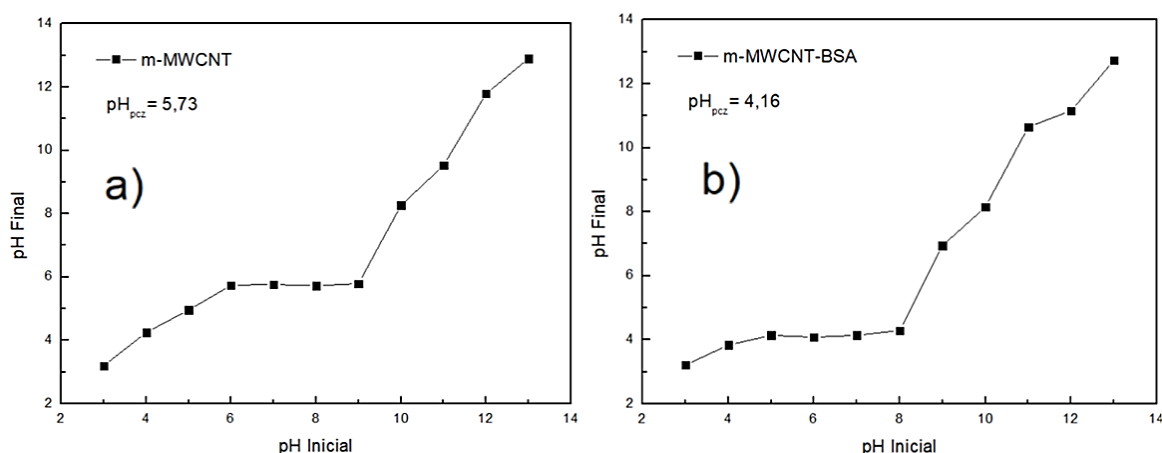
Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$D_{\text{P}}$ (nm)	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<i>m-MWCNT</i>	118	10,54	0,6309
<i>m-MWCNT-BSA</i>	972	36,61	0,5878

Estudos reportam áreas específicas de 260,8 m<sup>2</sup>/g e 200 m<sup>2</sup>/g para MWCNT *in natura* (Dogan, 2021; Freitas, 2021) e de 124,2 a 186,1 m<sup>2</sup>/g para MWCNT magnéticos, com a redução atribuída à aglomeração pela magnetita (Rajagukguk et al., 2020; Rahimi, 2018). Após o recobrimento, houve aumento na área superficial, corroborando estudos que mostram que o recobrimento com BSA aumenta a área específica de materiais carbonáceos, sem alterar significativamente o tamanho e volume dos poros (Ding, 2016; Mallakpour, 2016).

### pH<sub>PCZ</sub>

A determinação do pH<sub>PCZ</sub> é essencial para otimizar processos de adsorção e exclusão de macromoléculas. O pH<sub>PCZ</sub> foi obtido comparando a variação de pH de uma solução de KCl antes e após interação com o material, sendo identificado quando o pH final permanece constante em relação ao inicial (Figura 3). O recobrimento com BSA diminuiu o pH<sub>PCZ</sub> devido ao ponto isoelétrico da BSA, que atinge eletroneutralidade entre pH 4,70 e 5,60 (Shi et al., 2008). Essa redução confirma a presença de BSA, já que o pH<sub>PCZ</sub> do material se aproxima da faixa de eletroneutralidade da proteína.

