



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PAULA MANTOVANI DOS SANTOS

**PREPARO DE POLI(ALILTIOUREIA) IONICAMENTE IMPRESSA
COM AUXÍLIO DO LIGANTE 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA
DISPERSIVA DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
ALIMENTOS**

Londrina
2024

PAULA MANTOVANI DOS SANTOS

**PREPARO DE POLI(ALILTIOUREIA) IONICAMENTE IMPRESSA
COM AUXÍLIO DO LIGANTE 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA
DISPERSIVA DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
ALIMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador(a): Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Coorientador(a): Prof^o. Dr. Marcela Zanetti Corazza

Londrina

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

S237p Santos, Paula Mantovani dos.

Preparo de Poli(aliltioureia) Ionicamente Impressa com Auxílio do Ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) para Pré-concentração em Fase Sólida Magnética Dispersiva de Níquel em Amostras de Água e Alimentos / Paula Mantovani dos Santos. - Londrina, 2024.

131 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Coorientador: Marcela Zanetti Corazza.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

Inclui bibliografia.

1. pré-concentração de níquel - Tese. 2. ligante auxiliar PAN - Tese. 3. polímero ionicamente impresso - Tese. 4. adsorção seletiva - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Corazza, Marcela Zanetti. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

PAULA MANTOVANI DOS SANTOS

**PREPARO DE POLI(ALILTIOUREIA) IONICAMENTE IMPRESSA
COM AUXÍLIO DO LIGANTE 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA
DISPERSIVA DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
ALIMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador(a): Prof. Dr. César Ricardo
Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Gilberto Abate
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro
Universidade Federal de Pelotas - UFPEL

Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 23 de fevereiro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me sustentar e amparar até aqui.

Agradeço ao meu orientador Prof^o César Ricardo Teixeira Tarley por toda orientação durante esses 4 anos de doutorado, por toda disponibilidade e paciência e principalmente pela parceria desenvolvida que resultou em trabalhos que contribuíram muito para a minha formação profissional. Agradeço por ir além do papel de orientador, construindo sempre uma atmosfera de aprendizado colaborativo e encorajando o pensamento crítico. O professor César é um modelo de dedicação, trabalho árduo e profissionalismo, modelo este na qual levarei para a vida. Meus sinceros agradecimentos!

Agradeço à Prof^a Marcela Zanetti Corazza, minha coorientadora na qual desenvolvo uma parceria a 6 anos e que foi um dos meus amparos profissional e emocional durante todos esses anos.

Agradeço à Universidade Estadual de Londrina e ao programa de Pós-graduação em Química da UEL pela oportunidade e por toda infra-estrutura fornecida para o desenvolvimento de todo o trabalho.

Ao Laboratório de Análise por Raios X (LARX) e Laboratório de Espectroscopia (ESPEC), pelas análises realizadas.

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe Viviane e meu irmão Felipe por estarem ao meu lado, me apoiando e incentivando sempre, além de proporcionar toda estrutura necessária para que eu chegasse até aqui. Agradeço também ao meu Pai Paulo e meus irmãos Paulo César e Jhenifer, por todo apoio e pelas palavras de incentivo e carinho.

Agradeço ao meu namorado Hamilton Vinícius por todo apoio, por me encorajar e acreditar em mim mesmo quando eu não acreditava, e principalmente por ter sido meu maior alicerce e encorajador nesta reta final.

Agradeço à minha amiga Carol Teixeira por ter segurado na minha mão nos momentos em que mais precisei, por ter sido o meu ombro amigo, meu pilar e minha força em muitos momentos desafiadores, tanto dentro quanto fora do ambiente profissional.

Agradeço as minhas amigas Nathalia, Daiane, Jhessica e Bruna, que foram meu desafogo fora do ambiente profissional, foram minha companhia, minha força

e meus pilares em Londrina, sempre com palavras encorajadoras que fizeram muita diferença em momentos tão difíceis e desafiadores.

Agradeço aos amigos do LADEMA, LAEEM e GMPC por toda contribuição, companheirismo e ajuda mútua durante a execução deste trabalho.

“Nothing contributes so much to tranquilize the mind as a steady purpose - a point on which the soul may fix its intellectual eye.”

- Mary Shelley

SANTOS, Paula Mantovani dos. **Preparo de Poli(aliltiourea) Ionicamente Impressa com Auxílio do Ligante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) para Pré-concentração em Fase Sólida Magnética Dispersiva de Níquel em Amostras de Água e Alimentos**. 2024. 131 fls. Tese. Doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

Um novo polímero ionicamente impresso sintetizado na presença de um ligante quelante (1-(2-piridilazo)-2-naftol) e carregado na superfície de nanopartículas magnéticas silanizadas (MIIP-PAN) foi projetado visando sua aplicação na pré-concentração de Ni^{2+} por extração em fase sólida magnética dispersiva (*DMSPE, do inglês, dispersive magnetic solid phase extraction*) e sua detecção por FAAS. Todos os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TGA) e magnetometria de amostras vibratórias (VSM). Para verificar a seletividade do MIIP-PAN e a influência do PAN na extração de íons Ni^{2+} , também foram sintetizados polímeros sem impressão química (MNIP-PAN) e sem a presença do ligante PAN (MIIP). Os coeficientes de seletividade (k') para $\text{Ni}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ foram 6,88; 15,81; 2,06; 3,31 e 3,57, respectivamente, quando comparados ao MNIP-PAN, e 8,22; 8,31; 2,96; 2,18 e 2,93, respectivamente, quando comparado ao MIIP, indicando que o MIIP-PAN apresentou um bom desempenho seletivo na pré-concentração de Ni^{2+} . Sob condições otimizadas derivadas de um planejamento fatorial 2^4 , uma alíquota de 45 mL da amostra foi pré-concentrada em 50 mg de nanocompósito durante 4 min usando agitação em vortex. Os íons de Ni^{2+} adsorvidos no MIIP-PAN foram eluídos com HCl (2 mol L^{-1} com 1% de tiourea) por 4 min. O método proposto forneceu um fator de pré-concentração de 76,70 vezes, proporcionando limites de detecção (LOD) de 0,25, e uma faixa linear entre 0,88 e $100,00 \mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão do método foi investigada através da aplicação do método em dois materiais certificados de referência (SRM – 1573a e BCR – 191) e boas recuperações (104 e 107%) com baixos valores de RSDs foram alcançadas. Finalmente, o método otimizado foi aplicado com sucesso para a determinação de Ni^{2+} em diferentes marcas de água mineral, três tipos de chás e amostras de chocolate em pó com diferentes teores de cacau.

Palavras-chave: DMSPE de níquel; ligante auxiliar PAN; polímero ionicamente impresso; adsorção seletiva; FAAS.

SANTOS, Paula Mantovani dos. **Preparation of Ionically Imprinted Poly(allylthiourea) with the Aid of the Ligand 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for Pre-concentration in Nickel Dispersive Magnetic Solid Phase in Water and Food Samples.** 2024. 131 pgs. Thesis. PhD in Chemistry from the State University of Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

A new ionically imprinted polymer, synthesized in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as auxiliary chelating ligand and loaded on the surface of silanized magnetic nanoparticles (MIIP-PAN), was designed aiming at its application in the preconcentration of Ni²⁺ by extraction in dispersive magnetic solid phase extraction (DMSPE) and FAAS detection. All synthesized nanocomposites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Textural Analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Vibrating Sample Magnetometry (VSM). To verify the selectivity of MIIP-PAN and the influence of PAN on the extraction of nickel ions, polymers without chemical imprinting (MNIP-PAN) and without the presence of the PAN ligand (MIIP) were also synthesized. The selectivity coefficients (*k'*) for Ni²⁺/Ca²⁺, Ni²⁺/Cd²⁺, Ni²⁺/Cu²⁺, Ni²⁺/Mg²⁺, and Ni²⁺/Zn²⁺ were 6.88; 15.81; 2.06; 3.31 and 3.57, respectively, when compared to MNIP-PAN, and 8.22; 8.31; 2.96; 2.18 and 2.93, respectively, when compared to MIIP, indicating that MIIP-PAN presented a good selective performance in nickel preconcentration. Under optimized conditions derived from a 2⁴ factorial design, a 45 mL aliquot of the sample was preconcentrated in 50 mg of nanocomposite for 4 min by vortex. Nickel ions adsorbed on MIIP-PAN were eluted with HCl (2 mol L⁻¹ with 1% thiourea) for 4 min. The proposed method provided a preconcentration factor of 76.70 times, obtaining detection limits (LD) of 0.25, and a linear range between 0.88 and 100.00 µg L⁻¹. The accuracy of the method was investigated by applying the method on two certified reference materials (SRM – 1573a and BCR – 191) and good recoveries (104 and 107%) with low RSDs were achieved. Finally, the optimized method was successfully applied to the determination of nickel in different brands of mineral water, three types of teas and samples of chocolate powder with different cocoa contents.

Keywords: nickel DMSPE; PAN auxiliary ligand; ionically imprinted polymer; selective adsorption; FAAS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Procedimento para realização da DLLME. Fonte: adaptado da ref. [71]	29
Figura 2. Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos. Fonte: adaptado da ref. [77]	31
Figura 3. Esquema representativo da Extração em Fase Sólida. Fonte: adaptado da ref. [81]	33
Figura 4. Representação esquemática das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE). Fonte: Autoria Própria.	36
Figura 5. Produção científica registrada por ano para a palavra-chave: ion imprinted polymer. Fonte: Web of Science em 20/11/2023.	39
Figura 6. Representação esquemática do processo de síntese de um polímero ionicamente impresso. Fonte: adaptado das referências [94–96].	41
Figura 7. Esquema representativo da síntese de Fe ₃ O ₄ . Fonte: Autoria Própria.	58
Figura 8. Esquema representativo da silanização do Fe ₃ O ₄ . Fonte: Autoria Própria.	58
Figura 9. Esquema representativo do MIIP-PAN. Fonte: Autoria Própria.	59
Figura 10. Espectros de FTIR do Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ e Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS.	68
Figura 11. Espectro de FTIR dos nanocompósitos: MIIP-PAN-Ni ²⁺ , MIIP-PAN, MIIP-Ni ²⁺ , MIIP e MNIP-PAN.	70
Figura 12. Digratogramas de Raios-X dos materiais: Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ - SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ - SiO ₂ MPS, MIIP-PAN, MIIP, and MNIP-PAN.	71
Figura 13. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais.	73
Figura 14. Curvas termogravimétricas (esquerda) e derivadas (direita) dos materiais: Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS, MIIP-PAN-Ni ²⁺ , MIIP-PAN, MIIP-Ni ²⁺ , MIIP e MNIP-PAN	75
Figura 15. Curvas de magnetização do Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS, MIIP-PAN-Ni ²⁺ e MIIP-PAN.	77
Figura 16. Comparação da adsorção de Ni ²⁺ nos materiais. (Condições – massa de adsorvente: 30 mg; volume de solução e eluente: 30 e 2 mL; pH = 10,0; tempo de pré-concentração e eluição: 4 min)	78

Figura 17. Efeito do pH na adsorção de íons Ni ²⁺ no nanocompósito MIIP-PAN.	79
Figura 18. Efeito da adsorção sem solução tampão (pH ajustado com NaOH e HNO ₃) e efeito da concentração da solução tampão na adsorção de íons Ni ²⁺ no nanocompósito MIIP-PAN.	80
Figura 19. Efeito do tempo na adsorção de íons Ni ²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni ²⁺ na concentração de 3,0 mg L ⁻¹ .	81
Figura 20. Modelos Cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula aplicados aos dados cinéticos para o MIIP-PAN.	82
Figura 21. Capacidade máxima adsorptiva de íons Ni ²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni ²⁺ e tempo de agitação de 50 minutos.	84
Figura 22. Modelos lineares de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados de isotermas para o MIIP-PAN.	85
Figura 23. Modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados de isotermas para o MIIP-PAN.	85
Figura 24. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores estudados na pré-concentração de íons Ni ²⁺ em função da absorbância.	89
Figura 25. Curvas analíticas obtidas com e sem etapa de DMSPE usando o MIIP-PAN como adsorvente e determinado por FAAS sob condições otimizadas.	91
Figura 26. Curvas analíticas obtidas com etapa de DMSPE usando o MIIP-PAN, MNIP-PAN, MIIP e Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS como adsorventes e determinação por FAAS sob condições otimizadas.	92
Figura 27. Ciclos de adsorção-dessorção para estudo de reuso do MIIP-PAN.	95

