

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



MARIA ELIZABETH PINTO ALVES GUARINO

Síntese, caracterização e aplicação de nanoferritas de cobalto (CoFe₂O₄) na extração magnética e pré-concentração de cádmio em amostras ambientais

> Jequié - BA Maio/ 2016

G949s Guarino, Maria Elizabeth Pinto Alves.

Síntese, caracterização e aplicação de nanoferritas de cobalto (CoFe2O4) na extração magnética e pré-concentração de cádmio em amostras ambientais / Maria Elizabeth Pinto Alves Guarino.- Jequié, 2016.

63f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação do Prof. Dr. Fabio Dias Souza e co-orintação de Pablo Pedreiro Pedra)

Rafaella Câncio Portela de Sousa - CRB 5/1710. Bibliotecária – UESB - Jequié

MARIA ELIZABETH PINTO ALVES GUARINO

Síntese, caracterização e aplicação de nanoferritas de cobalto (CoFe₂O₄) na extração magnética e pré-concentração de cádmio em amostras ambientais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Dias Souza Co-orientador: Pablo Pedreira Pedra

Jequié - BA Maio / 2016

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIA ELIZABETH PINTO ALVES GUARINO

Síntese, caracterização e aplicação de nanoferritas de cobalto (CoFe₂O₄) na extração magnética e pré-concentração de cádmio em amostras ambientais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Fabio Dias Souza - Orientador (UFRB)

Marcos de Almeida Bezerra (UESB)

Amalia P-Confa CA Profª. Drª. Amalia Luz Costa Pereira (UNIME)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química em 24/05/2016.

AGRADECIMENTOS

Hoje eu consegui concluir mais um ciclo da minha vida, uma grande conquista, a conclusão do mestrado. Não cheguei aqui sozinha, e tenho muito o que agradecer. Primeiramente a Deus por ter me guiado e me dado forças para continuar. Aos meus pais, que sempre me incentivaram a estudar e que não me deixaram desanimar. Ao meu namorado Petterson, por todo apoio, carinho e paciência. E a minha família que sempre rezou por mim.

Agradeço ao meu orientador Fabio Dias, por ter acreditado em mim, por me ajudar a concretizar este trabalho, por todo esforço que fez, e por todo o conhecimento que me passou para que eu chegasse até aqui. OBRIGADA!

Aos meus colegas de mestrado que me fizeram buscar a aprender mais e que me ajudaram a crescer. A Geovane pela amizade em todos esses anos, a Jeferson e Lucília que me ajudaram nas minhas dificuldades e por todas as horas de laboratório que compartilhamos. A Uillian pela sua amizade e toda ajuda no laboratório.

Ao professor Gustavo que nos recebeu e realizou a espectroscopia de Mossbauer. Ao professor Pablo Pedreira, que nos ajudou com a síntese e nas caracterizações. Por fim, ao professor Marcos Bezerra, que me cedeu seu laboratório e sempre esteve a disposição para ajudar. MUITO OBRIGADA A TODOS!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das Ferritas03
Figura 2. Arranjo Tetraédrico (a) e Octaédrico (b)03
Figura 3. Alinhamento ferromagnético05
Figura 4. Alinhamento antiferromagnético (a) e Alinhamento ferrimagnético (b)05
Figura 5. Ilustração do domínio magnético06
Figura 6. Alinhamento paramagnético: (a) sem campo magnético e (b) na presença
de um campo magnético06
Figura 7. Ilustração do monodomínio magnético07
Figura 8. Interação dos orbitais p07
Figura 9. Ilustração do procedimento de pré-concentração com nanomateriais
magnéticos08
Figura 10. Modificações químicas nos nanomateriais09
Figura 11. Planejamentos: (a) Box-Behnker, (b) Composto Central e (c) Doehlert de
três níveis tridimensionais11
Figura 12. Fluxograma da síntese da nanoferrita de cobalto15
Figura 13. Gráfico da análise termográfica e do calorímetro diferencial de varredura
da nanoferrita de cobalto20
Figura 14. Difratograma de raio x da nanoferrita de cobalto21
Figura 15. Distribuição da nanoferrita de cobalto obtido pelo TEM22
Figura 16. Espectro de Infravermelho da nanoferrita de cobalto23
Figura 17. Espectro Mossbauer em 13 e 298 K25
Figura 18. Curva de magnetização26
Figura 19. Gráfico da análise do ponto de carga zero da nanoferrita de cobalto
Figura 20. Ilustração da dispersão das cargas em ferro fluidos27
Figura 21. Gráfico do Estudo de tipo de eluente28
Figura 22. Gráfico de Pareto
Figura 23. Superfície de Resposta pH x CE, tendo a MN fixada em 15,0
mg33
Figura 24. Superfície de Resposta MN x CE, tendo a pH fixado em 7,0 mg

Figura 25.	Superfície de Respo	osta MN x	pH, tendo	a CE fixa	da em 0,80) mol L ⁻¹
Figura 26. (Curva Analítica direta					35
Figura 27. (Curva Analítica pré-co	oncentrada .				35
Figura 28. (Gráfico de Pareto do	Teste de Ro	bustez			

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer hiperfinos a 13 K	24
Tabela 2. Parâmetros Mössbauer hiperfinos a 298 K	25
Tabela 3. Valores dos níveis das variáveis do planejamento 2 ⁵⁻¹	29
Tabela 4. Planejamento Fracionário 2 ⁵⁻¹	30
Tabela 5- Valores Reais do Planejamento Doehlert e a resposta analítica	32
Tabela 6. Análise do material de referência pelo método proposto	36
Tabela 7. Valores obtidos da Recuperação de Cd em amostras reais	37
Tabela 8. Concentração e íons utilizados no Teste de Interferentes	
Tabela 9. Variáveis e os valores utilizados na avaliação da robustez	38
Tabela 10. Comparação entre métodos que utilizam materiais magnético	s como
adsorventes	40

LISTA DE ABREVIATURAS

- F AAS : Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Grafite
- ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICP-MS: Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
- LLE: Extração liquido-liquido
- SPE: extração em fase sólida
- XAD: divinilbenzeno
- MSPE: extração de fase sólida magnética
- MPs: partículas magnéticas
- **MOF:** metal-organic framework
- RSD: Desvio padrão relativo
- LD: limite de detecção
- APDC: pirrolidina ditiocarbamato de amônio
- MSR: metodologia de superfície de resposta
- TG: Termogravimetria
- DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura
- DRX: difratometria de raios X
- IR: espectroscopia na região do infravermelho
- TEM: microscopia eletrônica de transmissão
- LQ: limite de quantificação
- DSC: Calorímetro Diferencial de Varredura
- TA: Tempo de agitação
- TE: Tempo de extração
- MN: Massa de nanoferrita
- CE: Concentração do eluente
- TD: Tempo de dessorção
- SA: sinal analítico
- FE: fator de enriquecimento

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método de pré-concentração baseada na microextração em fase sólida magnética usando nanoferritas cobalto (CoFe₂O₄), para a determinação de cádmio em amostras de ostras, água e peixes empregando a espectrometria de absorção atômica com chama. Para a otimização foi realizado um planejamento experimental fracionado de dois níveis (2⁵⁻¹) para avaliar a significância das variáveis: tempo de extração, a massa sólida fase, pH, concentração do eluente e tempo de dessorção. O gráfico de Pareto mostrou que as variáveis, massa da fase sólida, concentração do eluente e pH afetaram significativamente o sistema para os níveis estudados. Em seguida, as três variáveis estatisticamente significativas foram otimizadas utilizando um planejamento Doehlert. As melhores condições experimentais foram: massa da fase sólida (25 mg), pH (10,0) e concentração do eluente 1,20 mol L⁻¹ foi encontrada. O método permitiu a determinação de cádmio com um LOD de 0,072 mg g⁻¹ e 0,24 mg g⁻¹ LQ, desvio padrão (RSD) de 3,33% para a concentração de cádmio com 20 mg L⁻¹, a precisão do método foi confirmada pela análise de materiais de referência certificados NIST 1566b Oyster tissue, o fator de pré-concentração 31. O método foi aplicado para a análise de amostras de ostras, água e peixe, foi determinado a concentração de cádmio 4,6 e 7,8 mg kg⁻¹ para ostra, 2,75 a 4,8 µg L⁻¹ para as amostras de água e peixes abaixo do LD.

Palavras-chave: nanoferritas de cobalto; microextração magnética; ostra.

ABSTRACT

In this work a method of pre-concentration based on microextraction magnetic solid phase using cobalt nanoferrites for the determination of cadmium in oyster samples, water and fish using atomic absorption spectrometry with flame. For the optimization was performed one fractional experimental design two level to evaluate the significance of the variables: time of extraction, the solid phase mass, pH, concentration of the eluent and desorption of time. The Pareto chart showed that variable mass of the solid phase, eluent concentration and pH affected significantly the system for the studied levels. Then, the three variables statistically significant were optimized using a planning Doehlert. The best experimental conditions were: weight of the solid phase (25 mg), pH (10,0) and concentration of the eluent 1.20 mol L⁻¹ were found. The method allowed the determination of cadmium with a LOD of 0,072 mg g⁻¹ and 0,24 mg g⁻¹ LOQ, standard deviation (RSD) of 3,33% for cadmium concentration with 20 mg L⁻¹, the accuracy of the method was confirmed by the analysis of materials certified reference NIST 1566b Oyster tissue, pre-concentration factor 31. The method was applied for the analysis of the oyster samples, water and fish, has determined the concentration of cadmium and 4,6 to 7,8 mg kg⁻¹ oyster 2,75 to 4,8 µg L⁻¹ for samples of water and fish below the LOD.