**Figura 3** – Determinação de pH<sub>PCZ</sub> de (a) m-MWCNT e (b) m-MWCNT-BSA.



### Análise elementar – CHNS

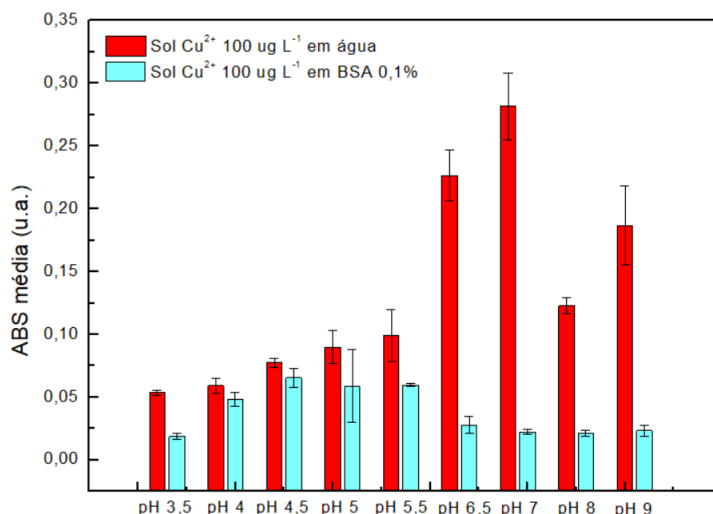
O m-MWCNT-BSA exibiu 41,18% de C, 1,15% de H, 2,29% de N e 0,077% de S, totalizando 44,70% da massa analisada. Esses dados, junto às bandas de FTIR-ATR, imagens de MEV, redução do pH<sub>PCZ</sub> e aumento da área superficial, indicam o recobrimento do m-MWCNT pela BSA. A massa restante (55,30%) pode ser atribuída à magnetita.

### Otimização

#### Estudo de pH

As variações de absorvância em distintos pH para soluções de Cu e Pb em água e em BSA estão relacionadas à carga e disponibilidade das espécies metálicas. Entre pH 5,50 e 7,00, a BSA expõe grupos carboxilato que interagem com cátions (Gomes, et al., 2016). No caso do cobre, a interação entre Cu(OH)<sup>+</sup> e COO<sup>-</sup> da BSA é favorecida pelas características de ácidos e bases macias, segundo a teoria de Pearson.

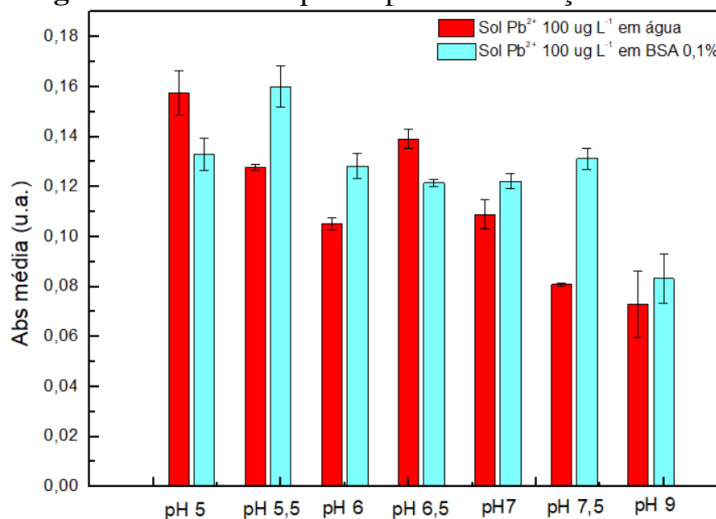
**Figura 4** – Efeito do pH na pré-concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ .



A redução da absorbância em  $\text{pH} > 5,5$  para soluções de cobre em BSA se dá devido à complexação do metal pela BSA, o que impede sua adsorção por repulsão de cargas entre as macromoléculas (Hureau e Dorlet, 2012).

Para o chumbo, sabendo-se que em  $\text{pH} < 5$ , predomina a espécie  $\text{Pb}^{2+}$ , a partir de  $\text{pH} 5,5$ , a espécie principal é  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  e acima de  $\text{pH} 9$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  se torna predominante (Li, 2016), a interação entre chumbo e  $\text{COO}^-$  da BSA é favorecida com a espécie  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ , devido à sua natureza de ácido macio, segundo a teoria de Pearson. A variação do pH para o chumbo em água e em solução com BSA é ilustrada na Figura 5.