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Parâmetros texturais obtidos para o Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂MPS, MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN, MIIP-Ni²⁺, MIIP e MNIP-PAN.....72
- Tabela 2.** Parâmetros cinéticos preditos pelos modelos de adsorção de íons Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ na concentração de 3,0 mg L⁻¹. 81
- Tabela 3.** Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ e tempo de agitação de 50 minutos.....86
- Tabela 4.** Valores do coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e coeficiente de seletividade relativo (k') dos polímeros impressos e o polímero controle não-impresso para o íon Ni²⁺ e os cátions competitivos (M²⁺) em concentração de 3,0 mg L⁻¹.....87
- Tabela 5.** Parâmetros ótimos dos fatores que influenciam na DMSPE.....90
- Tabela 6.** Influência de possíveis íons interferentes na pré-concentração de Ni²⁺, empregando soluções binárias e DMSPE, sob condições otimizadas.96
- Tabela 7.** Concentração de Níquel encontrada em diferentes amostras de água.97
- Tabela 8.** Concentração de Ni²⁺ determinado em diferentes amostras de chá por digestão em micro-ondas e infusão.....98
- Tabela 9.** Aplicação do método proposto para a determinação de Ni²⁺ em amostras de chocolate em pó por digestão em micro-ondas.....99
- Tabela 10.** Aplicação do método proposto para a determinação de Ni²⁺ em material de referência certificado. Os dados correspondem à média de n = 3.100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Polímeros ionicamente impressos magnéticos para adsorção de íons metálicos encontrados na literatura.....	51
Quadro 2. Descrição geral dos polímeros sintetizados neste estudo.	59
Quadro 3. Parâmetros e níveis estudados pelo planejamento fatorial 2^4	61
Quadro 4. Proporções avaliadas para cada íon estudado como potencial interferente.	65
Quadro 5. Comparação do método proposto com estudos de IIPs magnéticos para determinação seletiva de íons Ni^{2+} e determinação por FAAS.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-VP	Monômero 4-vinilpiridina
Abs	Absorbância
ACN	Acetonitrila
AIBN	2,2'-azobis-iso-butironitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATU	Alitiourea
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil
CPE	Extração por Ponto Nuvem (<i>do inglês, Cloud Point Extraction</i>)
DMSPE	Extração em Fase Sólida Magnética Dispersiva (<i>do inglês, Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction</i>)
DTG	Curva termogravimétrica derivada
EGDMA	Dimetacrilato de Etilenoglicol
EPC	Eficiência de Pré-concentração
Eq.	Equação
FA	Frequência Analítica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (<i>do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FPC	Fator de Pré-concentração
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GFAAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (<i>do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
IC	Índice de Consumo
ICP MS	Espectrometria de Massas com fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (<i>do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)

ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (<i>do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
IIP	Polímero Ionicamente Impresso (<i>do inglês, Ion Imprinted Polymer</i>)
IIP-RAM	Polímero Ionicamente Impresso contendo Acesso Restrito (<i>do inglês, Ion Imprinted Polymer – Restricted Access Media or Material</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
k	Coefficiente de seletividade
k'	Coefficiente de seletividade relativa
Kd	Coefficiente de distribuição
Kps	Constante de produto de solubilidade
LOD	Limite de Detecção (<i>do inglês, limit of detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>do inglês, limit of quantification</i>)
MAA	Ácido Metacrílico
MIIP	Polímeros Molecularmente Impressos Magnéticos (<i>do inglês, Magnetic Molecularly Imprinted Polymers</i>)
MIP	Polímeros Molecularmente Impressos (<i>do inglês, Molecularly Imprinted Polymers</i>)
MNIP	Polímeros Não-Impressos Magnéticos (<i>do inglês, Magnetic Non-Imprinted Polymers</i>)
MSPE	Extração em Fase Solida Magnética (<i>do inglês, Magnetic Solid Phase Extraction</i>)
n	número de repetições experimentais
NIP	Polímero Não Impresso (<i>do inglês, Non-imprinted Polymer</i>)
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
pH	Potencial Hidrogeniônico
RAM	Meios ou Materiais de Acesso Restrito
RSD	Desvio Padrão Relativo (<i>do inglês, Relative Standard Deviation</i>)
SD	Desvio Padrão (<i>do inglês, Standard Deviation</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>do inglês, Scanning Electron Microscopy</i>)

SPE	Extração em Fase Solida (<i>do inglês, Solid Phase Extraction</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>do inglês, Transmission Electronic Microscopy</i>)
TEOS	Tetraetoxiortosilicato
TG	Curva termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
VSM	Magnetometria de Amostras Vibrantes

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	24
2.1.	ASPECTOS GERAIS SOBRE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	24
2.2.	O NÍQUEL E A SUA DETERMINAÇÃO EM ALIMENTOS	24
2.2.1.	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS	28
2.3.	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE)	34
2.3.1.	HISTÓRIA E APLICAÇÕES DA MSPE	34
2.3.2.	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (MNPs).....	36
2.4.	POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS (IIPs).....	38
2.4.1.	HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS IIPs	38
2.4.2.	ESTRATÉGIA PARA SÍNTESE DE IIP	46
2.5.	POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS MAGNÉTICOS (MIIPs).....	49
3.	OBJETIVO GERAL.....	53
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1.	REAGENTES E SOLUÇÕES	55
4.2.	INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	55
4.3.	SÍNTESE DO POLÍMERO MAGNÉTICO IMPRESSO POR ÍONS Ni ²⁺ (MIIP-PAN).....	57
4.3.1.	SÍNTESE DO Fe ₃ O ₄	57
4.3.2.	SÍNTESE DO Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS	58
4.3.3.	SÍNTESE DO MIIP-PAN.....	58
4.4.	PROCEDIMENTO DE DMSPE E DETERMINAÇÃO POR FAAS	60
4.5.	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA DMSPE	60
4.5.1.	EFEITO DO PH	60
4.5.2.	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴	60
4.5.3.	ESTUDO UNIVARIADO DA MASSA DE ADSORVENTE	61
4.5.4.	ESTUDOS UNIVARIADOS DOS VOLUMES DE AMOSTRA E ELUIÇÃO	61
4.6.	ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	62
4.7.	ESTUDO DE SELETIVIDADE	62
4.8.	PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO PROPOSTO E REUSO DO MIIP-PAN	63
4.9.	ESTUDOS DE INTERFERENTES	64
4.10.	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	68
5.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	68
5.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	70
5.1.3.	DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	72

5.1.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	73
5.1.5.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	73
5.1.6.	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	75
5.2.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	77
5.2.1.	COMPARAÇÃO DOS MATERIAIS E EFEITO DO PAN NA ADSORÇÃO DE Ni ²⁺	77
5.2.2.	EFEITO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO SOBRE A DMSPE USANDO MIIP-PAN COMO ADSORVENTE.....	78
5.3.	ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMA DE ADSORÇÃO	80
5.4.	ESTUDO DE SELETIVIDADE.....	87
5.5.	OTIMIZAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM NA MSPE	88
5.6.	PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO PROPOSTO.....	90
5.7.	REUTILIZAÇÃO DO MIIP-PAN	95
5.8.	ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES	95
5.9.	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS	96
6.	CONCLUSÕES	101
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	ANEXO - Artigo Científico.....	121
	SYNTHESIS OF IONICALLY IMPRINTED POLY(ALYLTHIOUREA) IN THE PRESENCE OF 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL (PAN) FOR PRECONCENTRATION IN MAGNETIC DISPERSIVE SOLID PHASE OF NICKEL IONS IN WATER AND FOOD SAMPLES	121

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente por íons metálicos afeta diretamente a saúde humana e, em elevadas concentrações, causam problemas cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Tais elementos reagem com macromoléculas e com ligantes presentes nas membranas celulares, sendo quimicamente reativos, provocando efeito de bioacumulação e sendo dificilmente eliminados do organismo [1].

O níquel, é o elemento químico de símbolo Ni, sendo 28º elemento da tabela periódica e o 24º metal em abundância na crosta terrestre. Caracteriza-se pela cor prateada, brilhante, muito dúctil e maleável, sendo amplamente utilizado na indústria devido às várias propriedades que possui, como baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e oxidação, dureza em temperaturas elevadas e capacidade de magnetização. A exposição ao níquel pode ocorrer por inalação e ingestão [2–6]. De acordo com a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 16 de maio de 2011, a concentração máxima de níquel permitida na água potável é de 0,07 mg L⁻¹. Assim, o monitoramento do níquel em amostras de água e de alimentos é de primordial importância.

Atualmente, as técnicas espectrométricas vêm sendo amplamente utilizadas para a detecção e a quantificação de Ni. Dentre elas, a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (*ICP OES, do inglês, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) [7,8], a espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (*ICP MS, do inglês, inductively coupled plasma mass spectrometry*) [9,10], a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*GFAAS, do inglês, grafite furnace atomic absorption spectrometry*) [11,12] e a espectrometria de absorção atômica com chama (*FAAS, do inglês, flame atomic absorption spectrometry*) [13–15]. Embora as técnicas de ICP OES, ICP MS e GFAAS sejam altamente sensíveis e recomendadas para a determinação direta de íons Ni²⁺, essas técnicas possuem alto custo de aquisição e de manutenção e, em geral, não estão disponíveis na maioria dos laboratórios de pesquisas. Assim, a técnica FAAS torna-se mais atrativa para este propósito.

No entanto, a determinação direta de Ni²⁺ pelo FAAS é limitada, não apenas pela baixa concentração do Ni²⁺ ($\leq \mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras, mas também devido ao possível efeito de matriz da amostra. Desse modo, aliados às técnicas instrumentais, procedimentos de pré-tratamento baseados em digestão ácida assistida por micro-ondas, e os métodos de pré-concentração são comumente empregados com sucesso visando o aumento da detectabilidade e da sensibilidade do FAAS, fornecendo assim baixos limites de detecção para os métodos desenvolvidos [16].

Os métodos de pré-concentração mais utilizados na determinação de Ni²⁺ por FAAS em amostras de água e de alimentos são a extração líquido-líquido (*LLE, do inglês, liquid liquid extraction*) [17–19], extração em ponto nuvem (*CPE, do inglês, cloud point extraction*) [20–22] e extração em fase sólida (*SPE, do inglês, solid phase extraction*) [5,6,23]. No entanto, a SPE é a mais popular devido às suas vantagens, incluindo a simples operação, baixo consumo de solvente, fácil combinação com diferentes técnicas de detecção, além da ampla gama de materiais que podem ser usados como fase sólida, comumente chamados de adsorventes.

Alguns adsorventes, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas [24,25], materiais à base de sílica [23,26], óxidos mistos [5], resina amberlite IRC-50 [27], óxido de grafeno polimerizado com p-aminofenol [28] e glicidilmetacrilato funcionalizada com óxido de grafeno [29], têm sido utilizados em procedimentos de SPE devido ao seu bom desempenho de adsorção, permitindo aumentar a sensibilidade na determinação de íons metálicos em amostras previamente submetidas à digestão ácida quando necessárias. No entanto, a principal desvantagem desses adsorventes é atribuída à falta de seletividade, tornando-os inadequados para aplicação como fase sólida em amostras de matrizes complexas, sendo necessária a busca por materiais adsorventes mais viáveis, a fim de melhorar as propriedades de adsorção [1,30–32].

Desse modo, os polímeros ionicamente impressos (*IIP, do inglês, ion-imprinted polymer*) têm atraído grande atenção como materiais adsorventes devido à sua capacidade de reconhecer íons de forma seletiva, boa capacidade de adsorção e alta estabilidade em uma ampla faixa de pH. A impressão de íons é resultado da criação de sítios de ligação personalizados com memória de tamanho e forma, que por sua vez são formados pela interação de monômeros funcionais e

molde (íon) na presença de reagente de reticulação. Os IIPs podem ser classificados como polímeros orgânicos e inorgânicos, os quais se diferem na estratégia de síntese, bem como nos monômeros empregados.

A seletividade dos IIPs depende principalmente da escolha correta do monômero funcional, e estudos relatam que a abordagem mais interessante para a síntese de IIPs de alta seletividade e livres de interferências é baseada no uso de ligantes quelantes não vinílicos aprisionados na rede polimérica. Tais ligantes funcionam como doadores de elétrons formando ligações coordenadas com os cátions, resultando em complexos metálicos. Assim, tanto o monômero funcional quanto o ligante quelante fornecem interações com o “metal alvo” (template), construindo sítios de reconhecimento com melhores ajustes nas cavidades seletivas, que são geradas com geometria de coordenação específica e tamanho do template [33–37]. Vários ligantes têm sido amplamente utilizados na síntese de IIPs para formar um complexo ligante-metal, como acetato-picolinamida [38], dimetilglioxima [39], diazoaminobenzeno [40], ditizona [41], morina [42], difenilcarbazona [43], 8-hidroxiquinolina [44], quitosana [45] e 1-(2-piridilazo)-2-naftol [46], para uma ampla variedade de metais.