Keyword: nanoferrite; microextraction magnetic; oyster.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Ferritas	4
2.2 Propriedade Magnética	5
2.3 Aplicação das nanoferritas	9
2.4 Planejamento Experimental Multivariado	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Materiais e Reagentes	13
3.1.1 Preparo de Soluções	14
3.1.2 Preparo de Amostras	14
3.2 Síntese da nanoferrita de cobalto	15
3.3 Instrumentação	16
3.4 Caracterização das nanoferritas de cobalto	17
3.4.1 Ponto de Carga Zero	18
3.5 Procedimento de Otimização	18
3.5.1 Procedimento para o Planejamento Fatorial Fracionário de dois níveis	19
3.5.2 Procedimento para o Planejamento Doehlert	19
3.5.3 Procedimento da performance analítica do método	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4. 1 Caracterizações das nanoferritas de cobalto (CoFe ₂ O ₄)	21
4.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e calorímetro diferencial de varredura (D)SC) 21
4.1.2 Difração de raios X	22
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	23
4.1.4 Espectroscopia da região do infravermelho com transformadas de Fouri	er
(FTIR)	23
4.1.5 Espectroscopia Mossbauer	24
4.1.6 Curva de Magnetização	27
4.1.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)	27
4.2 Procedimento de otimização do método proposto	29
4.2.1 Planejamento fatorial fracionário 2 ⁵⁻¹	30

4.2.2 Matriz Doehlert	32
4.3 Desempenho analítico do método desenvolvido	35
4.3.1 Fator de pré-concentração	35
4.3.2 Limites de Detecção e Quantificação	36
4.3.3 Precisão	
4.3.4 Exatidão	36
4.3.5 Interferentes	
4.3.6 Robustez	39
5. CONCLUSÕES	
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

O cádmio é um elemento de transição pertencente ao grupo do zinco. É um metal de alta toxicidade e não apresenta nenhuma importância biológica aos seres humanos, sendo considerado mais tóxico do que o chumbo ou mercúrio. Na natureza é relativamente raro e sua presença é devido a atividade industrial dentre outras atividades antrópicas [1].

As vias de contaminação dos seres humanos por cádmio estão relacionadas principalmente, a ingestão de alimentos hortifrutícolas, frutos do mar e a água. Estudos científicos indicam que o consumo de frutos do mar é uma das principais fontes de exposição humana a metais tóxicos, pois são receptores finais dos poluentes presentes no meio aquático sendo considerados bioindicadores de quantidades tóxicas de metais [2-3]. A contaminação do cádmio acontece mesmo em baixas concentrações, podendo provocar sérios problemas a saúde dos deres humanos como, por exemplo, doenças cardíacas, câncer, diabetes, disfunção renal e problemas neurológicos. Os efeitos da intoxicação são severos e irreversíveis, pois as células são lesadas bloqueando a respiração celular e sistemas enzimáticos fundamentais decorrentes da substituição do zinco pelo cádmio, formando assim um complexo estável metal-enzima, devido a isso os sintomas podem ser relacionados à deficiência de zinco no organismo [4-6].

Trabalhos científicos vêm sendo desenvolvidos no intuito de monitorar e minimizar a presença de elementos tóxicos no meio ambiente. Yang Du e colaboradores estudaram a adsorção dos íons cádmio (II) em carbonato de cálcio biogênico que é abundante e existe de forma variável no meio ambiente, principalmente em ecossistemas aquáticos como as conchas e ostras. Podendo ser utilizado como uma boa alternativa para a remoção de cádmio em ambientes aquáticos [7-8].

O teor de cádmio em ostras e água geralmente está presente em concentrações muito baixas, fazendo-se necessário o uso de estratégias ou técnicas analíticas que permitam a determinação de cádmio em nível de traço. As técnicas mais utilizadas para determinação de metais e metaloides em amostras ambientais são: a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com

plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [9-10].

Devido à baixa sensibilidade de algumas técnicas espectroanalíticas e interferência provocada pela matriz da amostra faz-se necessário uma etapa prévia de extração e/ou pré-concentração do analito [11].

A extração liquido-liquido (LLE) é uma técnica que possui uma alta reprodutibilidade e possibilita uso de grandes volumes de amostra. Por outro lado, apresenta muitas limitações, como: o uso de grandes volumes de solventes orgânicos apresenta baixa frequência analítica e a possibilidade de formação de emulsão [12-13].

Uma estratégia de pré-concentração que tem sido muito utilizada é a extração em fase sólida (SPE), além de ser simples, possui uma série de vantagens, tais como redução nos volumes de solventes orgânicos e a possibilidade de automação, permite fatores de enriquecimento efetivos e uma robustez satisfatória para análise de diversos tipos de amostras [14-15]. Visando obter melhores características analíticas com a SPE, vários trabalhos abordaram a busca por adsorventes quimicamente mais resistentes, que possam ser aplicados a diferentes amostras em ampla faixa de pH, que possibilitem sua regeneração e sejam seletivos [16]. Dentre eles têm-se as resinas à base de estireno e divinilbenzeno XAD [17], biossorventes [18] e mais recentemente nanomateriais [19].

Os nanomateriais vêm despertando grande interesse nas áreas da química, física e ciências dos materiais, devido suas propriedades magnéticas e uma grande área de aplicação, como detector de gases, na área ambiental, biomedicina, dispositivos ópticos, eletrônica, catálise, pigmentos e dispositivos magnéticos. Dentre os nanomateriais, os magnéticos vêm despertando um maior interesse na área de química analítica para a extração de fase sólida magnética (MSPE) com partículas magnéticas (MPs) como adsorventes [20-21].

1.1 Objetivos

a) Geral

- Desenvolver um método analítico para a pré-concentração de metais em amostras ambientais baseado na extração em fase sólida empregando FAAS

b) Específico

- 1. Sintetizar nanoferritas;
- 2. Caracterizar as nanoferritas;
- 3. Utilizar as nanoferritas como suporte na extração em fase sólida dos contaminantes inorgânicos.

2.1 Ferritas

Um exemplo de nanomateriais que apresentam propriedade magnética, são as ferritas, que são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos, sendo 70% de sua composição total formada por óxido de ferro (Fe₂O₃) e os 30% constituído de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente. A estrutura cristalina mais estudada das ferritas é o espinélio, ilustrada na Figura 1, que foi nomeada devido ao mineral espinélio (MgAl₂O₄), que apresenta composição geral AB₂O₄, tendo empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial Fd-3m, com oito unidades (de AB₂O₄) por célula [20-24].



Figura 1. Estrutura das Ferritas do tipo espinélio

As estruturas das ferritas do tipo espinélio podem apresentar duas formas, a forma inversa ou normal, podendo ser observada na Figura 2. A forma normal, o cátion divalente ocupa apenas os sítios tetraédricos e na forma inversa, o cátion trivalente, Fe³⁺, ocupa o sítio tetraédrico e metade do octaédrico, a outra metade do octaédrico é ocupada pelos cátions divalentes. Esta distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaedro não são preferenciais, a distribuição depende do raio iônico, do preenchimento dos orbitais e do método de síntese [25].



Figura 2. Arranjo tetraédrico (a) e octaédrico (b)

A escolha do método é uma etapa primordial, pois a estrutura das ferritas influência nas propriedades do material. Os métodos de síntese podem ocorrer por via úmida e não-úmida. O método sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica e síntese de precursores poliméricos são por via úmida, e a reação por estado sólido por via não-úmida [21-24,26].

O método sol-gel é uma técnica realizada a temperatura ambiente que se baseia na formação de sóis, que são uma fina camada dispersa em solução, formando um material poroso em que partículas maiores interconectam formando uma rede sólida. A co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas de estequiometria definida contendo os cátions desejáveis, os quais são submetidos à precipitação que deve ocorrer simultaneamente. Neste método é possível utilizar substâncias que podem controlar o crescimento das partículas sem interferir nas propriedades ou estrutura cristalina, como por exemplo: sacarose [27] e agentes complexantes. O método hidrotérmico, utiliza-se do controle da pressão e temperatura em uma autoclave, controle do pH para a síntese de nanopartículas. O resultado são partículas finas e de alta pureza. A síntese de precursores poliméricos utiliza ácido hidroxí carboxílicos para formar quelatos polibásicos com vários cátions, apresentando simplicidade na síntese por via não-úmida consiste na calcinação em altas temperatura da mistura estequiométrica dos óxidos desejados [20].

2.2 Propriedade Magnética

A propriedade magnética dos materiais origina-se do cooperativismo de muitas células unitárias em um cristal, e são dependentes das interações entre os spins dos elétrons dos átomos.

Um material diamagnético quando submetido a um campo magnético ocorre à repulsão, pois os elétrons dos orbitais são alinhados de forma oposta ao campo. Isto é devido ao movimento dos elétrons ao redor do orbital, formando um anel eletrônico de corrente e produzindo um campo magnético, porém este campo não é externo ao material devido à presença de dois elétrons em cada orbita que circulam de forma oposta [21].

Nos materiais com propriedades ferromagnéticas os spins dos diferentes centros metálicos encontram-se alinhados paralelamente em que se mantém sobre vários átomos num domínio magnético. Os momentos magnéticos dos spins individualmente interagem entre si reforçando-se mutuamente resultando em um momento magnético total grande. O ferromagnetismo é percebido em materiais que apresentam elétrons desemparelhados no bloco d ou f podem acoplar-se em elétrons desemparelhados em orbitais semelhantes de átomos vizinhos [28].



Figura 3. Alinhamento ferromagnético

O antiferromagnetismo é caracterizado por um travamento dos spins vizinhos o qual apresenta um pequeno momento magnético, pois o spin do átomo metálico gera uma polarização pequena em um orbital ocupado do ligante, acontecendo o alinhamento antiparalelo do spin no átomo ao lado. Este mecanismo é chamado de supertroca [29]. O ferrimagnetismo é um tipo de interação magnética coletiva. Os íons no ferrimagnetismo ordenam-se com os spins opostos devido a diferença de magnitude dos momentos de spin, o qual gera um cancelamento de forma incompleta ocasionando um momento global. [25]



Figura 4. Alinhamento antiferromagnético (a) e Alinhamento ferrimagnético (b)

Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, acontecem divisões nas regiões magnéticas, que são chamadas de domínios. Estes domínios por sua vez, apresentam regiões em que a magnetização é máxima, e o somatório desses domínios é nula devido ao momento magnético atômico estarem agrupados e orientados na mesma direção e sentido, como ilustrado na Figura 5. Quando um campo magnético é aplicado os domínios se alinham na direção do campo, com isso o material apresenta propriedades magnéticas. Os domínios são formados de forma que a energia envolvida no processo alcance um estado mais favorável [21, 25, 29].