**Figura 5** – Efeito do pH na pré-concentração de  $\text{Pb}^{2+}$ .



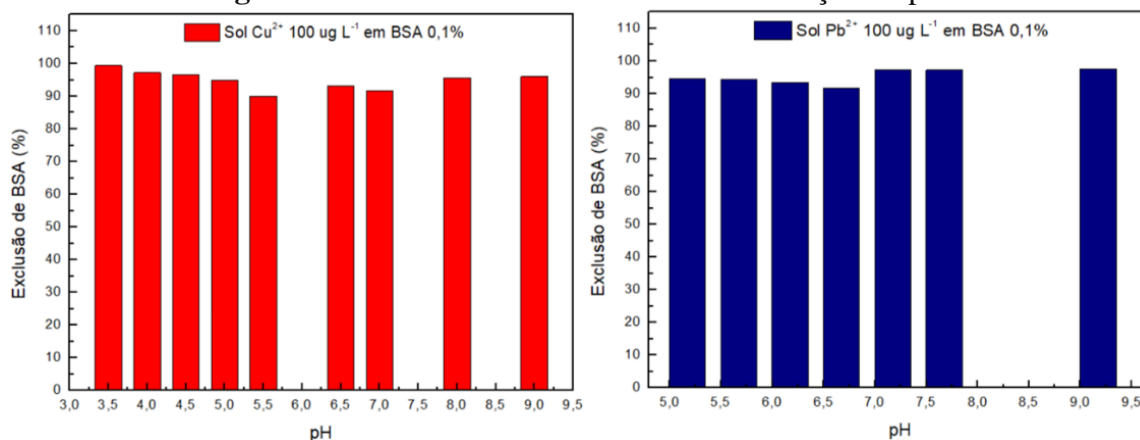
Com base nos resultados, o pH ótimo para a pré-concentração e exclusão simultânea de proteínas para Cu e Pb foi estabelecido em 4,5 e 5,5, respectivamente. Esses valores foram escolhidos devido à proximidade nas respostas experimentais obtidas tanto em água quanto em solução de BSA para ambos os metais.

### Exclusão de proteínas

O pH é um fator crucial na exclusão de proteínas, pois quando a BSA em solução e na superfície do material dispõe cargas iguais, ocorre repulsão eletrostática, resultando na exclusão da BSA da solução. Contudo, próximo ao ponto isoelétrico, tal repulsão diminui devido à

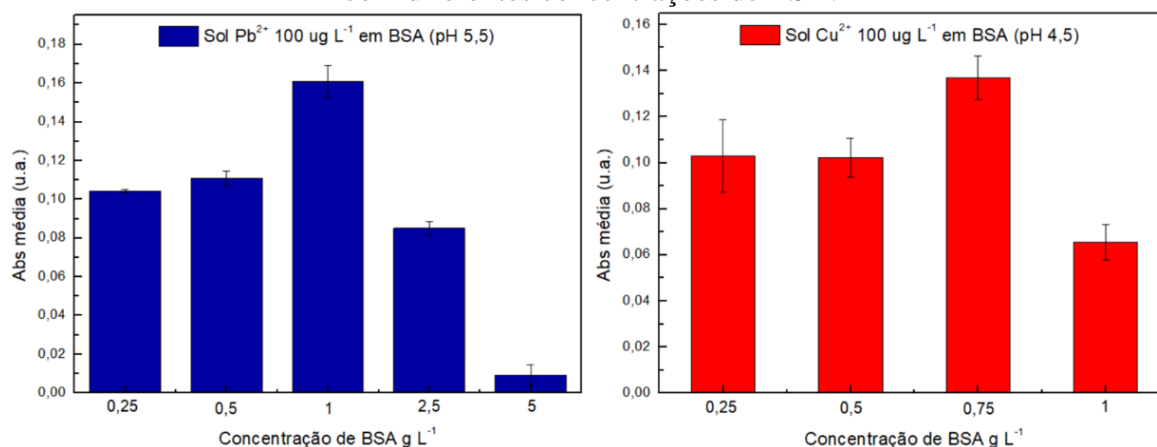
neutralidade da BSA, conforme visto na Figura 6.

**Figura 6** – Estudo de exclusão da BSA em função do pH.



Após identificar o pH ideal para maior absorvância dos metais, foi realizado um estudo variando a concentração de BSA. A Figura 7 mostra que, tanto para cobre quanto para chumbo, o sinal analítico aumentou com a concentração de BSA, atingindo o máximo em 1 g/L e 0,75 g/L para chumbo e cobre, respectivamente.

**Figura 7** – Estudo de exclusão de BSA na pré-concentração de chumbo e cobre em soluções com diferentes concentrações de BSA.