Existem algumas tecnologias de sínteses de IIPs para Ni²⁺ reportadas na literatura, dentre elas, as mais utilizadas são: a síntese de “bulk” [47–49], a de polimerização por precipitação [2,44,50] e a polimerização por impressão em superfície [51]. A polimerização em “bulk” é a estratégia tradicionalmente empregada para a síntese de IIP em que os reagentes (íon metálico, monômero funcional, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são dissolvidos em um solvente apropriado dentro de um frasco selado na ausência de oxigênio. O polímero obtido apresenta consistência rígida e heterogênea, sendo necessário empregar, após a síntese, procedimentos de trituração e peneiramento antes do uso, a fim de uniformizar o tamanho das partículas. A polimerização por precipitação é semelhante à polimerização por “bulk”, se diferenciando pela maior quantidade de solvente (cerca de 5 vezes maior) e agitação constante durante a síntese, visando impedir a formação de uma massa polimérica. A precipitação ocorre quando a microesfera adquire maior densidade que a solução durante a reação, tornando-se insolúvel. Após a síntese, as microesferas são separadas por centrifugação e lavadas com mistura de solventes para remover o excesso de reagente de síntese. Por fim, a polimerização por impressão em superfície ocorre

na superfície de um sólido suporte que é ativada ou modificada quimicamente, para ancorar moléculas que possuem em sua estrutura o grupo vinílico para que ocorra a polimerização. Todos os reagentes são dissolvidos no solvente e misturados com o sólido suporte, e a reação de polimerização começa com o aumento da temperatura ou incidência de radiação UV em atmosfera de nitrogênio [33].

Kumar e colaboradores em 2019, propuseram um novo polímero impresso (Ni-IP) usando o método de polimerização por precipitação, onde a 4-vinil piridina e o ácido metacrílico são utilizados como monômeros funcionais. No material sintetizado, vários ligantes, monômeros funcionais e agentes reticulantes foram empregados em diferentes proporções no processo de polimerização, com o objetivo de obter um material com grande capacidade adsorptiva (125 mg g^{-1}). Baixos limites de detecção e quantificação ($0,85 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,83 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) foram alcançados com boa reprodutibilidade e estabilidade em meio aquoso [52]. He e colaboradores em 2018, desenvolveram um novo polímero de sílica gel impresso com íons Ni^{2+} através da técnica de impressão em superfície. O material adsorvente apresentou boa estabilidade química e térmica e a capacidade adsorptiva do polímero foi de $66,22 \text{ mg g}^{-1}$. O IIP apresentou boa reutilização evidenciada por seis ciclos de adsorção-dessorção, podendo ser considerado um material promissor para a separação seletiva de Ni^{2+} em amostras de água mineral [51].

Contudo, é observado que os métodos desenvolvidos usando os IIPs para extração/pré-concentração seletiva de Ni^{2+} utilizam a extração dispersiva em batelada, porém esses métodos fazem o uso de etapas de centrifugação e/ou filtração para separar o material da matriz aquosa, resultando em métodos de extração/pré-concentração trabalhosos e demorados [50,53]. Assim, uma forma de facilitar o método preparo de amostra é a combinação dos IIPs com nanopartículas magnéticas, dando origem aos nanocompósitos poliméricos ionicamente impressos magnéticos (*MIIPs, do inglês magnetic ion-imprinted polymers*). Nos MIIPs, primeiramente obtêm-se as partículas magnéticas. Logo após, elas são revestidas com sílica para obtenção do suporte magnético, conferindo maior estabilidade química e mecânica, auxiliando na interação com polímero. Por fim, o IIP é sintetizado sobre esse suporte magnético revestido, podendo ser facilmente separado da matriz amostral apenas com o uso de um campo magnético externo (ímãs), descartando assim o uso de colunas e etapas de filtração e/ou centrifugação de amostras [8]. Em comparação com os IIPs convencionais, os

MIIPs possuem um caminho de difusão curto e, conseqüentemente, alta eficiência de extração, sem perder a seletividade.

Trabalhos recentes têm relatado com sucesso a síntese e aplicação de MIIPs para Ni^{2+} [45,54–62]. Até o momento, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) [54–56] e a magnetita (Fe_3O_4) [45,57–60] vêm sendo utilizadas como sólido suporte em sínteses de MIIPs para Ni^{2+} , destacando-se por serem fortemente atraídas através de um campo magnético externo (ímãs), por não apresentarem toxicidade e serem facilmente modificadas ou revestidas [1].

No que diz respeito aos MIIPs para Ni^{2+} e o uso de ligantes/complexantes quelantes auxiliares para melhorar as propriedades seletivas do material, o único trabalho encontrado na literatura foi reportado por Kumar e colaboradores [57]. Neste trabalho, os autores desenvolveram um novo polímero magnético ionicamente impresso para adsorção de Ni^{2+} através do processo de polimerização por precipitação, usando nanopartículas de Fe_3O_4 revestido com sílica funcionalizada com amina como núcleo magnético, 4-vinil piridina como agente complexante e ácido metacrílico como monômero funcional. O adsorvente magnético resultante ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2@\text{IIP}$) foi empregado para eliminar íons Ni^{2+} tóxicos de efluentes industriais, apresentando alto coeficiente de seletividade para o Ni^{2+} na presença de outros íons competitivos. Um limite de quantificação de $1,93 \mu\text{g L}^{-1}$ foi obtido pelo método desenvolvido, e o material foi aplicado em amostras de águas com detecção por ICP OES, apresentando eficiente capacidade de extração do Ni^{2+} com valores de recuperações variando entre 96 e 99%. Embora o material tenha alcançado elevada capacidade adsortiva ($158,73 \text{ mg g}^{-1}$) e boa seletividade na presença de diferentes íons competitivos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Co^{2+}), o benefício de empregar mais de um monômero funcional não foi mencionado no estudo, e também não foram exploradas aplicações analíticas.

Neste sentido, estudos que abordam as vantagens e a capacidade de sintetizar um IIP com ligante quelante auxiliar em sua estrutura na superfície de nanopartículas magnéticas não tem sido reportado na literatura. Com base nessa ideia, um poli(aliltiurea) impresso com Ni^{2+} e modificado com o ligante 1-(2-piridilaz)-2-naftol (PAN) suportado em $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$ (MIIP-PAN) foi projetado e sintetizado para melhorar as propriedades de adsorção do níquel e ser determinado por FAAS. A escolha da poli(aliltiurea) deve-se à sua capacidade de formar complexos metálicos com íons catiônicos, enquanto os compostos azo, como o

PAN, podem formar complexos estáveis e coloridos com íons metálicos. O efeito sinérgico entre impressão química e o complexante auxiliar foi avaliado por meio de estudos de seletividade frente à adsorção competitiva de Ni^{2+} na presença de potenciais interferentes e os resultados comparados com o IIP magnético sintetizado na ausência de impressão química (MNIP-PAN), bem como com o IIP magnético sintetizado na ausência do PAN (MIIP). Os materiais adsorventes foram caracterizados por FTIR, DRX, fisissorção de N_2 , para obter dados texturais (área superficial de poros, volume total de poros e diâmetro médio de poros), TEM, TGA e VSM para avaliar a magnetização do material mesmo após as modificações. Além disso, a contribuição do PAN para a sensibilidade do método desenvolvido também foi avaliada por meio de curvas de calibração construídas e comparadas entre si. Por fim, a aplicabilidade do método foi atestada tanto em diferentes marcas de água mineral quanto em amostras de alimentos de matrizes mais complexas, como chás, chocolate em pó com diferentes teores de cacau e dois materiais de referência certificados (folha de tomate (SRM – 1573a) e pão integral (BCR – 191)).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os íons metálicos referem-se a um grupo de elementos que não possuem funções fisiológicas benéficas e nem essenciais ao corpo humano, produzindo assim efeitos prejudiciais ao funcionamento metabólico, mesmo em quantidades pequenas. Esses elementos também são genericamente conhecidos como “metais pesados”, e possuem densidade maior que 5 g cm^{-3} ou apresentam número atômico maior que 20. Como os primeiros metais identificados como tóxicos e bioacumulativos, tem-se o mercúrio, o chumbo e o cádmio, com valores de massa específica de 200,59; 207,2 e 112,41 u, respectivamente, fez com que os demais elementos com o mesmo comportamento passassem a ser englobados dentro da terminologia genérica de metais pesados ou íons metálicos [63,64].

Os metais pesados são inseridos no ambiente através de diversas fontes, tais como: naturais, agrícolas, industriais, de efluentes domésticos, atmosféricas, entre outras, afetando diretamente a saúde humana quando ingeridos em grandes quantidades, causando alguns efeitos na saúde, como problemas cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Tais elementos reagem com macromoléculas e com ligantes presentes nas membranas celulares, sendo quimicamente reativos, provocando efeito de bioacumulação e sendo dificilmente eliminados do organismo [1].

Tendo em vista os danos ambientais e os danos à saúde humana que os íons metálicos podem causar, o Ministério da Saúde, no uso das atribuições que lhe conferem os incisos I e II do parágrafo único do art. 87 da Constituição, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e diante da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, estabelece que o limite máximo de Níquel permitido em água potável é de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$.

2.2. O NÍQUEL E A SUA DETERMINAÇÃO EM ALIMENTOS

O níquel é um elemento químico de símbolo Ni^{2+} , sendo o 28º elemento da tabela periódica e o 24º metal em maior abundância na crosta terrestre.

Caracteriza-se pela cor prateada, brilhante, muito dúctil e maleável. Na natureza o níquel é encontrado em partículas insolúveis, como fumos e poeiras, como sulfitos, óxidos e silicatos de níquel, ou em compostos de níquel solúveis em água, como o acetato, cloreto e sulfato de níquel [65].

É amplamente utilizado na indústria, devido às várias propriedades que possui como a baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e oxidação, resistência e dureza em temperaturas elevadas e capacidade de magnetização. O níquel também está presente em petróleo e derivados, sendo um importante traçador geológico do óleo. O tipo de rocha de origem, sua localização, idade e profundidade influenciam na incorporação desse metal nos óleos, assim, a quantificação desse elemento oferece informações importantes sobre a gênese do material, além de permitir a classificação do óleo quando associado com o teor de vanádio [66].

A principal via de exposição ao níquel é através dos alimentos, podendo também entrar no organismo por inalação ou por absorção dérmica. As fontes de alimentos ricos em níquel incluem flocos de aveia (1 mg kg^{-1}), caju torrados (até 5 mg kg^{-1}), cacau (até 12 mg kg^{-1}), chocolate (até 6 mg kg^{-1}), chá preto (5 mg kg^{-1}), avelãs (4 mg kg^{-1}), amêndoas ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) produtos de soja ($2 - 6 \text{ mg kg}^{-1}$), legumes (2 mg kg^{-1}), mexilhões (até 3 mg kg^{-1}). Comer e beber esses produtos em maiores quantidades pode aumentar a ingestão diária de Ni^{2+} até $900 \mu\text{g}$ [67,68]. As concentrações médias de níquel total na água potável variam de 3 a $7 \mu\text{g L}^{-1}$, mas aumentam se os reservatórios de água contêm um revestimento de níquel corroído. A primeira água extraída de torneiras de água quente revestidas com níquel pode conter concentrações entre 1 a $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ [69]. De acordo com a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 16 de maio de 2011, a concentração máxima de níquel permitida na água potável é de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Estudos sugerem que a ingestão necessária para produzir efeitos tóxicos na saúde humana rondaria os 250 mg de níquel solúvel por dia. Porém, em indivíduos sensíveis, uma dose oral de $300 \mu\text{g}$ de níquel é suficiente para provocar uma reação cutânea [69]. Assim, o monitoramento do níquel em amostras de água e de alimentos é de primordial importância.

Atualmente, a determinação de níquel vem sendo realizada por meio de várias técnicas analíticas, onde a escolha da técnica apropriada depende de vários fatores, como: tipo de metal a ser analisado, matriz da amostra, nível de precisão

requerido, concentração esperada e principalmente da disponibilidade dos equipamentos e recursos nos laboratórios de pesquisas.