Figura 5. Ilustração do domínio magnético

Materiais paramagnéticos quando são submetidos a um campo magnético alinham paralelamente o dipolo magnético atômico ao campo e apresentam uma pequena susceptibilidade positiva. Estes materiais em um campo magnético sofrem atração e repulsão assim como imãs, porém quando o campo magnético é removido o alinhamento é desfeito, conforme a figura 6 [25, 30].



Figura 6. Alinhamento paramagnético: (a) sem campo magnético e (b) na presença de um campo magnético

Partículas muito pequenas podem apresentar um estado magnético diferente, conhecido como superparamagnetismo. É definido quando a competição entre energia de troca e energia de anisotropia determina a espessura das regiões de transição entre os domínios. Partícula de tamanho menor ou do mesmo tamanho da espessura dos domínios é favorecida a configuração mais estável, a qual apresenta um arranjo em paralelo dos momentos magnéticos formando um monodomínio. Figura 7 [25.30].



Figura 7. Ilustração do monodomínio magnético

A propriedade magnética das ferritas é resultante de interações de troca que ocorrem pelos elétrons do átomo de oxigênio, pois os cátions não estão em contato direto. Esta interação é chamada de supertroca, e ocorre devido a sobreposição do orbital p do oxigênio nos orbitais 3d dos cátions, como ilustra a Figura 8.



Figura 8. Interação dos orbitais p

2.3 Aplicação das nanoferritas

A utilização de ferritas em escala nanométrica vem despertando maior interesse, devido a propriedade magnética ficar mais evidente, além do aumento da área superficial. Com isso, na química analítica as nanoferritas vêm sendo usadas em métodos de separação e extração, utilizando a propriedade magnética mais acentuada, tornando-se mais simples o procedimento de separação e préconcentração. Este procedimento resume-se em colocar as partículas magnéticas na solução de interesse, separar através de um imã e o analito será dessorvido com o eluente apropriado conforme a Figura 9 [31-32].



Figura 9. Ilustração do procedimento de pré-concentração com nanomateriais magnéticos

As possibilidades de modificações dos materiais magnéticos são inúmeras. Estas possibilidades são divididas pela natureza do grupo que pode revestir o núcleo da nanoferrita (denominado de "*shell*" a camada que recobre o núcleo magnético) em orgânico e inorgânico existindo subclasses para cada um desses grupo. Este revestimento ainda permite modificações química desejadas para tornar mais específico e seletivo os nanomateriais magnéticos [31].



Figura 10. Modificações químicas nos nanomateriais

A maioria dos trabalhos existentes na literatura apresentam as nanoferritas com modificações químicas na superfície (shell), um dos materiais mais utilizado no revestimento do núcleo é a sílica por apresentar boa resistência térmica e estabilidade química. Para melhorar a seletividade dessas partículas magnéticas revestidas de sílica são ancoradas substâncias orgânicas ou inorgânicas na superfície o que torna mais eficiente a adsorção de íons metálicos na fase sólida [33-35].

Bagheri e colaboradores modificaram com piridina o núcleo magnético e funcionalizaram a superfície com um "metal-organic framework" (Fe₃O₄-Py/MOF) para a determinação de chumbo em amostras de peixe, sedimento e água por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), apresentando um desvio padrão relativo (RSD) e o limite de detecção (LOD) de 2,1% e 0,37 ng mL⁻¹, respectivamente [36].

Karatapanis et al., revestiu a magnetita com sílica e modificou a superfície com um surfactante catiônico uma magnetita para a microextração e determinação dos metais: Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Mn²⁺ em amostras de água. A fase sólida, o nanomoaterial modificado, extraia os complexos formados entre o analito e o complexante 8-hidroxiquinolina. Utilizou-se para a determinação dos metais o espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), os limites de detecção para Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Mn²⁺ foram 4,7, 9,1, 9,5, 2,3, 7,4 e 15,3 ng L⁻¹, respectivamente, e os desvios padrão relativos (n = 6) estão a menos de 3,6% e obteve recuperações que variaram de 93 a 113% [37].

Stefanova, usou nanoferritas de manganês sem modificações como sorvente em fase sólida, para a determinação de vanádio, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio, cádmio e chumbo. Para auxiliar na sorção foi utilizado um agente complexante, o APDC (pirrolidina ditiocarbamato de amônio), após a otimização os metais foram determinados por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado. Obteve-se uma faixa de limite de detecção de 0,01-0,7 mg L⁻¹, desvio padrão relativo (RSD) para concentração de 10 mg L⁻¹ para vanádio, cobalto, cobre, níquel, cádmio, chumbo e de 100 mg L⁻¹ para zinco, arsênio, selênio, foram inferiores a 5,5% [38].

No presente trabalho foi desenvolvido um método analítico para a préconcentração de cádmio em amostras ambientais baseado na extração em fase sólida magnética utilizando como adsorvente nanoferritas de cobalto empregando F AAS.

2.4 Planejamento Experimental Multivariado

Durante o processo de desenvolvimento de um método analítico faz-se necessário realizar um estudo das variáveis que podem melhorar a resposta analítica do procedimento. Esta otimização das variáveis podem ocorrer de duas maneiras: a tradicional que investiga o comportamento da variável de forma individual e, por planejamento experimental multivariado, em que analisa as variáveis e as possíveis interações simultaneamente [39].

O planejamento experimental multivariado apresenta melhor eficiência e economia no número de experimentos. Ao começar um planejamento é importante ter os parâmetros e a faixa de valores que serão estudados bem definidos, para isso utiliza-se o planejamento fatorial de dois níveis que avalia a influência de cada variável e as interações na resposta analítica dos parâmetros pré-definidos. Neste tipo de planejamento, 2^K, os níveis são definidos com sinais, o nível superior (+) e o inferior (-), onde k representa a quantidade de variáveis [10, 40].

Com as variáveis analisadas para o procedimento, torna-se necessário avaliar de forma mais definitiva a influência destas, por isso deve-se realizar a otimização do sistema. Dentre as técnicas de otimização a metodologia de superfície de resposta descreve a relação das variáveis com a resposta analítica do sistema. Os três tipos de planejamentos experimentais são: Doehlert, Box-Behnker e Composto Central [40].

O planejamento composto central é dividido em três partes: a parte cúbica ou fatorial, a parte em estrela ou axial e a parte com pontos centrais. É necessário definir

estas três partes, como quantos e quais serão todos os pontos e a quantidade de repetições no ponto central, pois é esta que define o erro puro e permite avaliar as variâncias das respostas previstas [41].

O modelo Box-Behnker é obtido pela subtração de pontos do planejamento fatorial de três níveis, 3³. Este planejamento é aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três, sendo estudados em três níveis (-1, 0, +1) [41-42].

O planejamento Doehlert apresenta uniformidade na distribuição dos pontos apresentando uma estrutura propícia para a aplicação da metodologia de superfície de resposta (MSR). Este planejamento apresenta vantagens como, ser facilmente aplicado as variáveis e utilizar poucos experimentos. A Figura 11 apresenta os planejamentos descritos acima [41, 43].



Figura 11. Planejamentos: (a) Box-Behnker, (b) Composto Central e (c) Doehlert de três níveis tridimensionais

3.1 Materiais e Reagentes

Inicialmente todas as vidrarias foram lavadas com detergente, enxaguadas e colocadas em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 horas, após esse tempo foram lavadas com água deionizadas e secas em um ambiente sem poeira.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de padrão analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada.

Os reagentes utilizados foram:

• Acetato de sódio:

 CH_3COONa 136,00 g mol⁻¹ (Vetec)

Ácido Acético:

 $CH_3COOH 60,00 \text{ g mol}^{-1}$ (Vetec)

Ácido Clorídrico:
 HCl 37% m/v (Vetec)

• Ácido Nítrico:

HNO3 65% m/v (Merk)

- Bicarbonato de sódio:
 NaHCO₃ 84,00 g mol⁻¹ (Vetec)
- Borato de sódio:
 Na₂B₄O₇·10H₂O 381,37 g mol⁻¹
- Carbonato de cálcio:

CaCO₃ 100,01 g mol⁻¹ (Vetec)

- Carbonato de sódio:
 Na₂CO₃ 106,00 g mol⁻¹ (Vetec)
- Cloreto de amônio:
 NH₄Cl 53,50 g mol⁻¹ (Vetec)
- Cloreto de sódio:
 NaCl 58,44 g mol⁻¹ (Vetec)

- Fosfato monohidratado de sódio:
 NaH₂PO₄·1H₂O 136,09 g mol⁻¹ (Vetec)
 - Hidróxido de amônio:

NH₄OH 35,04 g mol⁻¹(Vetec)

- Hidróxido de sódio:
 NaOH 40,00 g mol⁻¹ (Vetec)
 - Nitrato de Cobalto:

Co(NO₃)₂ 6H₂O 290,81 g mol⁻¹ (Vetec)

• Nitrato de Ferro:

Fe(NO₃)₃ ·9H₂O 403,66 g mol⁻¹ (Vetec)

• Nitrato de potássio:

KNO₃ 101,10 g mol⁻¹ (Vetec)

• Peróxido de Hidrogênio:

H₂O₂ 34,01 g mol⁻¹ (Vetec)

• Sacarose:

C₁₂H₂₂O₁₁ 342,29 g mol⁻¹ (Vetec)

• Solução estoque:

Cd²⁺; Pb²⁺; Zn²⁺; Ni²⁺; Cu²⁺; Mg²⁺ 1000 μg mL⁻ ¹ (Fluka)

Sulfato de manganês:
 MnSO₄ 151,00 g mol⁻¹ (Vetec)

3.1.1 Preparo de Soluções

As soluções usadas nesse trabalho foram preparadas da seguinte forma:

Soluções Tampão: Foram preparadas cinco soluções tampão, acetato 5,00 a 0,010 mol L⁻¹, fosfato 7,00 a 0,010 mol L⁻¹, borato 8,00 a 0,010 mol L⁻¹ e amoniacal 9,00 e 10,00 a 0,050 mol L⁻¹. Para preparar as soluções foram pesados a massa necessária dos sais para cada solução, em seguida foram dissolvidos os sais com água deionizada, ajustou-se o pH para o desejado, avolumou para 1L e transferiu para um frasco rotulado.