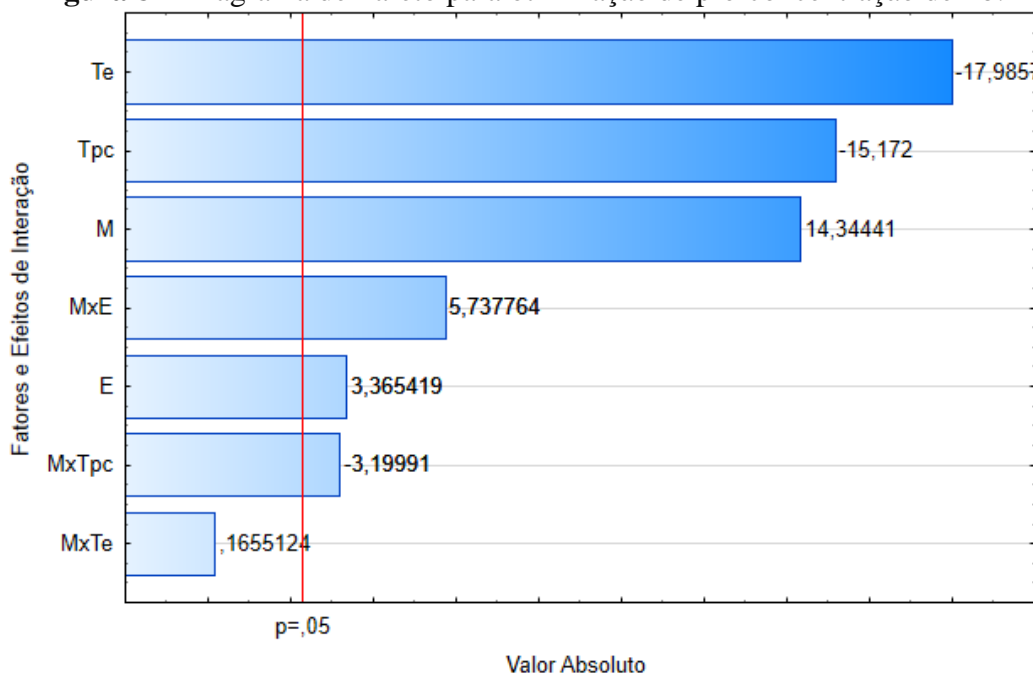


A queda dos sinais em concentrações maiores que as citadas, é justificada devido a maior interação entre a BSA e os metais em solução, sendo excluídos juntamente com a BSA da solução por repulsão eletrostática (Yilmaz e Soylak, 2014).

### Otimização do método por análise multivariada

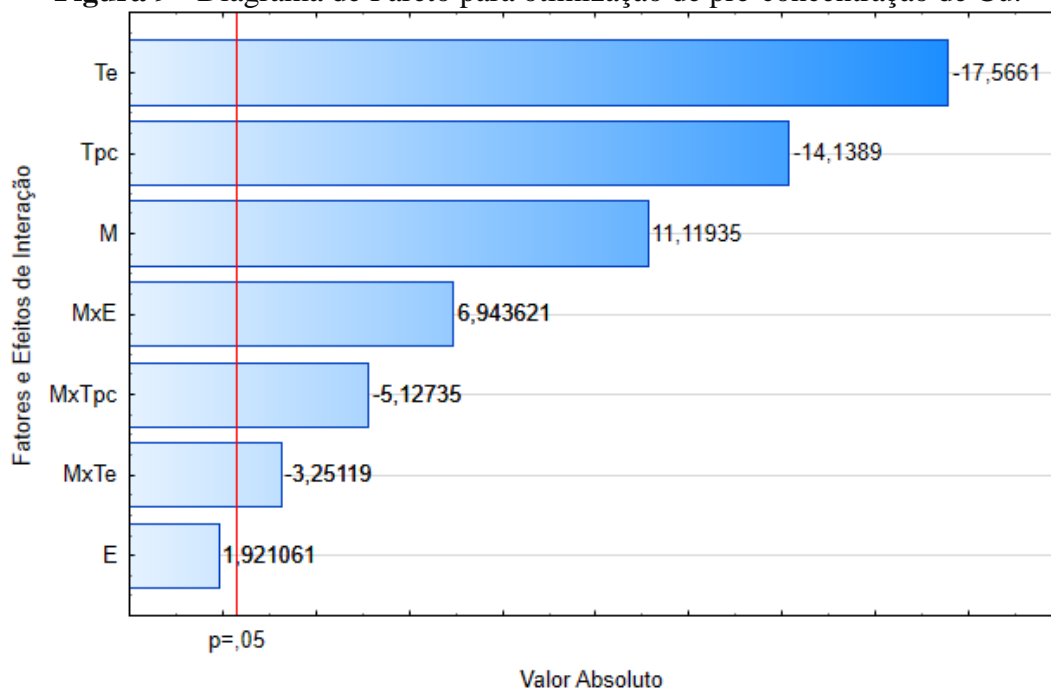
A otimização da pré-concentração dos metais foi realizada por um planejamento fatorial fracionado ( $2^{4-1}$ ), avaliando a influência da massa (M), tempo de pré-concentração ( $T_{PC}$ ) e de eluição ( $T_E$ ) e tipo de eluente (E), com o sinal analítico como variável dependente. O diagrama de Pareto mostra que, para o Pb (Figura 8), o  $T_E$  é o fator mais significativo, com tempos menores aumentando a eficiência analítica. A massa do adsorvente também foi relevante, indicando que maiores quantidades de sítios ativos favorecem a adsorção. A interação entre tipo de eluente e massa foi significativa, com o ácido nítrico melhorando a eluição pela formação de nitratos.