Algumas técnicas analíticas comuns usadas para determinação de níquel em alimentos:

1) Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP OES, do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*): A ICP OES é amplamente utilizada para a determinação quantitativa de elementos metálicos e não metálicos em várias amostras, incluindo líquidos, sólidos e gases, onde um plasma de argônio é utilizado como fonte de excitação. Nesse processo, a argônio é ionizado e aquecido a temperaturas muito elevadas em uma tocha de plasma e quando a amostra é introduzida no plasma, os átomos ou íons da amostra são excitados a estados de alta energia. À medida que esses átomos ou íons retornam ao estado fundamental, eles emitem radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos. Essa radiação é então dispersa e detectada por um espectrômetro, permitindo a identificação e quantificação dos elementos na amostra. A principal vantagem da ICP OES é a sua capacidade de determinar vários elementos simultaneamente, tornando ideal para análises multielementares em uma única análise, oferecendo uma alta sensibilidade com baixos limites de detecção, permitindo a quantificação de elementos em concentrações muito baixas, muitas vezes na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, ou até mesmo em ng L^{-1} . Outras vantagens da ICP OES se resumem em análises com boa precisão e boa linearidade do método. Porém, a ICP OES é uma técnica sensível a interferências, onde as amostras devem ser adequadamente preparadas a fim de minimizar interferências espectrais. Além disso, o custo de aquisição e manutenção de um espectrômetro de ICP OES pode ser alto [7,8].

2) Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (*ICP MS, do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*): A ICP MS é uma técnica onde um plasma de argônio é utilizado para ionizar as amostras, transformando os átomos em íons carregados positivamente, que são separados com base na razão massa/carga (m/z) em um espectrômetro de massa. Assim, cada íon é detectado e quantificado de acordo com sua relação m/z . A ICP MS é uma das técnicas analíticas mais sensíveis disponíveis para análises multielementares, podendo detectar elementos em concentrações extremamente baixas, chegando a ng L^{-1} e até pg L^{-1} , dependendo da sensibilidade e das

configurações do equipamento. Apesar da técnica oferecer alta precisão de análise, a ICP MS é sensível a interferências, e etapas de preparo de amostras, seleção correta de íons e correção de interferências são essenciais para as análises. Além disso, os instrumentos de ICP MS podem ser caros e exigir manutenção especializada [9,10].

3) Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (*GFAAS, do inglês, Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*): A GFAAS é uma técnica analítica amplamente usada para a determinação de elementos em amostras líquidas ou sólidas, que se baseia no princípio de absorção atômica. Na GFAAS, um feixe de luz monocromático ultrapassa a amostra atomizada eletrotermicamente em um forno de grafite, que é projetado para alcançar altas temperaturas, permitindo a atomização eficiente da amostra e conseqüentemente minimizando a interferência de fundo e melhorando a sensibilidade da técnica. Neste processo, os átomos de interesse (analito) presentes na amostra absorvem a luz a uma frequência específica, e a absorção é diretamente proporcional à concentração desse analito. A técnica oferece alta detectabilidade, a tornando ideal para a detecção de elementos em baixas concentrações, frequentemente na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou pg L^{-1} . Em contrapartida, a GFAAS é uma técnica sensível a interferências, e a seleção de linhas espectrais apropriadas e a correção de interferências são essenciais. O uso da GFAAS requer treinamento especializado e manutenção regular do forno de grafite [11,12].

4) Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*FAAS, do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry*): A FAAS é uma técnica analítica amplamente utilizada para a determinação quantitativa de elementos metálicos em uma variedade de amostras, que se baseia no princípio de absorção atômica. Em resumo, uma amostra líquida é normalmente introduzida por meio de um sistema de nebulização, onde a amostra é atomizada e introduzida em uma chama composta por ar/acetileno. Um feixe de luz monocromático é passado através da chama e da amostra e os átomos absorvem a luz em um comprimento de onda específico, onde a absorção é proporcional à concentração do elemento na amostra. A FAAS é uma técnica usada para detectar elementos em concentrações na faixa de mg L^{-1} , e normalmente é usada para a determinação de um elemento de cada vez. Embora a FAAS seja uma técnica simples de operar com baixos custos operacional e de aquisição, a determinação direta de íons metálicos pela

técnica é limitada, não apenas pelas baixas concentrações ($\leq \mu\text{g L}^{-1}$) presente nas amostras, mas também devido ao possível efeito de matriz da amostra. Desse modo, aliados às técnicas instrumentais, procedimentos de pré-tratamento baseados em digestão ácida assistida por micro-ondas, e os métodos de pré-concentração são comumente empregados com sucesso visando o aumento da detectabilidade e da sensibilidade da FAAS, fornecendo assim baixos limites de detecção para os métodos desenvolvidos [13–15].

2.2.1. Métodos de Preparo de Amostras

A presença de íons metálicos em baixas concentrações em diferentes tipos amostras de interesse ambiental, alimentício e biológico associada à necessidade de monitoramento de acordo com órgãos legislativos, faz com que os métodos de preparo de amostras baseados em etapas de pré-concentração sejam cada vez mais importantes, viabilizando a análise e aumentando a sensibilidade da técnica analítica a ser utilizada.

A escolha do método de preparo de amostras apropriado é fundamental para garantir resultados precisos e confiáveis. Os métodos de pré-concentração mais utilizados na determinação de metais em amostras de água e de alimentos são a extração líquido-líquido (*LLE, do inglês, liquid liquid extraction*) [17–19], extração em ponto nuvem (*CPE, do inglês, cloud point extraction*) [20–22] e extração em fase sólida (*SPE, do inglês, solid phase extraction*) [5,6,23].

1) Extração Líquido-Líquido (LLE): a LLE encontra muitas aplicações na determinação de elementos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas como amostras biológicas e ambientais. Este método consiste na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes idealmente imiscíveis, visando aumentar a seletividade e sensibilidade do método. Para isso, o analito deve ser extraído da amostra pela ação do solvente, fazendo com que as espécies interferentes permaneçam na fase aquosa. Assim, a eficiência desse método depende da interação do analito com solvente extrator, da proporção entre as fases e do número de extrações. A LLE destaca-se por ser um método seletivo, permitindo a separação de componentes com base em suas solubilidades em diferentes solventes; versátil, por ser um processo que pode ser usado para

separar uma ampla gama de compostos químicos, desde íons metálicos até compostos orgânicos; e com um custo razoável em comparação com outros métodos mais complexos. Entretanto, trabalhos reportados na literatura têm focado no desenvolvimento de procedimentos de extração que sejam mais eficientes, rápidos, de baixo custo e que consumam menor volume de solventes orgânicos, fornecendo dados mais precisos e exatos e com razoáveis limites de detecção. Nesse sentido, a microextração Líquido-Líquido Dispersiva (*DLLME*, do inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), vem sendo utilizada na extração de analitos orgânicos e inorgânicos de baixa concentração em amostras aquosas ou aquosas com matriz complexa. Esse método é conhecido por ser eficiente, rápido e de baixo consumo de solventes, sendo uma miniatura da extração líquido-líquido, onde apenas alguns microlitros de solvente extrator são utilizados, aumentando assim o fator de enriquecimento do método desenvolvido. O princípio básico desse método consiste na rápida injeção de uma mistura de solvente extrator e dispersor com alta miscibilidade em ambas as fases, orgânica e aquosa, em uma solução da amostra. No momento da injeção, uma solução turva é formada contendo gotículas muito finas do solvente extrator dispersas por toda fase aquosa promovendo uma rápida extração do analito a partir dessa fase. A dispersão formada é removida por centrifugação e o solvente extrator contendo o analito é levado para análise com auxílio de uma microseringa [70,71]. Uma representação esquemática do procedimento de microextração líquido-líquido dispersiva está representada na Figura 1.

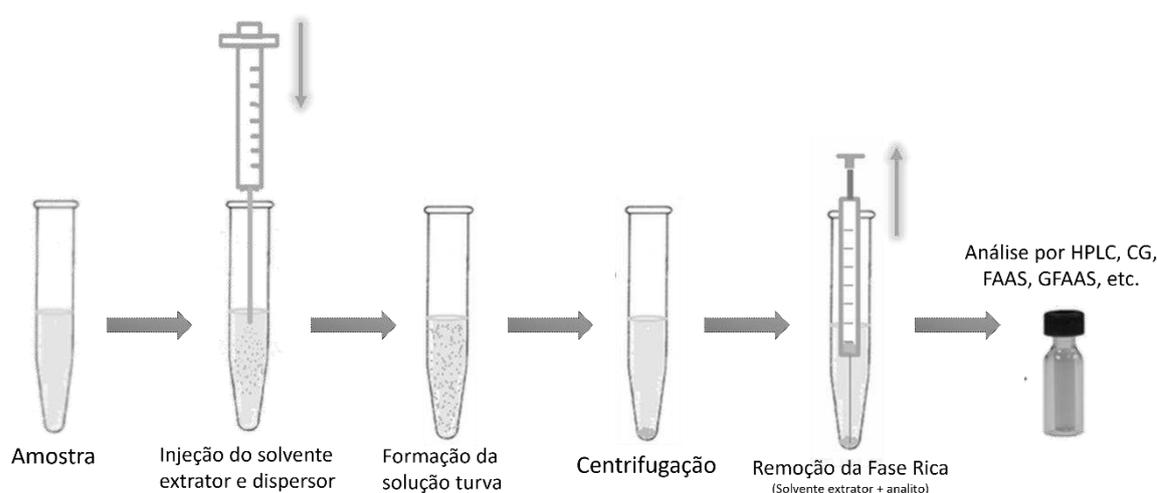


Figura 1. Procedimento para realização da DLLME. Fonte: adaptado da ref. [71]

Alguns requisitos devem ser cumpridos para que o analito seja separado da amostra através da microextração líquido-líquido dispersiva, como a seleção do solvente extrator, uma vez que a sua eficiência pode afetar diretamente na extração do analito. Os principais solventes extratores comumente empregados em procedimentos de DLLME acoplados a espectrometria de absorção atômica incluem os hidrocarbonetos halogenados, tais como, o tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorobenzeno, diclorobenzeno, tetracloroetileno e tetracloroetano, bem como diversos líquidos iônicos e alguns solventes menos densos que a água, como o dodecanol, octanol, xileno e o tolueno. Já o solvente dispersor deve ser completamente solúvel na fase aquosa para promover a dispersão do solvente extrator na fase aquosa, aumentando a superfície interfacial, e usualmente, a acetona, acetonitrila e o metanol são os solventes dispersores mais empregados para este fim [71–73]. Apesar das vantagens apresentadas pela DLLME, como simplicidade de operação, rapidez, baixo custo, alta recuperação e alto fator de enriquecimento, é importante ressaltar que a DLLME também apresenta algumas desvantagens e limitações, incluindo: seletividade limitada, sensibilidade ao pH da amostra, uma vez que a formação de emulsões está relacionada à compatibilidade de fases e alterações no pH podem afetar a formação das emulsões e a recuperação dos analitos, e o principal, a toxicidade dos solventes, que podem ser tóxicos ou prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente [71].

2) Extração em Ponto Nuvem (CPE): A CPE é um método de extração líquido-líquido que envolve a formação de uma fase rica em surfactantes (ponto nuvem) em uma solução aquosa que contém o analito, e tem sido amplamente empregada como uma técnica alternativa aos procedimentos convencionais de LLE, devido ao baixo custo, toxicidade, elevado fator de pré-concentração e ao menor tempo de extração. O método baseia-se em quatro etapas: a) Adição de surfactante: Um surfactante não-iônico ou anfótero é adicionado em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC), promovendo a formação das micelas por meio de alterações nas condições da solução, como pressão e temperatura ou adição de substâncias que agem como eletrólitos alterando a temperatura de formação do ponto nuvem; b) Formação do ponto nuvem: À medida que o surfactante é adicionado e misturado, uma fase rica em surfactantes se forma na solução aquosa, conhecida como a fase de nuvem contendo o analito. A insolubilidade do

surfactante, além de provocar a turvação da solução, promove a separação entre a fase rica em surfactante da fase pobre. A alta sensibilidade e seletividade do método dependem da escolha adequada do ligante e surfactante, pois os íons metálicos são geralmente extraídos na forma de complexos hidrofóbicos capazes de interagir com a cauda de hidrocarbonetos das micelas, sendo assim, extraídos pelo ponto nuvem; c) Separação de fases: A fase de nuvem, rica em analitos, é separada da fase aquosa, que contém a maioria dos interferentes e é descartada; d) Eluição dos analitos: Os analitos extraídos na fase de nuvem podem ser diluídos por meio de uma solução contendo etanol e um ácido mineral, e o analito é posteriormente determinado fazendo-se uso de diferentes técnicas analíticas, como a espectrometria de absorção atômica, cromatografia e técnicas eletroquímicas. A eficiência da extração em ponto nuvem depende da hidrofobicidade do ligante e do complexo, bem como da cinética de formação do complexo e da transferência de massa entre as fases. Assim, entre os vários ligantes orgânicos usados na CPE, o 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), o 1-(2-tiazoliazo)-2-naftol (TAN), o 4,(2-piridilazo)resorcinol (PAR) e o 2-(5-bromo-2piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) tem sido amplamente utilizados devido à baixa solubilidade em água e capacidade de formar complexos com extensa variedade de metais [74–76]. Um típico procedimento de extração por ponto nuvem está representado pela Figura 2.