Soluções de Ácidos: As soluções de ácidos foram preparadas por diluição dos ácidos concentrados.

Solução estoque: Foram preparadas sete soluções estoque na concentração de 1000 µg mL⁻¹ para a realização do teste de seletividade. As soluções foram de cloreto de sódio (NaCl), fosfato monohidratado de sódio (NaH₂PO₄·H₂O), nitrato de potássio (KNO₃), sulfato de manganês (MnSO₄), carbonato de cálcio (CaCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Pesou-se a massa necessária de cada solução, dissolveu em água deionizada e transferiu para frascos com rótulos.

Solução de cádmio: As soluções de cádmio 20,00 e 10,00 μ g mL⁻¹ foram preparadas a partir da solução estoque de 1000 μ g mL⁻¹ de cádmio e diluindo com água deionizada. Já a solução padrão de 100,00 μ g mL⁻¹ era preparada a partir da solução estoque, com 5% de HNO₃ (v/v) e água deionizada.

3.1.2 Preparo de Amostras

Para a determinação de cádmio, pesou-se aproximadamente 0,100 g da amostra certificada Oyster Tissue NIST 1566b em triplicata, em seguida adicionou-se 2,50 mL de HNO₃ concentrado e 0,50 mL de H₂O₂ concentrado em tubos de vidros e levou ao bloco digestor a uma temperatura de 100°C durante 3 horas. Após esse

tempo transferiu para tubos de teflon e cada amostra foi avolumada para 10 mL e neutralizada com NaOH.

As amostras coletadas de ostras estavam disponíveis no laboratório e já se encontravam tratadas e trituradas. Pesou-se cerca de 0,100 g das amostras de ostras e peixe, em seguida foram submetidas ao mesmo tratamento realizado na amostra certificada descrita anteriormente. Por fim, foi utilizada amostra de água comercial de três diferentes marcas, as quais foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio para a determinação.

3.2 Síntese da nanoferrita de cobalto

As nanoferritas de cobalto foram sintetizadas através do método de coprecipitação, conforme apresenta a figura 12 do fluxograma [27]. Inicialmente foram pesados os sais metálicos, o nitrato de cobalto e o de ferro de forma que a estequiometria final fosse 2Fe:1Co, e foram dissolvidos separadamente em um volume de 25,00 mL de água deionizada. Em seguida preparou uma solução de sacarose de 0,0201 mol L⁻¹ em um volume de 25,00 mL e uma solução de hidróxido de sódio 3,00 mol L⁻¹. Misturou as soluções de nitrato de cobalto, nitrato de ferro e sacarose em um béquer. Adicionou-se a solução de NaOH lentamente com o auxílio de uma bureta de 50,00 mL, sob agitação magnética a temperatura ambiente, até o valor de pH 13 o qual foi consumido um volume de 80,00 mL. Após atingir esse valor de pH, deixou o precipitado em agitação por mais 30 minutos, e em seguida foi filtrado e lavado várias vezes até remover os íons provenientes dos agentes precursores, íons de sódio e nitrato. Em seguida, o precipitado foi levado à estufa durante 24 horas com temperatura de 60°C. Por fim, retirou-se uma amostra para a realização da análise termogravimétrica e o restante foi calcinado a 250°C por 5 horas em uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.



Figura 12. Fluxograma da síntese da nanoferrita de cobalto

3.3 Instrumentação

O equipamento utilizado para deionizar a água foi um deionizador Quimis modelo Q-341-22. No processo da síntese foi usado um agitador magnético modelo, modelo 752A, Fisatom, uma estufa modelo Q317M, Quimis e uma mufla 1800 EDG. Nos ajustes do pH nas soluções tampão utilizou o pHmetro DIGIMED, modelo DM-20 e para pesar a balança analítica modelo Ax 200, Shimadzu.

Para o processo de pré-concentração foi utilizado um shaker, Ethink Techonology 109, para a agitação/extração do analito. A análise das amostras foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) ar/acetileno Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200 equipado com lâmpada de cátodo oco no comprimento de onda de 228,8 nm de cádmio PERKIN ELMER.

Para a caracterização do material foi foram utilizadas:

Análise Termogravimétrica (TG) e Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) os aparelhos Q50 e Q10 TA respectivamente;

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) um aparelho JEOL, modelo JEM 1230;

Difração de raios-X (DRX), um difratômetro Rigaku com radiação de Co-K; Espectroscopia de Mossbauer, ARS Modelo ARS 8200;

Espectroscopia da Região do Infravermelho um equipamento modelo Perkin Elmer modelo Spectrum Two ATR-FTIR.

Interferômetro quântico supercondutor dispositivo MPMS XL 7 (Quantum Design).

3.4 Caracterização das nanoferritas de cobalto

As nanoferritas de cobalto foram caraterizadas por análise termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Mossbauer, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As medidas de termogravimetria (TG) e Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) foram realizados com a amostra, a fim de estabelecer a temperatura ideal de calcinação. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 0,005 g e os experimentos foram conduzidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

O difratograma de raios X foi obtido à temperatura ambiente com radiação de Co-K usando a geometria de Bragg-Brentano. Através do refinamento de Rietveld analisou os padrões de DRX utilizando o programa DBWSTools 2.3.

O espectro do Infravermelho foi realizado utilizando uma pequena quantidade da amostra que foi depositada no leitor, sendo possível realizar a determinação do espectro.

A microscopia de eletrônica de transmissão foi realizada utilizando cerca de 5,0 mg do material magnético que foi dispersa em 1,0 mL de acetona e submetido a sonicação por 30 s, em seguida uma gota da suspensão foi adicionada sobre o suporte e o solvente evaporado.

A curva de magnetização foi realizada colocando a amostra dentro de uma cápsula e no interior de um tubo plástico. Em seguida a amostra foi movida através das bobinas de detecção. Com isso, a amostra atravessou a região das bobinas, e o momento magnético induziu uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Os fios que a conectaram e a entrada do SQUID formaram um ciclo supercondutor fechado, e qualquer variação no fluxo magnético nestas bobinas gera uma mudança na corrente do circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético provocado pela amostra.

Os espectros de Mossbauer foram obtidos em geometria de transmissão numa aceleração constante espectrómetro de 512 canais. Foi usado uma fonte 57Co em uma matriz de Rh de 50 mCi nominal. A velocidade de calibração foi realizada com uma lâmina de α -Fe de 12 µm de espessura. Todos os deslocamentos isoméricos ($\delta \epsilon \lambda \tau \alpha$) acima foi indicado a este padrão. A temperatura variou entre 13 e 298 K usando um ciclo fechado de He ARS Modelo ARS 8200. Estes espectros cryogen foram avaliados com Recoil análise espectral [Lagarec V. de 1998] software.

3.4.1 Ponto de Carga Zero

Para a análise do ponto de carga zero da nanoferrita de cobalto, foi preparado uma solução de NaCl 0,100 mol L⁻¹, em seguida, avolumou-se os tubos de teflon até 20 mL e acrescentou em cada tubo 20 mg do nanomaterial e em faixa de 3 a 12 variando uma unidade, os valores de pH foram ajustados com soluções de NaOH e/ou HCl 0,100 mol L⁻¹. E por fim, colocou os tubos no agitador durante 24 horas, após esse tempo foi medido o valor final de pH de cada tubo. O resultado foi expresso em um gráfico pHf (pH final) versus Δ pH (pHi-pHf). Todo o experimento foi realizado em triplicata [45].

3.5 Procedimento de Otimização

Para o procedimento de otimização utilizou-se um volume de solução de 30,00 mL sendo 5,0 mL de solução tampão em uma concentração de 20,0 µg L⁻¹ de Cd²⁺, o volume de 500 µL de ácido clorídrico 1,20 mol L⁻¹ utilizado para a extração um imã para auxiliar na separação analito/nanomaterial, e um agitador shaker para a adsorção e dessorção do analito. A resposta analítica obtida foi a absorvância e os dados experimentais foram analisados pelo programa Statistica 5.0.

3.5.1 Procedimento para o Planejamento Fatorial Fracionário de dois níveis

Um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹ foi realizado com triplicata do ponto central totalizando 19 experimentos. As variáveis estudadas foram pH, tempo de agitação, tempo de extração, massa de nanoferrita e concentração do eluente, os valores dos níveis estão na Tabela 3. As soluções tampão usadas foram, acetato 0,010 mol L⁻¹ pH 5, fosfato 0,010 mol L⁻¹ pH 7 e amoniacal 0,050 mol L⁻¹ pH 9. E para determinar a natureza do eluente foi feito um teste em triplicata usando as mesmas condições do procedimento de otimização.

3.5.2 Procedimento para o Planejamento Doehlert

Para a otimização das três variáveis significativas, pH, massa de nanoferrita e concentração do eluente, foi utilizado o planejamento Doehlert. Foi determinado para as duas variáveis não significativas, tempo de agitação e extração os valores 3,0 e 2,0 min. Com isso as melhores condições experimentais para a metodologia proposta foram definidas. O planejamento Doehlert está apresentado na Tabela 5.

3.5.3 Procedimento da performance analítica do método

Para avaliar a performance analítica foram utilizados parâmetros recomendados na literatura, como:

Linearidade

A linearidade é definida na construção da curva analítica, em que se estuda os parâmetros da equação reta, y = bx+a, onde *b* é o coeficiente angular que deve apresentar um valor diferente de zero, *a* é ordenada de origem e que não deve ter um valor diferente de zero e *r* o coeficiente de correlação que deve ser o mais próximo de 1.

Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) são parâmetros que apresentam a capacidade de detectar e quantificar, respectivamente o sinal do

analito em baixas concentrações. O LD é calculado multiplicando por três vezes o valor do desvio padrão do branco e dividido pelo coeficiente angular da curva analítica. O LQ é multiplicando por 10 vezes o valor do desvio padrão do branco e dividido pelo coeficiente angular da curva de acordo com as equações apresentadas.

• Precisão

A precisão mede o grau de incerteza dos erros aleatórios e representa a proximidade dos valores obtidos. Pode ser expressa matematicamente pelo desvio padrão relativo (RSD), ou coeficiente de variância, que é calculado pela divisão do desvio padrão de várias medidas de uma dada concentração e a média dos resultados dessa concentração multiplicado por 100%.

Exatidão

Exatidão de um método analítico é definida como a capacidade da proximidade dos valores obtidos pelo método e do valor considerado como verdadeiro. Para o método proposto, a exatidão foi avaliada utilizando a determinação de cádmio em materiais de referência, o teste de adição e recuperação.

Interferentes

O teste de interferentes é utilizado para avaliar a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outras substâncias.

Robustez

A robustez é a capacidade de o método analítico sofrer pequenas alterações nas condições experimentais e manter os resultados constantes e confiáveis [10, 39,46].

Nos testes de seletividade e robustez a concentração utilizada foi de 10 μ g L⁻¹ de Cd²⁺.

4. 1 Caracterizações das nanoferritas de cobalto (CoFe₂O₄)

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e calorímetro diferencial de varredura (DSC)

A figura 13 apresenta o perfil de perda de massa observado, que mostrou-se gradativa, de cerca de 20%, quando a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até cerca de 250 °C. Para temperaturas superiores, não foi observada perda de massa significativa. Essa perda de massa está relacionada à saída de água, a queima de compostos orgânicos e a cristalização do precursor que podem ser observados entre 100-180 °C. Analisando o DSC, é possível observar que entre 180-300°C o precursor com a sacarose que está na mesma região de perda de 10% de massa no TG, o qual ocorre a decomposição da sacarose. E por fim, foi detectado na região de 250-315 °C um pico endotérmico no DSC, que é atribuído à água estrutural no composto [27].



Figura 13. Gráfico da análise termogravimétrica e do calorímetro diferencial de varredura da nanoferrita de cobalto

4.1.2 Difração de raios X

A análise de difração de raios X foi utilizada a fim de identificar a fase e a estrutura da nanoferrita de cobalto. Analisando o padrão do DRX da nanoferrita de cobalto, observou a presença dos planos 111, 220, 311, 400, 511 e 440 os quais correspondem o da ferrita de cobalto encontrado no JCPDS Card No 22-1086 e são independentes do método da síntese, como são observados na figura abaixo [47]. Com isso pode inferir que as nanoferritas de cobalto pertencem ao grupo espacial Fd-3m, apresentando uma estrutura cristalina de espinélio [20-21].

Através dos espectros de raios X e do refinamento de Rietveld pode-se observar uma concordância com os picos experimental e o espectro teórico. O tamanho do cristalito extraído do refinamento de Rietveld, é de 5 nm, indicando a formação de partículas na escala nanométrica, indicando que a sacarose pode alterar a cinética do crescimento das partículas, como Souza et al mostrou em seu trabalho, em que utilizou a sacarose com agente complexante a fim de formar nanopartículas de óxido de níquel e observou através da microscopia óptica, a formação de uma estrutura macroscópica porosa regular em forma de anel. No trabalho de Lima e colaboradores sobre a influência de uma agente quelante na formação de nanopartículas, a sacarose além de alterar a cinética do crescimento das partículas, ela pode influenciar na coalescência entre as partículas [27, 48-50].



Figura 14. Difratograma de raio x da nanoferrita de cobalto

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Através da análise de microscopia de transmissão (TEM) conseguiu observar o tamanho médio das partículas. Nas figuras abaixo, é possível observar a distribuição e o tamanho de aproximadamente 25 nm. Segundo El-Okr et al, a diferença estimada do tamanho das partículas entre o DRX e TEM é devido à tensão exercida da superfície nano que pode resultar em um alargamento do pico no difratrograma, e ressalta a relação do tamanho das partículas com a tensão superficial e a temperatura de calcinação, ele afirma que essas tensões superficiais apresentam relação oposta a temperatura de calcinação, ou seja, quanto menor a tensão maior será a temperatura de calcinação, esse comportamento sugere que o tamanho das partículas podem ser controladas tanto pela reação como pela temperatura de calcinação [48].



Figura 15. Distribuição da nanoferrita de cobalto obtido pelo TEM

4.1.4 Espectroscopia da região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A análise da espectroscopia da região infravermelho na amostra de nanoferrita de cobalto pode ser observada na figura 16. Na região de 3200-3500 cm⁻¹ observa uma banda larga de absorção a qual indica o estiramento do grupo hidroxila (⁻OH) sugerindo a presença de água residual da síntese. A confirmação desta água é dada

pela presença da deformação do grupo H-O-H indicada pela banda em torno de 2885 cm⁻¹. A banda em 1339 cm⁻¹ é a do estiramento do grupo nitrato NO₃⁻, referente ao ânion dos sais metálicos utilizados que não foram removidos por completo. Por fim as bandas na região 650-550 cm⁻¹ estão relacionadas às interações metal-oxigênio correspondente a estiramentos dos sítios tetraédrico e octaédrico da estrutura cristalina [21,51].



Figura 16. Espectro de Infravermelho da nanoferrita de cobalto

4.1.5 Espectroscopia Mossbauer

Um espectro em 298 K mostrou apenas um dupleto, quando a temperatura de medição foi reduzida para 13 K, seis picos podem ser observados na figura 17 com o pico 1 ligeiramente mais intenso e mais fino do que o pico 6.

Para o ajuste do espectro a 13 K foi utilizada a metodologia proposta por Ferreira et al. Para a ferrita de cobalto, $CoFe_2O_4$ observou cinco sítios Fe^{3+} : um sítio para os íons Fe^{3+} localizados em sítios tetraédricos (A) de um espinélio (interações em azul), e quatro sítios para os íons Fe^{3+} localizados em sítios octaédricos (B), com 6 (local B1), 5 (local B2), 4 (local B3) e (3 + 2 + 1) (local B4) íons Co^{2+} como vizinhos mais próximos (as interações em vermelho) [52].

É descartado que se trate de FeCo2O4, porque os campos hiperfinos de vários

sitios deste composto são mais elevados do que os obtidos neste sólido. O ajuste se mantiveram constantes dos valores de deslocamento isomérico e quadrupolar sobre os mesmos valores encontrados por Ferreira et al. Além disso, no centro do espectro, um pequeno dupleto é encontrado e sendo correspondente a uma porcentagem pequena $(2 \pm 1\%)$ de impureza paramagnética existente no papel de Al que é usado para eliminar qualquer gradientes de temperatura na amostra em 13 K.

A partir da relação entre as localizações de íons Fe³⁺ que se encontra em locais A e B, após normalização para eliminar a presença da impureza paramagnética um valor de $\lambda = 0,12$ é obtido. Sendo que um espinélio normal tem um valor de $\lambda = 0$ e um espinelio invertido $\lambda = 1$, isto aproxima de uma estrutura de espinélio normal, a qual demonstra uma divergência da teoria com os resultados, pois na literatura [28] afirmase que as ferritas de cobalto são do tipo espinélio invertida. Porém, estes valores são afetados por erros significativos e que existe uma forte sobreposição entre os cinco sextupletes devido ao tamanho nanométrico das partículas.

A 298 K só foi utilizado um dupleto para o ajuste que é típico de íons Fe³⁺, sem realizar uma distinção entre sitios A e B. Considerando que a temperatura Curie de CoFe₂O₄ é de 517 ° C o colapso do sextupleto é registrado a 13 K quando a temperatura aumenta a 298 K é uma claro indício que o presente sólido mostra um relaxamento superparamagnético. Este comportamento é típico de partículas nanométricas.

Tabela T. Parametros iviosspauer hipertinos a 13 K					
Sitios de	Parâmetros	13K	Sitios de	Parametros	13K
CoFe ₂ O ₄			CoFe ₂ O ₄		
	H (T)	49,0 (*)		H (T)	47,6 ± 0.3
Sítio A	δ (mm/s)	0,22 (*)	Sítio B3	δ (mm/s)	0,406 (*)
	2ε (mm/s)	0 (*)		2ε (mm/s)	-0,18 (*)
	%	10 ± 1		%	26 ± 3
	H (T)	51,8 ± 0,3		H (T)	$43,4 \pm 0.5$
Sítio B1	δ (mm/s)	0,406 (*)	Sítio B4	δ (mm/s)	0,406 (*)
	2ε (mm/s)	0,02 (*)		2ε (mm/s)	0,04 (*)
	%	20 ± 4		%	12 ± 2
	H (T)	$49,4 \pm 0,3$	Impureza	Δ (mm/s)	0,31 (*)
Sítio B2	δ (mm/s)	0,406 (*)	paramagnética	δ (mm/s)	0,30 (*)
	2ε (mm/s)	0,02 (*)	de Fe ³⁺	%	2 ± 1
	%	30 ± 4			

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer hiperfinos a 13 K

δ: deslocamento isomérico (todos os deslocamentos isoméricos estão referindo-se a α -Fe a 298 K);

Δ: desdobramento quadropolar;

H: campo hiperfino magnético expressado em Teslas; (*): parâmetro que se manteve fixo durante o ajuste.

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer hiperfinos a 298 K					
CoFe ₂ O ₄	Parâmetros	298K			
Soma de Fe ³⁺ em sítios	Δ (mm/s)	$0,69 \pm 0,01$			
tetraédricos e	δ (mm/s)	$0,34 \pm 0,01$			
octaédricos	%	100			



Figura 17. Espectro Mossbauer em 13 e 298 K

4.1.6 Curva de Magnetização

A isoterma de magnetização que pode ser observada na Figura 18, apresentou um formato em "S" e juntamente com a falta de coercitividade observada, pode-se inferir que as partículas são de tamanho na escala manométrica cerca de 4,0 nm, pois a magnetização é inferior que a magnetização da ferrita na forma massiva, aproximadamente 80 emu/g. Observou-se também que as nanoferritas apresentam um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, afirmando os resultados encontrados no espectro Mossbauer [53-54].