**Figura 8** – Diagrama de Pareto para otimização de pré-concentração de Pb.



Para o Cu (Figura 9), o tempo de eluição, tempo de pré-concentração e massa do adsorvente foram relevantes, com menor tempo e maior massa melhorando o desempenho. O tipo de eluente não foi significativo, pois os sais de cobre formados possuem alta solubilidade e comportamento semelhante na atomização.

**Figura 9** - Diagrama de Pareto para otimização de pré-concentração de Cu.

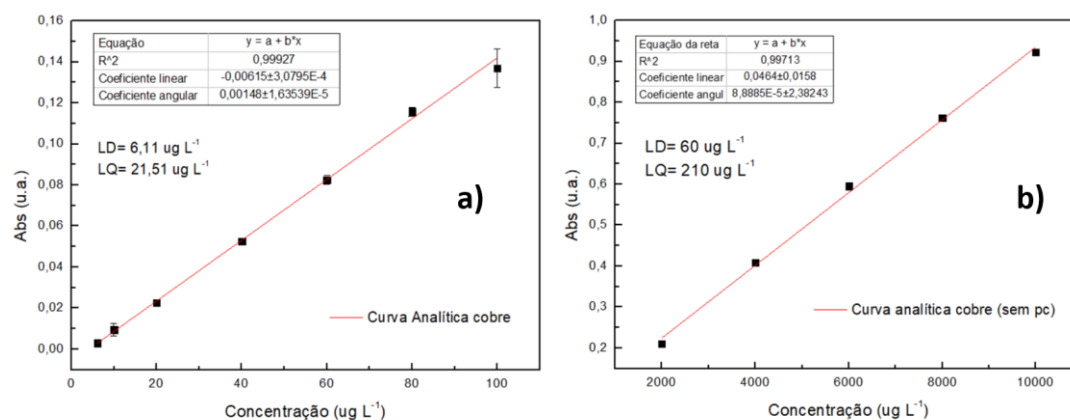


### Parâmetros analíticos

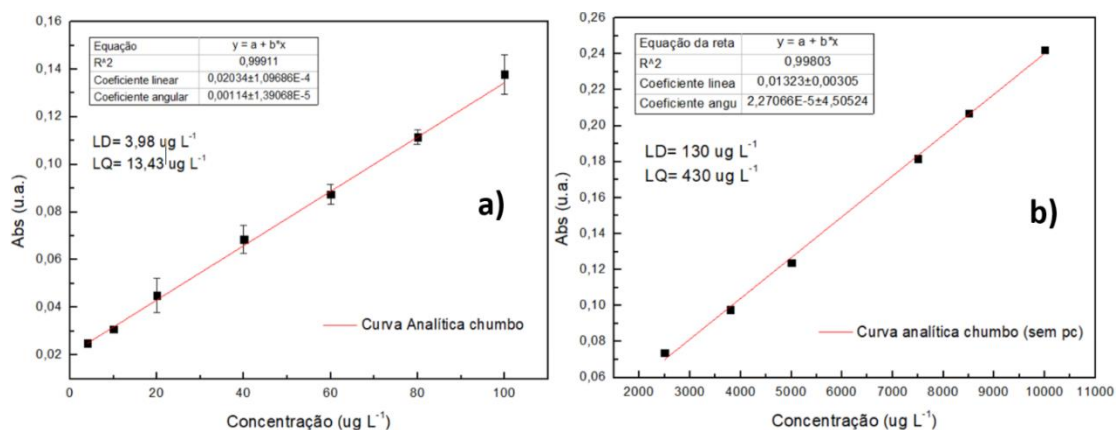
Os parâmetros analíticos foram definidos através de curvas analíticas, considerando a influência do BSA no processo adsorptivo de íons Cu e Pb no material. As condições ideais foram pH 4,5 e 0,75 g/L de BSA para Cu e pH 5,5 e 1 g/L de BSA para Pb. As faixas analíticas foram de 6,11 a 100 µg/L para Cu (Figura 10) e de 3,98 a 100 µg/L para Pb (Figura 11).



**Figura 10** - Curvas analíticas para Cu na presença de BSA 0,75 g/L , com (a) e sem (b) pré-concentração.



**Figura 11** – Curvas analíticas para Pb na presença de BSA 0,75 g/L , com (a) e sem (b) pré-concentração.



Os limites de detecção e quantificação foram de 6,45 e 21,25  $\mu\text{g/L}$  para Cu e 4,03 e 13,43  $\mu\text{g/L}$  para Pb. A comparação com curvas sem pré-concentração mostrou FPC de 16,43 para Cu e 50,21 para Pb. A precisão intradia e interdia apresentou desvio padrão relativo (%RSD) abaixo de 6% e 7%, respectivamente, indicando alta precisão do método.

## Conclusões

Os resultados evidenciam que o material sintetizado e utilizado na microextração em fase sólida magnética dispersiva para a extração e pré-concentração de íons cobre e chumbo demonstraram eficiência. A caracterização confirmou o recobrimento dos nanotubos de carbono pela proteína BSA, resultando no aumento da área superficial, no aprimoramento do desempenho adsorptivo, bem como na exclusão de macromoléculas presentes na solução de trabalho via acesso