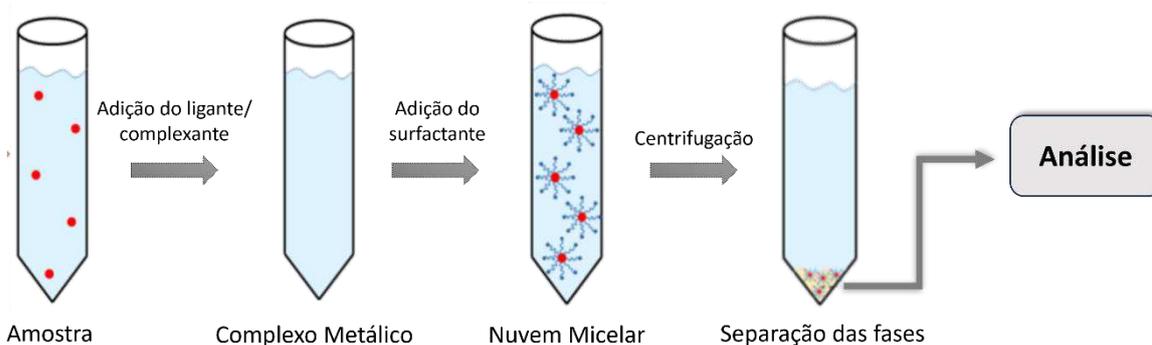


Figura 2. Representação esquemática de um procedimento convencional de extração em ponto nuvem na pré-concentração de íons metálicos. Fonte: adaptado da ref. [77]

No entanto, a extração por ponto de nuvem também possui algumas limitações, incluindo a necessidade de otimizar os parâmetros experimentais, a dependência do surfactante escolhido e a possível formação de emulsões. A

seleção apropriada do surfactante é crítica para o sucesso da técnica, uma vez que diferentes surfactantes têm afinidades diferentes com analitos específicos. Além disso, a análise da fase de nuvem diluída requer cuidado para garantir resultados precisos. A escolha do surfactante, o pH da solução e as condições de agitação são fatores importantes a serem considerados na otimização do processo de extração em ponto de nuvem [78].

3) Extração em Fase Sólida (SPE): A SPE consiste na retenção do analito em uma fase sólida apropriada, e foi introduzida para suprir as desvantagens apresentadas pela extração líquido-líquido e, hoje, consiste no método mais popular de preparo de amostra, sendo utilizada pelos analíticos em análises de rotina. Além disso, possui um vasto campo de aplicação como análises de fármacos, alimentos e meio ambiente e nas áreas de bioquímica e de química orgânica [79]. Dentre as vantagens apresentadas pela SPE em detrimento à extração líquido-líquido, destacam-se: ausência da formação de emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de solventes orgânicos e capacidade de aumentar seletivamente a extração do analito. Além disso, o uso da SPE tem aumentado significativamente nos últimos anos devido além da ampla gama de materiais que podem ser usados como fase sólida, comumente chamados de adsorventes [79,80].

A SPE é uma técnica versátil e é comumente empregada no preparo de amostras para análises cromatográficas e espectrométricas. Em geral, a SPE se resume nos seguintes passos: a) Escolha da fase sólida: seleciona-se uma fase sólida que seja quimicamente compatível com os analitos. A fase sólida é geralmente contida em uma coluna ou cartucho; b) Condicionamento: A fase sólida é condicionada com solventes específicos para remover qualquer impureza residual e garantir a estabilidade da fase; c) Extração: A amostra contendo os analitos é percolada na fase sólida para que ocorra a retenção do analito e a remoção dos interferentes; d) Lavagem: a lavagem do material é feita com solvente apropriado para retirar interferências e manter o analito retido na fase sólida; e) Eluição: Os analitos retidos na fase sólida são eluídos utilizando um solvente adequado. Esta etapa concentra os analitos em uma solução eluída; f) Análise da fase eluída utilizando a técnica analítica de interesse. A Figura 3 apresenta um esquema da SPE.

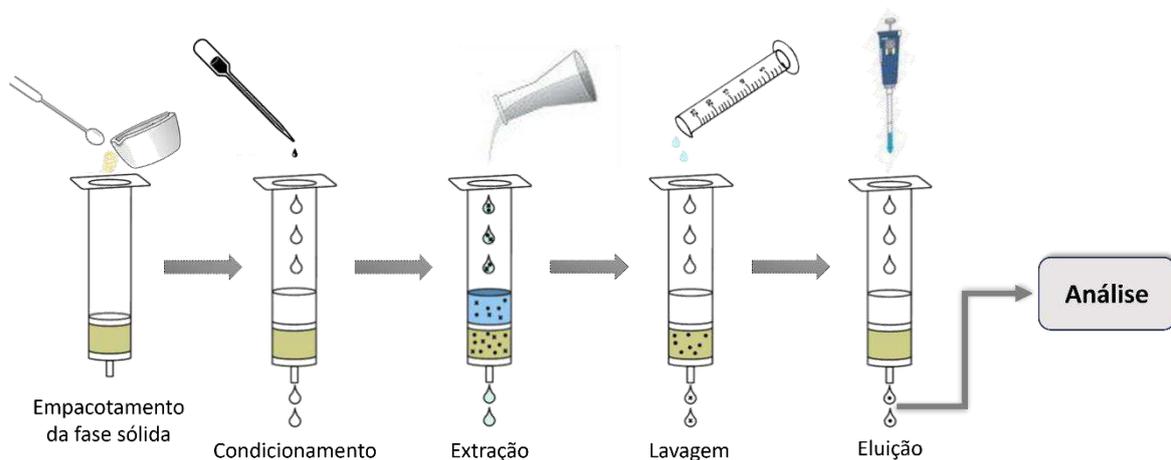


Figura 3. Esquema representativo da Extração em Fase Sólida. Fonte: adaptado da ref. [81]

Algumas desvantagens da SPE, como longos tempos de extração e pressão durante o empacotamento do adsorvente no interior das colunas e mini-colunas, tem alavancado significativamente o desenvolvimento de diferentes abordagens da extração em fase sólida, tais como, microextração em fase sólida (*SPME*, do inglês, *Solid Phase Microextraction*), extração em fase sólida dispersiva (*DSPE*, do inglês, *Dispersive Solid Phase Extraction*) e a extração em fase sólida magnética (*MSPE*, do inglês, *Magnetic Solid Phase Extraction*). A Microextração em Fase Sólida (*SPME*, do inglês, *Solid Phase Microextraction*), introduzida em 1990 por Arthur e Pawlisyn, é considerada como um dos métodos mais atraentes no preparo de amostras em análises ambientais, de alimentos, bioanálises e monitoramento de medicamentos, por ser um método de preparo de amostra livre do uso de solventes orgânicos, e por integrar em uma única etapa, a amostragem, a separação e pré-concentração do analito.

A *SPME* é um método que envolve a extração e a pré-concentração dos analitos a partir de uma matriz de amostra utilizando uma fase sólida revestida em uma fibra, tendo como principal vantagem a rapidez e a eficiência do método, economizando tempo no preparo de amostras. No entanto, a seleção adequada da fibra *SPME*, a otimização das condições de equilíbrio e dessorção, e a necessidade de equipamento especializado (por exemplo, uma unidade *SPME*) são fatores a serem considerados ao implementar este método. A *SPME* é particularmente útil para amostras de baixo volume ou amostras complexas em que a extração e pré-concentração seletivas são desejadas [1,82]. Já a Extração em Fase Sólida

Dispersiva é um método de extração na qual combina a SPE com o uso de agentes de dispersão para melhorar a eficiência da extração. Quando comparada com a SPE tradicional, a DSPE apresenta algumas vantagens como: o uso de uma menor quantidade de material adsorvente, refletindo em menor custo, e uma maior eficiência de extração, visto que a dispersão do adsorvente por toda a amostra aumenta a área de contato do mesmo [83,84].

Atualmente, diferentes materiais adsorventes, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas [24,25], materiais à base de sílica [23,26], óxidos mistos [5], resina amberlite IRC-50 [27], óxido de grafeno polimerizado com p-aminofenol [28], glicidilmetacrilato funcionalizada com óxido de grafeno [29], polímeros ionicamente impressos [45,53,85], entre outros, têm sido utilizados como fase sólida em diferentes modalidades de SPE para a extração e pré-concentração de metais, devido ao seu bom desempenho de adsorção, permitindo aumentar a sensibilidade na determinação de metais em amostras previamente submetidas à digestão ácida quando necessário.

2.3. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE)

2.3.1. História e aplicações da MSPE

A extração em fase sólida magnética é um método de preparo de amostras que combina os princípios da extração em fase sólida com a aplicação de nanopartículas magnéticas (*MNPs, do inglês, magnetic nanoparticles*) como materiais adsorventes. Esses adsorventes magnéticos possuem grupos funcionais que interagem quimicamente com os analitos. Uma vez que as nanopartículas magnéticas estão em contato com a amostra, um campo magnético externo é aplicado para separar as nanopartículas juntamente com os analitos nela retidos, do restante da matriz da amostra, tornando o método rápido e eficiente.

A MSPE foi introduzida em 1996 por Safarikova and Safarik na extração de compostos orgânicos com estrutura planar (corante trifenilmetano, hidrocarbonetos poliaromáticos e alguns derivados), onde nanopartículas magnéticas (*MNPs, do inglês, magnetic nanoparticles*) foram utilizadas como material adsorvente resultando em um fator de enriquecimento em torno de 460 vezes [86]. Assim, a MSPE tem se mostrado ser um método analítico rápido e fácil, na qual o analito é

diretamente separado da matriz amostras através do uso de adsorventes magnéticos e da aplicação de um campo magnético externo, sem fazer uso de etapas como a centrifugação e/ou a filtração. Este procedimento torna-se bastante atraente quando aplicado em matrizes complexas ou amostras biológicas contendo sólidos suspensos, uma vez que a maioria das impurezas presentes nessas amostras são diamagnéticas e não interferem na etapa de separação magnética. As nanopartículas magnéticas, principalmente as de tamanho entre 1 e 100 nm, tem ganhado especial atenção em estudos de pré-concentração de íons metálicos, devido à sua natureza superparamagnética, bem como às propriedades físicas e químicas atraentes, como alta dispersabilidade em meio aquoso, elevada área de superfície e elevada razão superfície-volume, as quais resultam em rápida e eficiente cinética de extração e elevada capacidade adsorviva. Os trabalhos utilizando a MSPE precisam ter seus parâmetros de extração/pré-concentração otimizados (via processos univariados ou multivariados) para alcançar a máxima eficiência. Entre os principais fatores, pode-se destacar a quantidade de adsorvente, tempo de extração, estratégia de agitação, força iônica, volume da amostra, tipo e quantidade de solvente de eluição.

Em 2012, Mohammadi e colaboradores investigaram a aplicação de nanopartículas de Fe_3O_4 como material adsorvente para pré-concentração e determinação simultânea de cobalto, níquel e cobre em amostras de água e posterior determinação por FAAS. Os íons foram adsorvidos na faixa de pH de 10 a 12 e, em seguida, as nanopartículas de Fe_3O_4 foram facilmente separadas da amostra por meio da aplicação de um campo magnético externo sem necessidade de etapas de filtração ou centrifugação. Após a extração dos analitos e coleta das nanopartículas magnéticas, os íons foram dessorvidos utilizando solução de HNO_3 . Fatores que influenciam na MSPE, como, pH, tipo e volume de eluente, volume da amostra, efeito salino e efeito de matriz foram então avaliados e otimizados. Sob condições otimizadas, os limites de detecção do método para cobalto, níquel e cobre para 65 mL de amostra foram iguais a 0,9, 0,7 e 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Finalmente, o método foi aplicado com sucesso à extração e quantificação dos íons metálicos em amostras de águas naturais e amostras certificadas de referência [87].