Figura 18. Curva de magnetização da nanoferrita de cobalto

4.1.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Com a determinação do ponto de carga zero foi possível entender o mecanismo de adsorção do cádmio na superfície da ferrita em meio aquoso. Na figura 19, é possível observar que quando o meio aquoso se encontra em pH entre 5,0 a 5,5 há uma distribuição igualitária de cargas negativas e positivas resultando em uma superfície neutra sendo considerado esse o pH_{PCZ}, com isso pode-se inferir que quando a nanoferrita de cobalto estiver em um meio abaixo do pH_{PCZ} a sua superfície ficará mais positiva favorecendo a adsorção de ânions. E quando as nanoferritas estiverem em meio acima do seu pH_{PCZ}, os cátions serão mais favorecidos pois, a superfície estará carregada negativamente e a superfície será balanceada. Este

processo acontece devido as forças eletrostáticas existentes na superfície do nanomaterial e na solução [45-55].



Figura 19. Gráfico da análise do ponto de carga zero da nanoferrita de cobalto

Os nanomateriais magnéticos em meio aquoso são denominados como fluidos magnéticos, apresentando uma potente resposta ao campo magnético o que diferencia dos demais fluidos. Tem como principal propriedade a estabilidade coloidal. Os fluidos do tipo de duas camadas elétricas é o que controla as propriedades estáticas e dinâmicas, com isso a dependências das cargas superfícies com o pH assumem como um sistema ácido/base diprótico ou o modelo Two-pKa, o que deixará a estabilidade das nanoferritas dependentes do pH [56-57].



Figura 20. Ilustração da dispersão das cargas em ferro fluidos

4.2 Procedimento de otimização do método proposto

O procedimento de otimização do método analítico proposto, foi realizado em duas etapas. Na primeira foi utilizado um planejamento fatorial fracionário de dois níveis (2⁵⁻¹) para avaliar quais variáveis afetariam de forma significativa a resposta analítica. As variáveis selecionadas foram, pH, tempo de agitação, tempo de extração, massa de nanoferrita e concentração do eluente. A significância das variáveis, suas interações e seus efeitos foram avaliados utilizando análise do gráfico de Pareto. A variável natureza do eluente foi selecionada através de experimentos em triplicata com metodologia univariada conforme figura 21.

Na segunda etapa as variáveis que afetam de forma significativa a resposta analítica foram otimizadas utilizando a matriz de Doehlert como metodologia de superfície de resposta.



Figura 21. Gráfico do Estudo de tipo de eluente

4.2.1 Planejamento fatorial fracionário 25-1

O planejamento fracionário de dois níveis foi utilizado para avaliar quais fatores que afetam de maneira significativa o sistema. Na tabela 3 é apresentado os fatores e níveis de cada variável estudada.

Símbolo	Variáveis	Nível superior	Ponto central	Nível inferior
		(+)	(0)	(-)
рН	рН	9,0	7,0	5,0
ТА	Tempo de agitação	8,0	5,0	2,0
TE	Tempo de extração	4,0	2,50	1,0
MN	Massa de nanoferrita	5,0	15,0	25,0
CE	Concentração do eluente	1,0	0,75	0,5

Tabela 3. Valores dos níveis das variáveis do planejamento 2⁵⁻¹

Devido ao número de variáveis, foi escolhido o planejamento fracionário. Uma vez que o planejamento completo com cinco variáveis resultaria em 32 experimentos, enquanto que o planejamento fracionário 2⁵⁻¹ apenas 16 experimentos, o que tornaria o desenvolvimento do planejamento menos laborioso e sem perda significativa de informações. Pois, mesmo com o aumento dos efeitos de interações das ordens mais elevadas devido à quantidade de variáveis, estes efeitos podem ser ignorados, pois seus valores são pequenos e destituídos de qualquer importância prática. E também, crescem as chances de que uma ou mais variáveis não afetarem significativamente a resposta, independentemente do tipo de efeito, principal ou de referência.

Foi utilizado absorvância como resposta experimental. A partir do planejamento fracionário 2⁵⁻¹, foi possível construir o gráfico de Pareto, representado na figura 22, pelo qual pode-se inferir que as variáveis pH, MN e CE afetaram de forma significativa o sistema, enquanto que o tempo de agitação e dessorção (TA, TD) não influenciaram de maneira significativa na resposta analítica do sistema.

	рН	ТА	TD	MN	CE	SA
1	-	-	-	-	+	0
2	+	-	-	-	-	0,019
3	-	+	-	-	-	0
4	+	+	-	-	+	0,017
5	+	-	+	-	-	0
6	+	-	+	-	+	0,020
7	+	+	+	-	+	0
8	+	+	+	-	-	0,039
9	-	-	-	+	-	0,004
10	+	-	-	+	+	0,035
11	-	+	-	+	+	0
12	+	+	-	+	-	0,033
13	-	-	+	+	+	0,003
14	+	-	+	+	-	0,042
15	-	+	+	+	-	0
16	+	+	+	+	+	0,048
17	0	0	0	0	0	0,031
18	0	0	0	0	0	0,026
19	0	0	0	0	0	0,041

Tabela 4. Planejamento Fracionário 25-1



Figura 22. Gráfico de Pareto

As variáveis significativas pH e MN obtiveram um efeito positivo para o sistema. O efeito positivo para a variável pH verificado no gráfico de Pareto, pode ser explicado pela distribuição de cargas na superfície do sólido em relação a presença e concentração dos íons H₃O⁺ e ⁻OH em solução (Figura 20). A partir da determinação do ponto de carga zero, pode-se inferir que a medida que o valor de pH aumenta, consequentemente a superfície do adsorvente fica carregado negativamente devido ao excesso dos íons hidroxilas do meio favorecendo então a extração do analito (Cd²⁺) em solução.

A quantidade de massa de nanoferrita também apresentou um efeito positivo, o qual contribuiu na adsorção do analito, pois materiais em escalas nanométricas apresentam alta dispersibilidade e área de superfície relativamente grande, com isso, o aumento da massa proporciona no aumento de superfície de adsorção.

A concentração do eluente apresentou efeito negativo, o que mostrou a facilidade de remover os íons de cádmio da superfície.

4.2.2 Matriz Doehlert

Com os resultados obtidos após a realização do planejamento fracionário, foi realizado um segundo planejamento, a fim de otimizar as variáveis que influenciaram na resposta analítica. As três variáveis significativas, pH, MN e CE foram otimizadas utilizando a matriz Doehlert como metodologia de superfície de resposta.

O planejamento Doehlert foi utilizado para três variáveis, que foram estudadas em diferentes níveis. O pH foi avaliado em sete níveis devido a maior influência na resposta analítica. A concentração do eluente em cinco e a massa do nanomaterial em três níveis. A tabela 5, apresenta os valores reais de cada nível das variáveis.

As superfícies de resposta geradas a partir do planejamento Doehlert podem ser observadas nas figuras 23 a 25. Estas superfícies de resposta podem ser representadas pelas equações 1, 2 e 3, as quais demostram as relações entre pH, MN, CE e o sinal analítico (SA).

	nH	CF	MN	SA
	P.,	ŰL		UA
1	8,5	0,8	15	0,022
2	8,5	0,8	15	0,018
3	8,5	0,8	15	0,021
4	8,5	1,2	15	0,016
5	10	1	15	0,04
6	9	1	25	0,036
7	8,5	0,4	15	0,02
8	7	0,6	15	0,022
9	8	0,6	5	0,025
10	7	1	15	0,03
11	8	1	5	0,027
12	10	0,6	15	0,033
13	9,5	0,8	5	0,021
14	9	0,6	25	0,017
15	7,5	0,8	25	0,026

Tabela 5- Valores Reais do Planejamento Doehlert e o sinal analítica

Através da resolução dos sistemas de equações gerados pelas derivadas parciais, conclui-se que as superfícies apresentaram ponto de sela, onde as melhores condições experimentais foram visualmente observadas nas superfícies estudas.



Figura 23. Superfície de Resposta pH x CE, tendo a MN fixada em 15,0 mg



Figura 24. Superfície de Resposta MN x CE, tendo a pH fixado em 7,0



Figura 25. Superfície de Resposta MN x pH, tendo a CE fixada em 0,80 mol L⁻¹

Após analisar as superfícies de resposta geradas por inspeção visual, devido ao número pequeno de variáveis [58], pode-se inferir que os valores para as melhores condições experimentais para as três variáveis estudas do sistema foram, pH 10,0 e MN de 25 mg e por fim, a concentração do eluente foi de 1,20 mol L⁻¹.

4.3 Desempenho analítico do método desenvolvido

Para garantir a eficiência do método analítico desenvolvido, torna-se necessário realizar a validação. Este processo consiste na avaliação de características analíticas, as quais podem comprovar a viabilidade do método proposto.

Para a validação do método utilizou-se as seguintes figuras de desempenho analítico: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação, seletividade e robustez.

4.3.1 Fator de pré-concentração

A razão dos coeficientes angulares das equações de reta gerada através das curvas direta e a curva após o procedimento de pré-concentração produziu o fator de enriquecimento (FE), que é um critério muito avaliado em sistemas de pré-concentração. Fazendo a razão dos coeficientes angulares de acordo com a equação 4, encontra-se o valor 31,5.

Equação 3

$$FE = b_2/b_1$$

A figura 26 e 27 abaixo apresentam a curva direta e pré-concentrada respectivamente.



Figura 26. Curva Analítica direta



Figura 27. Curva Analítica pré-concentrada

4.3.2 Limites de Detecção e Quantificação

Os resultados do LD e LQ do método proposto foi de 0,24 e 0,80 µg L⁻¹ respectivamente. Calculado através das seguintes equações abaixo.