restrito. Os parâmetros analíticos mostraram baixos limites de detecção e quantificação, além de um satisfatório fator de pré-concentração e alta precisão intradia e interdia. A estabilidade do material foi evidenciada pela manutenção da capacidade adsorptiva após ciclos repetidos de adsorção e dessorção durante os experimentos. Em síntese, os resultados indicam o grande potencial do nanomaterial m-MWCNT-BSA para o desenvolvimento de métodos analíticos no que tange a pré-concentração e determinação de íons cobre e chumbo em matrizes complexas.

## Agradecimentos

À Universidade Estadual de Londrina (UEL), à Fundação de Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### Referências

Barbosa, A. F.; Barbosa, V. M. P.; Bettini, J.; Luccas, P. O.; Figueiredo, E. C. Restricted access carbon nanotubes for direct extraction of cadmium from human serum samples followed by atomic absorption spectrometry analysis. **Talanta**, 131, 213-220, 2015.

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**, 147, 478-484, 2016.

Behbahani, M.; Hassanlou, P. G.; Amini, M. M.; Omid, F.; Esrafil, A.; Farzadkia, M.; Bagheri, A. Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples, **Food Chemistry**, 187, 82-88, 2015.

Beveridge, J. S.; Stephens, J. R.; Williams, M. E. The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, 4(1), 251-273, 2011.

Calabrò, E.; Magazù, S. The  $\alpha$ -helix alignment of proteins in water solution toward a high-frequency electromagnetic field: a FTIR spectroscopy study. **Electromagnetic Biology And Medicine**, 36(3), 279-288, 2017.

Ding, H.; Chen, R.; Liu, M.; Huang, R.; Du, Y.; Huang, C.; Yu, X.; Feng, X.; Liu, F. Preparation and characterization of biocompatible molecularly imprinted poly(ionic liquid) films on the surface of multi-walled carbon nanotubes. **RSC Advances**, 6(49), 43526-43538, 2016.

Dogan, M.; Selek, A.; Turhan, O.; Kdzılduman, B. K.; Bicil, Z. Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. **Fuel**, 303, 2021.