As principais vantagens da MSPE incluem uma eficiente e dispersiva pré-concentração do analito, rápida velocidade de separação do material adsorvente

da matriz amostral por meio da aplicação de um campo magnético externo e baixo consumo de solvente. A Figura 4 apresenta a representação esquemática da MSPE. Na primeira etapa ocorre a dispersão do adsorvente na matriz aquosa para a extração/pré-concentração dos analitos. Após atingir o tempo de equilíbrio, um campo magnético externo (ímã) é utilizado para separar a matriz da fase extratora. Por fim, os analitos são eluídos em um solvente adequado e conduzidos para análise instrumental. O uso de agitação mecânica, vortex ou o uso de ultrassom nas etapas de extração são comumente utilizadas para facilitar a dispersão das MNPs [1].

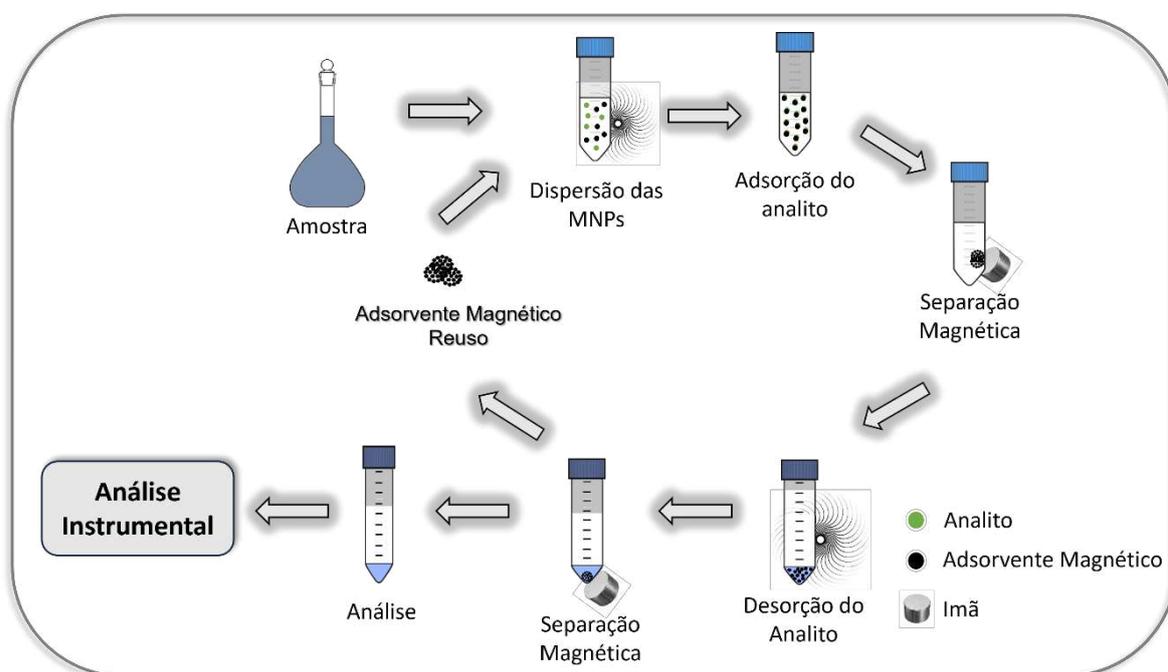


Figura 4. Representação esquemática das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE). Fonte: Autoria Própria.

2.3.2. Nanopartículas Magnéticas (MNPs)

Várias nanopartículas magnéticas vêm sendo reportadas na literatura em uso de fase sólida para MSPE, entre eles, destacam-se os óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferritas de Co, Ni, Mn e Mg e partículas como FePt, Co, Fe, Ni, CoPt, FeCo. As nanopartículas de FePt e CoPt são especialmente interessantes devido às suas propriedades magnéticas e catalíticas, como alta anisotropia magnética e grande coercividade e tais propriedades são fortemente

correlacionadas com as propriedades estruturais do material, uma vez que podem ser utilizadas, por exemplo, em avanços na mídia de gravação magnética. Segundo a classificação da *U.S Food and Drug Administration (F.D.A)*, as nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro destacam-se por serem biocompatíveis, conferindo-lhes elevado potencial de aplicação em áreas industriais, ambientais e medicinal e por apresentarem múltiplas rotas de síntese de funcionalização química [88]. Ainda, as nanopartículas de óxido de ferro são comumente classificadas como materiais ferromagnéticos ou superparamagnéticos, segundo o tipo de deformação causada nesses materiais, após a aplicação do campo magnético externo. Assim, em estudos de adsorção-dessorção de espécies metálicas, as partículas superparamagnéticas, ao contrário das ferromagnéticas, tem se destacado por não reterem o magnetismo residual após a remoção do campo magnético, favorecendo sua manipulação, bem como sua aplicação como fase extratora em sistemas de pré-concentração. Além disso, a simplicidade em sua síntese, aliada a possibilidade de reuso das mesmas, têm sido considerada vantagens relevantes desses novos materiais [89].

Diversas metodologias de preparo de MNPs baseadas em óxido de ferro têm sido utilizadas e, entre as mais comuns, incluem os métodos de co-precipitação, síntese hidrotérmica e solvotérmica, sol-gel, decomposição térmica, microemulsão, e síntese sonoquímica. Independentemente do método de síntese empregado, o controle das condições reacionais, tais como: pH, velocidade de agitação e temperatura de reação, influenciam diretamente nas propriedades magnéticas dos materiais obtidos, uma vez que afetam não só a cristalinidade do adsorvente, como também a estabilidade química, o tamanho e a estrutura das partículas.

O método clássico e usual para a obtenção de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é a co-precipitação no qual consiste na adição de uma solução alcalina em uma solução aquosa de Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção molar de 1:2, a temperatura ambiente ou com aquecimento [1]. A reação pode ser exemplificada de acordo com a equação abaixo:



Devido ao fato das MNPs de Fe_3O_4 serem facilmente oxidadas para Fe_2O_3 na presença de oxigênio (O_2), o meio reacional deve ser realizado sob atmosfera inerte. O controle do tamanho e da estrutura das nanopartículas é realizado através da variação da velocidade de agitação, concentração e tipo de base empregada,

do sal de ferro utilizado e da temperatura da reação. Tradicionalmente, após a solubilização dos cloretos de Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso, ocorre a adição de amônia à temperatura de 75 °C – 90 °C sob atmosfera inerte para a formação das MNPs. Entretanto, variações sintéticas são relatadas na literatura, tais como o uso de sulfato de Fe^{2+} como substituinte do cloreto de Fe^{3+} , hidróxido de sódio utilizado como base e reações realizadas à temperatura ambiente [1].

A formação da magnetita ocorre pela cristalização na estrutura espinélio inverso (AB_2O_4), onde em A os íons apresentam valência (II) e em B valência (III). Os íons de Fe^{3+} ocupam a posição tetraédrica, e na posição octaédrica há a ocupação em proporção igual dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} formando o arranjo cúbico de face centrada com 32 O_2 . A origem do magnetismo neste óxido está relacionada com a configuração eletrônica. Assim, para o Fe^{3+} a distribuição dos elétrons, segundo o princípio da exclusão de Pauli, segue a ordem de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, enquanto para o Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$, esta configuração no nível d contribui para diferentes momentos magnéticos [90].

No entanto, a falta de seletividade e a possibilidade de oxidação desses núcleos magnéticos em condições severas de análise, aliada à capacidade de aglomeração natural dessas partículas, as tornam inadequadas para aplicação em amostras de matrizes complexas [91]. Assim, nos últimos anos, diferentes tipos de recobrimento e/ou decoração das nanopartículas magnéticas têm sido propostos de forma a superar essas desvantagens. Dentre os principais tipos de recobrimentos utilizados para proteção das NPMs, destacam-se os recobrimentos inorgânicos, realizados por meio da inserção de recobrimentos de SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 , Au, carvão ativado, etc e os recobrimentos orgânicos, tais como celulose, quitosanas, alginatos, poliácridamidas e surfactantes [92]. Estes recobrimentos não só aumentam a estabilidade química das MNPs, como também elevam sua capacidade adsortiva e a seletividade, uma vez que esses recobrimentos permitem posterior modificação/funcionalização por inúmeros agentes modificadores.

2.4. POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS (IIPs)

2.4.1. História e características dos IIPs

Os polímeros ionicamente impressos tiveram início na década de 70, com o trabalho de Nishide e colaboradores [93], que prepararam o primeiro IIP orgânico reticulando a resina quelante poli(4-vinilpiridina), previamente preparada com 1,4-dibromobutano, onde vários íons metálicos (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , e Hg^{2+}) foram usados como molde. A partir dos resultados, Nishide e colaboradores concluíram que o IIP apresentou maior seletividade para o íon Cu^{2+} devido a estabilidade do complexo formado entre o quelante e o íon, conferindo ao material polimérico elevada seletividade.

Na Figura 5 observa-se que na última década houve uma evolução dos trabalhos envolvendo o uso de IIPs, o que demonstra um interesse crescente do mercado para utilização do material.

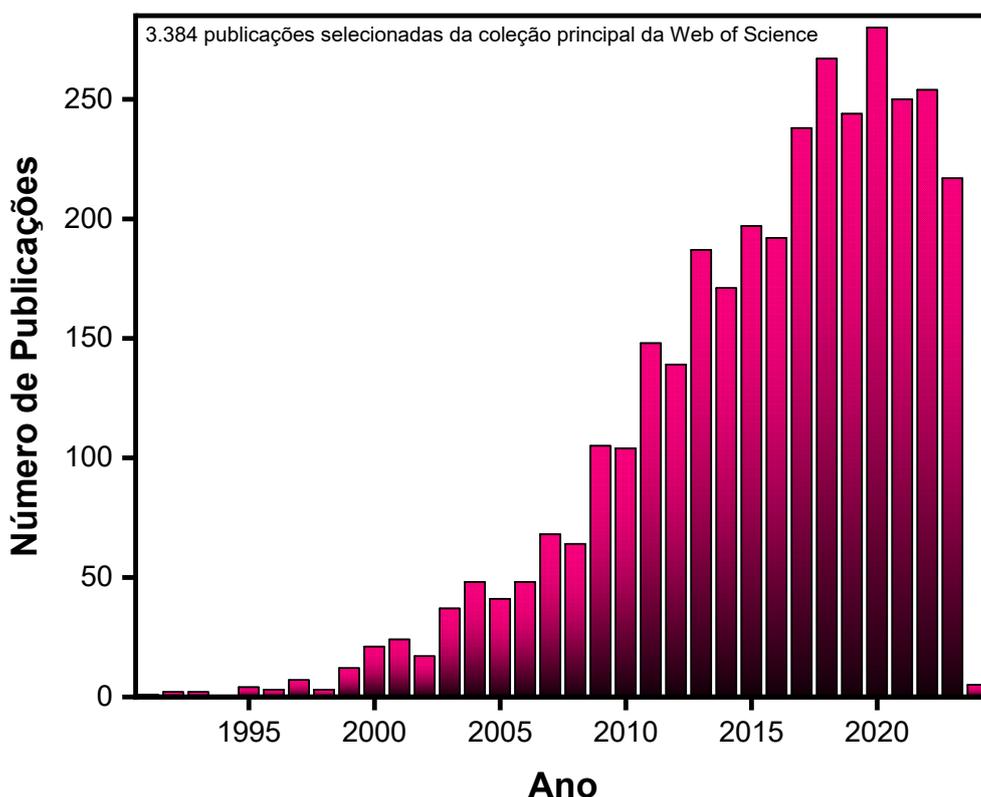


Figura 5. Produção científica registrada por ano para a palavra-chave: ion imprinted polymer. Fonte: Web of Science em 20/11/2023.

Desde então, os IIPs têm atraído grande atenção como material adsorvente devido à sua capacidade de reconhecer íons de forma seletiva, além da boa capacidade de adsorção e alta estabilidade em uma ampla faixa de pH. A

impressão de íons é resultado da criação de sítios de ligação personalizados com memória de tamanho e forma, que por sua vez são formados pela interação de monômeros funcionais e molde (íon) na presença de reagente de reticulação. Os IIPs podem ser classificados como polímeros orgânicos e inorgânicos, os quais se diferem na estratégia de síntese, bem como nos monômeros empregados. Uma aplicação promissora dos IIPs é a utilização como material adsorvente em fase sólida para determinação de metais em baixas concentrações, ou como material para separação de espécies coexistentes em matrizes complexas.

A síntese dos IIPs pode ser dividida basicamente em quatro etapas: (1) formação de um íon complexo entre o íon metálico de interesse (analito) e o monômero funcional, (2) a incorporação deste complexo metálico na rede polimérica por meio da reação de polimerização, (3) a remoção do íon metálico e (4) teste do polímero para a seletividade e religação do íon metálico de interesse [33]. A seletividade do polímero é baseada na especificidade do ligante (no caso o monômero) em relação ao íon, na geometria de coordenação do complexo, no número de coordenação dos íons e, também, no tamanho e carga do íon.