Equação 4	Equação 5
LD= 3S _{br} / b	LQ= 10S _{br} /b

4.3.3 Precisão

O desvio padrão relativo (RSD) do método proposto foi calculado através dos resultados obtidos de dez medidas de duas concentrações distintas do analito, 5,0 e 20 µg L⁻¹. Os valores encontrados do RSD foram 5,64% e 3,30% respectivamente.

4.3.4 Exatidão

A tabela 6 apresenta o valor encontrado através do método proposto para o material de referência e o valor certificado de cádmio presente nele. Observando os

valores encontrados e aplicando o teste t, concluiu-se que não houve diferença significativa entre os valores.

proposto (mg kg ⁻¹) (mg kg ⁻¹)	')
Oyster Tissue 2,44 ± 0,08* 2,48 ± 0,0 NIST 1566b 2,44 ± 0,08* 2,48 ± 0,0)8*

Tabela 6. Análise do material de referência pelo método proposto

*Intervalo de Confiança

O teste de Adição e Recuperação apresentado na tabela 7, apresentou que o método proposto obteve valores de recuperação de 93,6 a 101,9% das concentrações adicionada de cádmio para amostras de ostras e para as amostras de água obteve valores de recuperação de 97 a 119,5%.

Analisando os resultados das amostras reais de água e ostra pode-se perceber que a concentração de cádmio encontrada foi de 4,6 e 7,8 mg kg⁻¹ para ostra e 2,75 a 4,8 µg L⁻¹ para as amostras de água. Segundo a OMS, Organização Mundial da Saúde, a concentração permitida de cádmio em a garrafa de água é de 3-5,0 µg L⁻¹, com isso a concentração de cádmio determinado nas amostras de água comercial está conforme a OMS [59]. A concentração permitida para peixe é de 0,005 mg kg⁻¹, o valor encontrado na amostra foi menor que o limite de detecção, porém a concentração permitida de cádmio em ostra é de 2,0 mg kg⁻¹, e o valor encontrado foi muito maior que o permitido [60].

Amostra	Cd adicionado	Cd encontrado	% Recuperação
	0	7,8	-
Ostra A	10	17,6	98,0
(mg kg⁻¹)	20	27,6	98,8
	0	4,6	-
Ostra B	10	14,8	101,9
(mg kg⁻¹)	20	23,3	93,6
	0	2,75	-
Água 1	10	13,3	105,5
(µg L-1)	20	22,84	100,5
	0	3,70	-
Água 2	10	15,22	115,2
(µg L⁻¹)	20	27,60	119,5
	0	4,80	-
Água 3	10	14,90	101
(µg L⁻¹)	20	24,20	97
	0	4,45	-
Água 4	10	16,02	115,7
(µg L-1)	20	24,66	101,05
Peixe (mg Kg ⁻¹)	0	<ld< th=""><th>-</th></ld<>	-

Tabela 7. Valores obtidos da Recuperação de Cd em amostras reais

4.3.5 Interferentes

O teste de interferentes foi realizado para investigar a seletividade do método proposto através da determinação de 10 µg L⁻¹ de cádmio juntamente com outros íons através da resposta analítica, e aceitando uma variação de 10%. Na tabela 8, observou que Ni²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e SO₄²⁻ não interferem para valores de concentração de até 1.500 µg L⁻¹, Cl⁻ ; H₂PO⁻ ; F⁻ não interferem para valores de até 10.000 µg L⁻¹, K¹⁺, HCO₃⁻ , NO₃⁻ e CO₃²⁻ não interferem para valores de concentração

de até 50.000 µg L⁻¹, e o Na¹⁺ não interfere em concentrações de até 150.000 µg L⁻¹. Apresenta quais íons e em quais concentrações não interferiram na determinação de cádmio.

Cátions	Concentração µg L ⁻¹	Ânions	Concentração µg L ⁻¹
Pb ²⁺ ;Zn ²⁺ ;Cu ²⁺ , Ni ²⁺ ; Mn ²⁺	1.500	HCO3 ⁻ ; NO3 ⁻ ; CO3 ²⁻	50.000
K ¹⁺ Na ¹⁺	50.000 150.000	CI ⁻ ; H2PO ⁻ ; F ⁻ SO4 ²⁻	10.000 1.500

Tabela 8. Concentração e íons utilizados no Teste de Interferentes

4.3.6 Robustez

O teste de robustez foi realizado variando-se \pm 10% das condições experimentais, pH, massa de nanoferrita e concentração do eluente, através de um planejamento fatorial 2³. A tabela 9 apresenta os as variáveis e os níveis.

Tabela 9. Variáveis e os valores utilizados na avaliação da robustez

Variávois	Nível superior	Ponto control (0)	Nível inferior	
variaveis	(+)	Ponto central (0)	(-)	
рН	11	10	9	
Massa do nanomaterial	0,0275 g	0,0250 g	0,0225 g	
Concentração do eluente	1,32 mol L ⁻¹	1,20 mol L ⁻¹	1,08 mol L ⁻¹	

A figura 28 apresenta o gráfico de Pareto, no qual é possível observar que as variáveis estudadas não foram significativas, ou seja, que o método proposto é robusto a uma variação de ± 10 nas condições experimentais.



Figura 28. Gráfico de Pareto do Teste de Robustez

4.4 Comparação entre métodos

A tabela 10, apresenta alguns estudos utilizando nanomateriais magnéticos como adsorventes para a extração em fase sólida na determinação de metais traço. Os materiais magnéticos apresentam várias possibilidades de uso, com isso são versáteis e eficientes para o desenvolvimento da metodologia.

Analito	Adsorvente	Modificação	Técnica	LD (µg L ⁻¹)	PF **	Amostra	Ref
Cd(II)	Fe ₃ O ₄	Agente surfactante Triton X-114	F AAS	0,15	25	Água e Óleo	61
Cd (II)	ODS/Fe ₃ O ₄	DDTC	ET AAS	0,003	19	Água	62
Cd (II)	SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	CPBr	ET AAS	2,3	-	Água (add)	38
Cd (II) ¹	MnFe ₂ O ₄	-	ICP-MS	0,7	9,8	Urina humana	37
Cd (II)	CoFe ₂ O ₄	-	F AAS	0,24	31	Peixe, água e ostras	Este trabalho

abela 10. Comparação entre métodos que utiliza	m materiais magnéticos como adsorventes
--	---

1. O analito foi complexado com pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC)

A síntese da nanoferrita de cobalto através do método de co-precipitação com adição de sacarose, possibilitou a formação de nanoferritas de cobalto com um tamanho médio de 5,0 nm e com propriedades magnéticas.

O método analítico desenvolvido é simples e robusto, permitindo a determinação de cádmio com um limite de detecção (LD) de 0,072 mg g⁻¹ e um limite de quantificação (LQ) de 0,24 mg g⁻¹. A precisão avaliada como desvio padrão relativo (RSD) foi de 3,33% para uma concentração de cádmio com 20 µg L⁻¹, a exatidão do método foi confirmada pela análise de material de referência certificado NIST 1566b Oyster Tissue, e apresentou um fator de pré-concentração foi de 31.

O método foi aplicado para na análise de amostras de ostra, peixe e água. Os valores encontrados variaram de 4,6 a 7,8 mg kg⁻¹ para ostra e 2,75 a 4,8 µg L⁻¹ para as amostras de água e a amostra de peixe obteve-se valor menor que o limite de detecção.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LEMOS, V.A; OLIVEIRA, L.A. Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid microextraction for the preconcentration and determination of cadmium content in mussel samples. Food Control, v. 50, p. 901-906, 2015.
- SCHMITZ, H.A.; MAHER, W.A.; TAYLOR, A.M.; KRIKOWA, F. Effects of cadmium accumulation from suspended sediments and phytoplankton on the Oyster Saccostrea glomerata. Aquatic Toxicology. v.160, p. 22-30, 2015.
- BEHBAHANI, M.; HASSANLOU, P.G.; AMINI, M.M.; OMIDI, F.; ESRAFILI, 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. v.187, p. 82-88, 2015.
- ZAZA, S.; BALOGH, K.; PALMERY, M.; PASTORELLI, A.A.; STACCHINI, P. Human exposure in Italy to lead, cadmium and mercury through fish and seafood product consumption from Eastern Central Atlantic Fishing Area. Journal of Food Composition and Analysis. v.40, p. 148-153, 2015.
- CHAHID, A.; HILALI, M.; BENLHACHIMI, A.; BOUZID, T. Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. Food Chemistry. v. 147, p. 357–360, 2014.
- SANTOS, L.F.P. Avaliação dos Teores de Cádmio e Chumbo em Pescado Proveniente de São Francisco do Conde, Bahia. 2011. 76f. Dissertação (Mestre em Alimentos) - Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

- ALIDOUST, D.; KAWAHIGASHI, M.; YOSHIZAWA, S.; HIROAKI, S.; WATANABE, M. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. Journal of Environmental Management. v. 150, p. 103-110, 2015.
- DU, Y.; LIAN, F.; ZHU, L. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. Environomental Pollution. v. 159, p. 1763-1768, 2011.
- ROSINI, F.; MATOS, W.O.; SANTOS, M.C.; NÓBREGA, J.A. Resolução Conama nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins? Revista Analytica. v. 22, p. 74-85, 2006.
- 10. BEZERRA, M.A.; Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama. 2003. 95f. Dissertação (Mestre em Ciências- Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.
- 11. REIS, B. F. Pré-concentração empregando extração fase líquida-fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrométrica. Química Nova. v. 19, p. 623-635, 1996.
- 12.N. YOSHIKUNI, T. BABA, N. TSUNODA, K. OGUMA. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximato complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. Talanta. v. 66, p. 40–44, 2005.
- N. CHIMPALEE, D. CHIMPALEE, P. KEAWPASERT, D. THORBURN BURN. Flow injection extraction spectrophotometric etermination of nickel using bis(acetylacetone)ethylenediimine. Analytica Chimica Acta. v. 408, p. 123– 127. 2000.