Freitas, B.; Nunes, W. G.; Soares, D. M.; Rufino, F. C.; Moreira, C. M.; Silva, L. M.; Zanin, H. Robust, flexible, freestanding and high surface area activated carbon and multi-walled carbon nanotubes composite material with outstanding electrode properties for aqueous based supercapacitors. **Materials Advances**, 2(13), 4264-4276, 2021.

Giubertoni, G.; Sofronov, O. O.; Bakker, H. J. Effect of intramolecular hydrogen-bond formation on the molecular conformation of amino acids. **Communications Chemistry**, 3(84), 2020.

Gomes, R. A. B.; Luccas, P. O.; Magalhães, C. S.; Figueiredo, E. C. Evaluation of the pH influence on protein exclusion by restricted access carbon nanotubes coated with bovine serum albumin. **Journal Of Materials Science**, 51(16), 7407-7414, 2016.

Herrero-Latorre, C.; Barciela-García, J.; García-Martín, S.; Peña-crecente, R. M.; Otárola-Jiménez, J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review. **Analytica Chimica Acta**, 892, 10-26, 2015.

Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, 211, 317-331, 2012.

Hureau, C.; Dorlet, P. Coordination of redox active metal ions to the amyloid precursor protein and to amyloid- $\beta$  peptides involved in Alzheimer disease. Part 2: dependence of Cu(II) binding sites with  $\alpha\beta$  sequences. **Coordination Chemistry Reviews**, 256(20), 2175-2187, 2012.

Li, H.; Mu, S.; Weng, X.; Zhao, Y.; Song, S. Rutile flotation with  $Pb^{2+}$  ions as activator: adsorption of  $Pb^{2+}$  at rutile/water interface. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 506, 431-437, 2016.

Mallakpour, S.; Soltanian, S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. **RSC**



**Advances**, 6(111), 2016.

Masoumi, H.; Ghaemi, A.; Gilani, H. G. Evaluation of hyper-cross-linked polymers performances in the removal of hazardous heavy metal ions: a review. **Separation And Purification Technology**, 260, 2021.

Morales, P. S.; Santos, P. M.; Carvalho, A. E.; Corazza, M. Z. Vortex-assisted magnetic solidphase extraction of cadmium in food, medicinal herb, and water samples using silicacoated thiol-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbent. **Food Chemistry**, 368, 2022.

Nnaji, N. D.; Onyeaka, H.; Miri, T.; Ugwa, C. Bioaccumulation for heavy metal removal: a review. **Discover Applied Sciences**, 5(125), 2023.

Pereira, H. A.; Martinello, K. B.; Vieira, Y.; Diel, J. C.; Netto, M. S.; Reske, G. D.; Lorenzett, E.; Silva, L. F.O.; Burgo, T. A. L.; Dotto, G. L. Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. **Chemosphere**, 325, 2023.

Rahimi, Z.; Sarafraz, H.; Alahyarizadeh, G.; Shirani, A. S. Hydrothermal synthesis of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  nanocomposites for U and Pb removal from aqueous solutions. **Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry**, 317(1), 431-442, 2018.

Rahman, A. S. A.; Fizal, A. N. S.; Khalil, N. A.; Yahaya, A. N. A.; Hossain, M. S.; Zulkifli, M. Fabrication and Characterization of Magnetic Cellulose–Chitosan–Alginate Composite Hydrogel Bead Bio-Sorbent. **Polymers**, 15(11), 2023.

Rajagukguk, J.; Simamora, P.; Saragih, C. S.; Abdullah, H.; Gultom, N. S.; Imaduddin, A. Superparamagnetic Behaviour and Surface Analysis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPY}/\text{CNT}$  Nanocomposites. **Journal Of Nanomaterials**, 2020, 1-6, 2020.

Shi, Q.; Zhou, Y.; Sun, Y. Influence of pH and Ionic Strength on the Steric Mass-Action Model Parameters around the Isoelectric Point of Protein. **Biotechnology Progress**, 21(2), 516-523, 2008.

Yilmaz, E.; Soy lak, M. Solid phase extraction of Cd, Pb, Ni, Cu, and Zn in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Environmental Monitoring And Assessment**, 186(9), 5461-5468, 2014.