Uma representação esquemática do processo geral da síntese de um IIP é ilustrada na Figura 6.

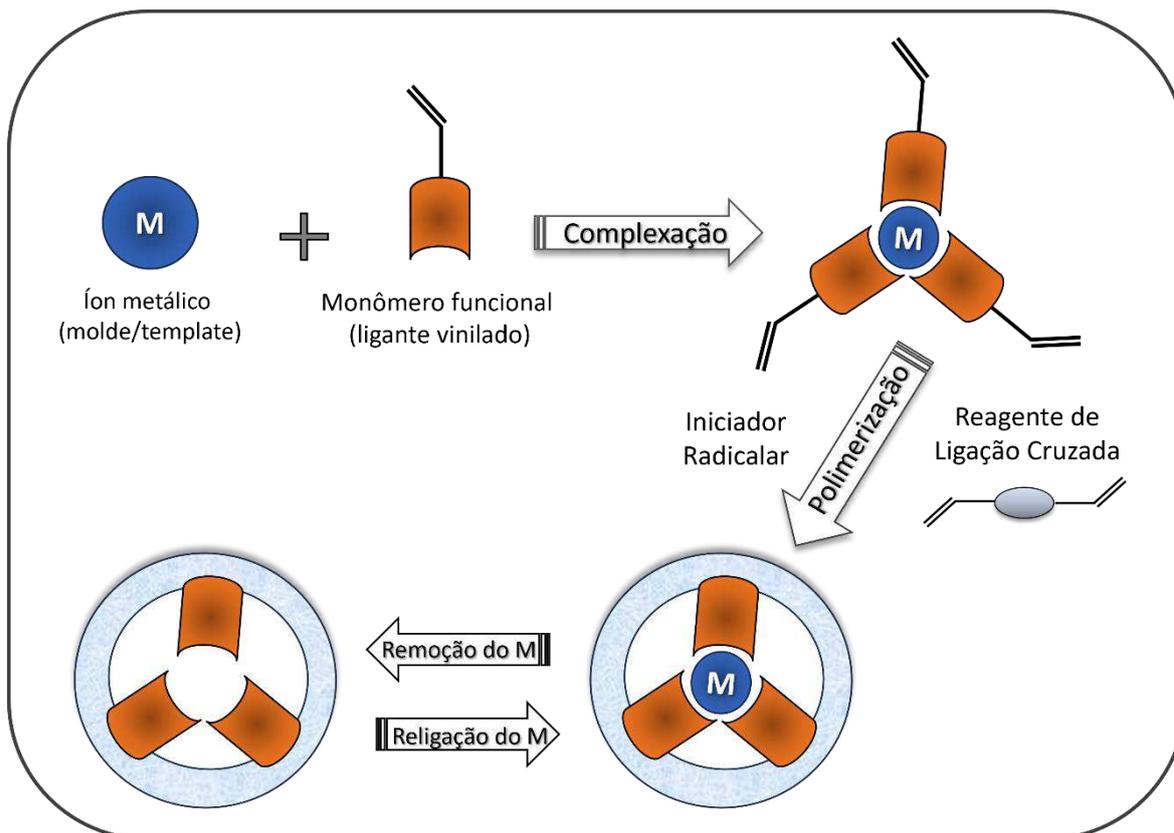


Figura 6. Representação esquemática do processo de síntese de um polímero ionicamente impresso. Fonte: adaptado das referências [94–96].

Cinco substâncias químicas são utilizadas para a síntese do IIP. Estas são o íon metálico, monômero funcional (ligante vinilado), agente de ligação cruzada (reticulante), iniciador radicalar e solvente porogênico. Assim, a síntese e a polimerização dependem de alguns fatores, como da natureza química e da ligação (forças eletrostáticas, ligação covalente, ligação de hidrogênio, interação dipolodipolo, interação iônica ou por interação hidrofóbica) entre os reagentes, além da relação estequiométrica entre eles.

Algumas características de cada componente utilizado na síntese de IIP e a sua influência no processo de polimerização serão descritos a seguir:

🌈 **Íon Metálico:** Geralmente, sais orgânicos ou inorgânicos são utilizados como fonte do íon metálico a ser empregado como molde no processo de síntese de IIP. Entre os sais mais comuns, encontram-se o sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), cloreto (Cl^-), iodeto (I^-), acetato (CH_3COO^-) e perclorato (ClO_4^-) [94]. Laatikainen e colaboradores [37] realizaram um estudo a fim de destacar a importância da estequiometria entre o template (íon molde) e o monômero funcional. No estudo,

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados como fonte de níquel para fins de comparação, e 1-(Piridin-2-il)-N-(3-vinilbenzil)metanamina (Vbamp) foi utilizada como monômero funcional. O complexo Ni/Vbamp) foi preparado dissolvendo Vbamp e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em uma mistura de metanol e 2-metoxietano (50:50, v/v) usando diferentes proporções de cada sal de níquel empregado. De acordo com os resultados obtidos, as quantidades relativas de complexos com diferentes estequiometrias dependem significativamente da relação Ni/Vbamp inicial, do ânion do sal de níquel e da temperatura e a maior seletividade foi alcançada com o polímero utilizando o $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de níquel. Uma breve revisão sobre os sais empregados na síntese de polímeros ionicamente impresso para o íon Pb^{2+} [97–99], Cd^{2+} [60,100,101], Ag^+ [102,103], Cu^{2+} [104–107], Co^{2+} [108–110], Ni^{2+} [2,45,50,52] e Cr^{4+} [111] foi observado que a maioria de trabalhos utilizaram sais de nitrato. Assim, neste trabalho de tese optou-se por utilizar o sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para a síntese dos polímeros.

✚ Monômero Funcional (ligante): A escolha do monômero funcional depende da natureza química do íon metálico. O monômero funcional é normalmente utilizado em excesso em relação a quantidade de matéria do íon (molde), geralmente na proporção molar de 4:1 (mol/mol), sendo o responsável pelas interações com o metal, formando um complexo estável com o analito. Tal importância se deve ao fato de que o monômero funcional determina a força das ligações no polímero bem como a fidelidade no reconhecimento do analito [112]. Pearson estabeleceu na teoria HSAB (*do inglês, hard and soft acid and bases*) que ácidos duros reagem preferencialmente com bases duras ou intermediárias, e ácidos moles com bases moles ou intermediárias. O termo “duro” e “mole” está associado com a polarizabilidade dos reagentes, logo, íons metálicos duros (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}) e intermediários (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) apresentam maior interação com monômeros que possuem na sua estrutura o átomo de oxigênio (O) como doador de elétrons, enquanto, os íons metálicos moles como Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} apresentam maior interação com monômeros básicos contendo o átomo de nitrogênio (N) ou enxofre (S) [94,113]. Dentre os monômeros funcionais mais utilizados na síntese de IIP, destacam-se o ácido metacrílico [49,114–117], onde o átomo de oxigênio é o doador de elétrons, a 4-vinilpiridina e o 1-vinilimidazol que possuem em suas estruturas, átomos de nitrogênio capazes de interagir com íons metálicos [42,95,111,118–120]. Além de

utilizar monômeros funcionais (ligantes vinilados) na síntese de IIP, é possível adicionar juntamente os ligantes quelantes não vinilados aprisionados na rede polimérica. Tais ligantes contêm grupos funcionais com maior afinidade pelo íon metálico, a fim de auxiliar a complexação do íon metálico. Assim, tanto o monômero funcional quanto o ligante quelante fornecem interações com o “metal alvo” (template), construindo sítios de reconhecimento com melhores ajustes nas cavidades seletivas, que são geradas com geometria de coordenação específica e tamanho do template [33–37]. Este processo é conhecido no contexto de polímeros ionicamente impressos como “Trapping”, que traduz “aprisionamento”. Na síntese de IIP utilizando o processo Trapping, o íon metálico é misturado inicialmente com o ligante não vinilado para formar o complexo e posteriormente o monômero funcional é adicionado para completar a complexação do íon metálico.

Devido à ausência de grupos vinílicos na estrutura do ligante não-vinilado, este não é quimicamente ligado na rede polimérica, porém, é incorporado na matriz do polímero ao interagir com o monômero funcional por meio de forças intermoleculares (ligação de Hidrogênio), bem como, pela interação com o íon metálico. Vários ligantes têm sido amplamente utilizados na síntese de IIPs para formar um complexo ligante-metal, como acetato-picolinamida [38], dimetilglioxima [39], diazoaminobenzeno [40], ditizona [41], morina [42], difenilcarbazona [43], 8-hidroxiquinolina [44], quitosana [45] e 1-(2-piridilazo)-2-naftol [46], para uma ampla variedade de metais. Basaglia e colaboradores desenvolveram um novo polímero ionicamente impresso usando o ácido metacrílico como monômero funcional e o 1(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) com ligante auxiliar para pré-concentração de Pb^{2+} e detecção por FAAS. Para estudos comparativos, foram sintetizados tanto o polímero não impresso (NIP) quanto um IIP na ausência do PAN, e comparando a adsorção competitiva de Pb^{2+} com Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em IIP (sem PAN) e NIP, esses autores concluíram que o PAN no material melhorou significativamente o desempenho de adsorção do IIP.

 Solvente Porogênico: O solvente porogênico tem a função de dissolver todos os reagentes da síntese, não afetando a interação template-monômero, a fim de não interferir na formação de sítios seletivos. O mesmo tem influência nas características morfológicas do polímero, especificamente na porosidade, justificando seu nome de solvente porogênico [94,112]. Usualmente, deve-se escolher solventes pouco polares e com baixa constante dielétrica para

não interferir na formação de sítios seletivos, bem como para evitar fortes interações intermoleculares com as cadeias poliméricas e, como consequência, promovendo a formação de poros na rede polimérica [94]. Gladis e Rao avaliaram diferentes solventes porogênicos na copolimerização de um IIP para UO_2^{2+} . Os solventes porogênicos estudados foram: 2-metoxietanol, metanol (MeOH), tetrahidrofurano (THF), ácido acético (HAc), dicloroetano (DCE), N,Ndimetilformamida (DMF) e tolueno. Com base nos resultados, a capacidade de adsorção foi maior para o IIP sintetizado na presença de 2-metoxietanol ($34,10 \text{ mg g}^{-1}$) em relação a MeOH ($11,28 \text{ mg g}^{-1}$), THF ($7,03 \text{ mg g}^{-1}$), HAc ($27,28 \text{ mg g}^{-1}$), DCE ($6,80 \text{ mg g}^{-1}$), DMF ($15,62 \text{ mg g}^{-1}$), tolueno ($6,62 \text{ mg g}^{-1}$) e nos respectivos polímeros não impressos. Os solventes porogênicos são classificados em apolar, polar apróticos e polar próticos. Os solventes apolares mais empregados em síntese de IIPs são o Tolueno e o Clorofórmio [121–123]. Já, entre os solventes polares apróticos mais utilizados para este fim, destacam-se: diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN) e dimetilsulfóxido (DMSO) [43,124–126]. E por fim, os solventes porogênicos polares próticos mais utilizados nas sínteses de IIPs são o metanol (MeOH), o etanol (EtOH) e o ácido acético (HAc) [2,127–130]. Os solventes apolares apresentam baixas constantes dielétricas (<15) e baixo momento dipolar, assim as interações do íon metálico ou das moléculas com o solvente apolar é por meio de forças de dispersão de London. Os solventes polares próticos se caracterizam por conter na estrutura átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (F-H, O-H e N-H) e, portanto, podem formar ligações de hidrogênio, uma vez que esse hidrogênio apresenta caráter ácido, assim o solvente estabiliza os íons metálicos por meio dos pares de elétrons livres não compartilhados presentes no elemento eletronegativo, enquanto, os ânions são estabilizados por ligações de hidrogênio. Já os solventes polares apróticos não formam ligação de hidrogênio porque a ligação C-H não é polarizável. Estes solventes possuem constantes dielétricas e momento dipolar relativamente maiores que os polares próticos. Os solventes polares apróticos também podem estabilizar os íons metálicos ou moléculas por meio dos pares de elétrons livres presentes no átomo de nitrogênio ou oxigênio, e os ânions por forças dipolo permanente ou dipolo induzido. Desta forma, os solventes próticos polares estabilizam melhor os íons metálicos, enquanto, os solventes apróticos polares estabilizam melhor os ânions [94].