- 14. LEMOS, V. A.; DAVID, G. T.; SANTOS, L. N. Synthesis and Application of XAD-2/Me-BTAP Resin for On-Line Solid Phase Extraction and determination of Trace Metals in Biological Samples by FAAS. Journal Brazilian Chemical Society, v. 17, p. 697-704, 2006
- 15.XIE, F., LIN, X., WU, X., XIE, Z., Solid phase extraction of lead(II), copper(II), cadmium(II) and nickel(II) using gallic acid modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta. v.74, p. 836–843, 2008.
- L. SUN, C. Z. ZHANG, L. CHEN et al. Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction. Analytica Chimica Acta. v. 638,p. 162–168, 2009.
- 17.V.A. LEMOS, L.S.G. TEIXEIRA, M.A. BEZERRA, A.C.S. COSTA, J.T. CASTRO, L.A.M. CARDOSO, D.S. DE JESUS, E.S. SANTOS, P.X. BALIZA, L.N. SANTOS, New materials for solid-phase extraction of trace elements, Applied Spectroscopy. v. 43, p. 303–334, 2008.
- 18. DIAS, F.S.; BONSUCESSO, J.S.; ALVES, L.S.; FILHO, D.C.S.; COSTA, A.C.S.;DOS SANTOS, W.N.L. Development and optimization of analytical method for the determination of cadmium from mineral water samples by offline solid phase extraction system using sisal fiber loaded TAR by FAAS. Microchemical Journal. v. 106, p. 363–367, 2013.
- 19. KARIMI, M. A.; MANIJEH KAFI, M. Removal, preconcentration and determination of Ni(II) from different environmental samples using modified magnetite nanoparticles prior to flame atomic absorption spectrometry. Arabian Journal of Chemistry. v.8, p. 812–820, 2015.
- 20. ANDRADE, J. M.; Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assisitido por micro-ondas, precursores

poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica, Dissertação, Universidade Federal da Paraíba, 2012.

- **21.**LIMA, U. R., **Otimização da síntese de nanoferritas de NiZn dopada com cobre e cobalto**, Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- 22. COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M., Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. Cerâmica. v. 57, p. 352-355, 2011.
- **23.** SHOBANA, M. K.; SANKAR, S. Characterization of sol–gel-prepared nanoferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 321, p. 599-601, 2009.
- 24. AHMAD, I.; ABBAS, T.; ISLAM, M. U.; Maqsood, A., Study of cation distribution for Cu–Co nanoferrites synthesized by the sol–gel method. Ceramics International. v. 39, p. 6735-6741, 2013.
- 25. CARDOSO, L.H.G. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. 2011. 109f. Tese (Doutorado em Ciência) Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.
- 26. KUMAR, G.; RANI, R.; SHARMA, S.; BATOO, K. M.; SINGH, M. Electric and dielectric study of cobalt substituted Mg Mn nanoferrites synthesized by solution combustion technique. Ceramics International. v. 39, p. 4813-4818, 2013.
- 27. PEDRA, P.P.; FILHO, J.L.S.; LIMA, R.J.S.; SHARMA, S.K.; MOURA, K.O.; DUQUE, J.G.S.; MENESES, C.T. The Influence of Chelating Agent on the Structural and Magnetic Properties in CoFe₂O₄ Nanoparticles. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. v. 15, p. 1–5, 2016.
- 28.ATINKS, PETER; DUWARD, SHRIVER. Química Inorgânica. Tradução: Roberto de Barros Faria.-4.ed-Porto Alegre: Bookman, 2008.

- 29. ATINKS, PETER. Princípios de Química Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro.-5.ed-Porto Alegre: Bookman, 2012.
- 30.FABIAN, F. A. Síntese e Caracterização estrutural e magnética dos sistemas LaMT₀₃ (MT= Cr, Fe e Mn). 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2012.
- 31.GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS,A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. Analytica Chimica Acta. v. 789. p. 1– 16, 2013.
- 32. REDDY, H.K.; YUN, Y.S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? Coordination Chemistry Reviews. v. 315. p. 90-111, 2016.
- 33. SUSAN SADEGHI, S.; AZHDARI, H.; ARABI, H.; MOGHADDAM, A.Z. Surface modified magnetic Fe3O4 nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples. Journal of Hazardous Materials.
 v. 215–216, p. 208–216, 2008.
- 34.CHEN, L.; WANG, T.; TONG, J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples.
 Trends in Analytical Chemistry. v. 30, p. 1095-1108, 2011.
- 35. HUANG, C.; HU, B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γmercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B. v. 63, p. 437–444. 2008.
- **36.**BAGHERI, A.; TAGHIZADEH, M.; BEHBAHANI, M.; ASGHARINEZHAD, A.A.; SALARIAN, M.; DEHGHANI, A.; EBRAHIMZADEH, H.; AMINI, M. M. Synthesis

and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples. **Talanta**. v. 99, p. 132–139, 2012.

- 37.KARATAPANIS, E. A.; FIAMEGOS, Y.; STALIKAS, C.D. Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline. Talanta.
 v. 84, p. 834–839, 2011.
- 38.STEFANOVA, V.; GEORGIEVA, D.; KMETOV,V.; ROMAN, I.; CANALS, A. Unmodified manganese ferrite nanoparticles as a new sorbent for solid-phase extraction of trace metal–APDC complexes followed by inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. Journal Analytical Atomic Spectrometry v. 27, p. 1743- 1752, 2012.
- 39. ESCALEIRA, L. A. Extração e pré-concentração no ponto nuvem para a determinação de metais em água salinas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado. 2005. 101f. Dissertação (Mestre Geoquímica ambiental) Universidade Federal do Fluminense, Niterói, 2005.
- 40. CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas. Planejamento de Experimentos usando o Statistic. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- 41.NOVAES, C.G. Aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de métodos usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com chama visando a análise de amostras ambientais. 195f. 2011. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2011.
- **42.**FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; DA SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; DOS REIS, P.S.;

SOUZA, A.S.; DOS SANTOS, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**. v. 597, p.179–186, 2007.

- 43. FERREIRA, S.L.C.; DOS SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; B. NETO, B.B.; BOSQUE-SENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. Talanta. v. 63, p. 1061–1067, 2004.
- 44. Lagarec V e Rancourt D G 1998 Mössbauer espectral Dep software de análise.De Phys. University of Ottawa, Versão 1.0.
- 45. DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In. VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar Editora CESUMAR Maringá – Paraná – Brasil, 2013.
- 46. Anvisa, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. D.O.U. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 02 de junho de 2003.
- 47. HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z.J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalto ferrite (CoFe2O4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: Acomparison study of size, structural, and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 371, p. 43–48, 2014.
- 48.M.M. EI-Okr, M.M.; SALEM, M.A.; EL-OKR, R.M.; ASHOUSH, M.; TALAAT, H.M. Synthesis of cobalto ferrite nano-particles and their magnetic characterization. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 323, p. 920–926, 2011.
- **49.**SOUZA, E.A.; DUQUE, J.G.S.; KUBOTA, L.; MENESES, C.T. Synthesis and characterization of NiO and NiFe2O4 nanoparticles obtained by a sucrose-

based route. Journal of Physics and Chemistry of Solids. v.68, p 594–599, 2007.

- 50.LIMA, R.J.S.; MOURA, K.O.; PEDRA, P.P.; DUQUE, J.G.S.; MENESES, C.T. Influence oforganic precursor on th estructural and magnetic properties of Co3O4 nanoparticles. Physica B. v. 407, p. 3196–3198, 2012.
- PAN, W.; MA,Z.; LIU, J.; LIU, Q.; WANG, J. Effect of heating rate on morphology and structure of CoFe2O4 nanofibers. Materials Letters v. 65, p. 3269–3271, 2011.
- 52.T.A.S. FERREIRA, J.C. WAERENBORGH, M.H.R.M. MENDONCA, M.R. NUNES, F.M. COSTA. Solid State Sciences. v. 5, p.383-392, 2003.
- MANOVA, E.; TSONCHEVA, T.; ESTOURNES, CL.; PANEVA, D.; TENCHEV, K.; MITOV, I.; PETROV, L. Nanosized iron and iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. Applied Catalysis A: General. v. 300, p. 170–180, 2006.
- 54. CHEN, D.X.; SANCHEZ, A.; TABOADA, E.; ROIG, A.; SUN, N.; GU, H.C. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. Journal of applied physics. v. 105, p. 083924, 2009.
- 55.KHAN, M.A.; ALAM, M.M.; NAUSHAD, M; ALOTHMAN, Z. A.; KUMA, M.; AHAMAD, T. Sol–gel assisted synthesis of porous nano-crystalline CoFe2O4 composite and its application in the removal of brilliant blue R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. Chemical Engineering Journal. v. 279, p. 416–424, 2015.
- 56. FERREIRA, M.A.; Caracterização eletroquímica de coloides magnéticos visando aplicações nanotecnologicas e nanobiotecnológicas. 153f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de Brasília, Brasília 2008.

- 57.BACRI, J.C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 85, p. 27-32, 1990.
- 58. SIVERTSEN, E.; BJERKE, F.; ALMØY, T.; SEGTNAN, V.; NÆS, T. Multivariate optimization by visual inspection. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. v. 85, p. 110–118, 2007.
- 59. YADOLAH FAKHRI, Y.; JAFARZADEH, S.; MORADI,B.; ZANDSALIMI, Y.; LANGARIZADEH, G.; AMIRHAJELOO, R.L.; MIRZAEI, M. The Noncarcinogenic Risk of Cadmium in Bottled Water in Different Age Groups Humans: Bandar Abbas City, Iran. Mater Sociomed. v. 27, p. 52-55, 2015.
- 60. Diário Oficial da União. RESOLUÇÃO RDC No- 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013.
- 61. JALBANI, N.; SOYLAK, M. Ligandless surfactante mediated solid phase extraction combined with Fe3O4 nano-particle for the preconcentration and determination of cádmium and lead in water and soil samples followed by flame atomic absorption spectrometry: Multivariatestrategy. Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 102, p. 174–178, 2014.
- 62. GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, A.N. Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination. Talanta. v. 110, p. 229–235, 2013.