✚ Agente de Ligação Cruzada: O agente de ligação cruzada efetua reações radiculares entre si e com os monômeros funcionais para a formação da matriz polimérica. O mesmo garante rigidez na matriz polimérica, controle da morfologia e estabilidade dos sítios de ligação impressos, que por sua vez, é alcançada pela adição de quantidades elevadas do reagente em relação ao monômero funcional, comumente utilizados na proporção de 4:1 (mol/mol). Da mesma forma que o monômero funcional, os agentes reticulantes também contém na estrutura um ou mais grupos vinílicos. Os mono-vinilados geralmente formam cadeias lineares, enquanto, o bi-, tri- ou tetra- (multifuncionais) formam cadeias ramificadas com diferentes arranjos moleculares [94,112]. Os agentes de ligação cruzada utilizado em síntese de IIP são: dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), divinilbenzeno (DVB), 3-(acriloiloxi)-2-hidroxipropil metacrilato, N,n-metileno-bis-acrilamida (MBA), trimetacrilato de trimetilolpropano ou Trimetacrilato de 2,2-bis(hidroximetil) butanol (TMPTMA ou TRIM), triacrilato de pentaeritritol (PETRA) e tetracrilato de pentaeritritol (PETEA) [95]. De todos os agentes reticulantes citados, o EGDMA (reticulante bifuncional) é o agente de ligação cruzada mais empregado na síntese de IIP devido à sua capacidade para formar polímeros térmica e mecanicamente estáveis, além de permitir a obtenção de materiais porosos. Assim, altas proporções desse reagente, em relação ao monômero funcional, devem ser utilizadas [131,132].

✚ Iniciador Radicalar: O iniciador radicalar desempenha uma importante função em reações de polimerização, sendo ele o responsável por gerar radicais livres durante todas as etapas da síntese. Estes radicais podem ser gerados sob condições suaves, como o aumento da temperatura (processo termoquímico, 50-60° C) ou incidência de radiação UV (processo fotoquímico, 4-15° C), devido a que o iniciador radicalar geralmente possui ligações fracas que tem baixas energias de dissociação de ligação. A escolha destes agentes não depende somente da interação íon molde-monômero funcional, mas também do tipo de síntese empregada [112]. Os iniciadores radiculares mais utilizados na síntese de IIP são: 2,2'-azo-isobutironitrila (AIBN), azobisdimetilvaleronitrila, 4,4'-azo(ácido 4-cianoaléico), próxido de benzoila e dimetilacrilato de benzila. Logo, AIBN é o mais empregado na síntese dos polímeros ionicamente impressos [95].

Os IIPs apresentam diversas vantagens frente a outros adsorventes utilizados em SPE devido à elevada seletividade, custo relativamente baixo dos reagentes da

síntese, estabilidade térmica e mecânica, capacidade de fácil regeneração após usar ácidos minerais diluídos na etapa de pré-concentração. Além disso, possibilitam a pré-concentração dos íons metálicos em uma ampla faixa de pH. A elevada seletividade dos IIP em relação a outros adsorventes é explicada a partir das cavidades formadas (sítios de ligação), que possuem tamanho, carga, geometria de coordenação e número de coordenação específicos, além do efeito de memória, devido à interação entre o template (íon metálico) e o monômero funcional por meio de forças eletrostáticas ou ligação covalente coordenada. Porém, a limitação referente ao reconhecimento seletivo do íon metálico está relacionada diretamente com as estratégias de síntese e os métodos de polimerização adaptados [95].

2.4.2. Estratégia para síntese de IIP

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para a síntese de polímeros ionicamente impressos, entre elas, a polimerização em massa ou “bulk” [133,134], polimerização por suspensão [135], polimerização por precipitação [136,137], polimerização por impressão em superfície [51,126], polimerização por enxerto “grafting” [138,139], polimerização por sol-gel [140,141] e a polimerização por emulsão [142]. Abaixo, são apresentadas essas estratégias, mencionando as características de cada uma.

✚ Polimerização em massa ou “bulk”: A polimerização em “bulk” é a estratégia tradicionalmente empregada para a síntese de IIP em que os reagentes (íon metálico, monômero funcional, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são dissolvidos em um solvente apropriado dentro de um frasco selado na ausência de oxigênio. O polímero obtido apresenta consistência rígida e heterogênea, sendo necessário empregar, após a síntese, procedimentos de trituração e peneiramento antes do uso, a fim de uniformizar o tamanho das partículas. Existem algumas vantagens associadas à polimerização em bulk, como a simplicidade do processo e a eliminação da necessidade de remover solventes após a reação. Além disso, em alguns casos, pode resultar em polímeros com maior heterogeneidade em comparação com os outros métodos que utilizam maiores quantidades de solventes. No entanto, é importante notar que a polimerização em bulk pode apresentar desafios, como o controle da temperatura durante a reação,

a homogeneidade da mistura de monômeros e a possível formação de impurezas. Cada método de polimerização tem suas vantagens e desvantagens, e a escolha entre eles dependerá das propriedades desejadas do polímero final e das condições específicas do processo de fabricação [133,134].

✚ Polimerização por Suspensão: A polimerização por suspensão é a estratégia tradicionalmente empregada para a síntese de IIP em que os reagentes da síntese são dissolvidos em solvente orgânico apolar e, em seguida, adicionados em uma fase imiscível (normalmente polar) contendo agentes estabilizantes (tensoativo) para formar uma fase dispersiva (com a fase apolar no interior da micela), evitando a coagulação das gotas de emulsão. A reação de polimerização ocorre dentro das gotas de emulsão, após aplicação de aquecimento ao meio sob agitação, permanecendo em suspensão com a fase dispersiva, que faz com que o polímero seja produzido em formato de esferas. A água é usualmente empregada como fase imiscível, e o álcool polivinílico e sais inorgânicos como tensoativos. O estabilizante afeta o tamanho e a forma das partículas, bem como sua cristalinidade e a transparência. Essa técnica oferece algumas vantagens, como a capacidade de produzir partículas de polímero de tamanho controlado e a possibilidade de escalonamento para produção em larga escala. No entanto, também pode apresentar desafios, como a necessidade de cuidados na estabilização das gotículas e na remoção eficiente da água no final do processo [135].

✚ Polimerização por Precipitação: A polimerização por precipitação é semelhante à polimerização por “bulk”, se diferenciando pela maior quantidade de solvente (cerca de 5 vezes maior) e agitação constante durante a síntese, visando impedir a formação de uma massa polimérica. A precipitação ocorre quando a microesfera adquire maior densidade que a solução durante a reação, tornando-se insolúvel. Após a síntese, as microesferas são separadas por centrifugação e lavadas com mistura de solventes para remover o excesso de reagente de síntese. Esse método oferece algumas vantagens, como a capacidade de controlar o tamanho e a morfologia das partículas de polímero produzidas. No entanto, é importante otimizar as condições de reação para garantir um controle adequado do processo e evitar problemas como aglomeração indesejada de partículas [136,137].

✚ Polimerização por Impressão em Superfície: A polimerização por impressão em superfície ocorre na superfície de um sólido suporte que é ativada ou modificada quimicamente, para ancorar moléculas que possuem em sua

estrutura o grupo vinílico para que ocorra a polimerização. Todos os reagentes são dissolvidos no solvente e misturados com o sólido suporte, e a reação de polimerização começa com o aumento da temperatura ou incidência de radiação UV em atmosfera de nitrogênio. Nesta estratégia de síntese, o íon molde pode ser removido facilmente por estar apenas na superfície do material, tornando as cavidades seletivas, mas acessíveis à adsorção do íon metálico [33].

✚ Polimerização por Enxerto “grafiting”: A polimerização por enxerto é um processo no qual uma cadeia polimérica (o polímero base) é formada a partir de monômeros que se polimerizam e se ligam covalentemente a uma estrutura polimérica existente, chamada de polímero hospedeiro ou tronco. Esse processo cria uma estrutura em que uma parte da cadeia polimérica é derivada de um monômero diferente do restante da cadeia. Nesta estratégia é empregado um suporte polimérico com poros esféricos como base do IIP. O template, monômero bifuncional, agente de ligação cruzada e iniciador radicalar são dissolvidos no solvente porogênico e adicionados no suporte polimérico até preencher os poros do mesmo. A reação de polimerização começa com o aumento da temperatura ou incidência de radiação UV em atmosfera de nitrogênio e após a polimerização, as microesferas são suspensas, separadas e lavadas. A polimerização por enxerto apresenta vantagens como a possibilidade de produzir materiais com estrutura organizada de forma bidimensional em monocamada devido à imobilização do monômero, bem como tridimensionalmente por meio da etapa de impressão [138,139].

✚ Polimerização por Sol-gel: A polimerização por sol-gel é um processo que envolve a conversão de um sistema sol-gel, que consiste em partículas coloidais em uma solução (sol) para um material polimérico ou vítreo (gel). Na síntese de IIP pelo procedimento sol-gel, inicialmente a reação ocorre entre o íon metálico e o grupo seletivo do precursor funcional. O precursor (organosílica) e o agente de ligação cruzada (tetraetoxisilano -TEOS), são inicialmente hidrolisados para a formação de uma solução coloidal (sol) de partículas muito pequenas (1-100 nm), que em seguida, se interconectam (policondensação) para formar uma rede porosa rígida (gel). Os precursores mais comuns para este procedimento, que atuam como agente reticulante, são o 3aminopropiltriétoxisilano (APTES), o feniltrimetoxisilano (PTMS), o tetrametoxisilano (TMOS) e o tetraetoxisilano (TEOS), responsáveis pela formação da rede polimérica, e os ácidos e bases

podem ser utilizados como catalisadores da síntese. Neste processo, a presença de surfactantes permite controlar o tamanho da cavidade seletiva, facilitando o acesso do íon metálico devido à rápida transferência de massa. Este tipo de procedimento permite obter polímeros com dupla impressão, ou seja, a formação da cavidade seletiva depende da interação íon metálico-precursor funcional e do surfactante. O método sol-gel é versátil e oferece controle sobre a composição química e a estrutura do material final [140,141].

✚ Polimerização por emulsão: A polimerização por emulsão ocorre em partículas dispersas em uma fase líquida contendo um surfactante. Essa técnica é comumente usada para a produção de polímeros heterogêneos em forma de partículas pequenas, geralmente na faixa de nanômetros a micrômetros. Nesta polimerização, a fase orgânica (template, monômero e agente de ligação cruzada) é dispersa em água (fase polar). Para isto, é usado um surfactante como dodecil sulfato de sódio, que promove a formação de micelas, onde o iniciador radicalar fará com que aconteça a polimerização. Nesta estratégia de síntese, a vantagem é que não requer a utilização de solventes orgânicos, além da produção de polímeros diretamente em sua forma final desejada, sem a necessidade de processos adicionais de moagem ou redução de tamanho.

2.5. POLÍMEROS IONICAMENTE IMPRESSOS MAGNÉTICOS (MIIPs)

Apesar dos polímeros impressos apresentarem vantagens como robustez, alta estabilidade em uma ampla gama de condições (temperatura, pressão, solventes, pH da solução) e produção de baixo custo, os polímeros impressos tradicionais apresentam algumas desvantagens, como cinética de ligação lenta, e heterogeneidade da distribuição do sítio de ligação. A fim de superar essas desvantagens, novas estratégias de síntese passaram a ser estudadas, dentre elas, a síntese do MIP sobre um sólido suporte. Recentemente, a abordagem de polímeros magnéticos de impressão molecular (*MMIP*, do inglês, *magnetic molecularly imprinted polymer*) vem sendo amplamente relatada na literatura [143–146]. Em 1998, Ansell e Mosbach relataram o primeiro uso de um polímero molecularmente impresso magnético, em que o um MIP para (S)-propranolol foi polimerizado na superfície do óxido de ferro e desde então, esse tipo de material é aplicado em amostras ambientais, alimentícias e biológicas [147]. O MMIP pode ser

empregado com sucesso como fase sólida para o método de extração em fase sólida magnética, onde o material adsorvente ou fase sólida com propriedades magnéticas é dispersa na matriz amostral e agitada vigorosamente com auxílio de agitadores mecânicos ou vortex, tornando a difusão do analito da solução para a fase sólida mais rápida. Além disso, a etapa de separação entre a fase sólida e a matriz aquosa é facilitada com a aplicação de um campo magnético externo, inutilizando etapas de filtração e centrifugação, tornando assim, os métodos de preparo de amostras mais rápidos e eficazes.

Nesse sentido, a combinação de IIPs com nanopartículas magnéticas, dando origem aos polímeros ionicamente impressos magnéticos (*MIIPs*, do inglês *magnetic ion-imprinted polymers*) também vêm sendo abordada na literatura, tornando os métodos de preparo de amostras para extração e pré-concentração de metais mais rápidos, eficientes e seletivos. Nos MIIPs, inicialmente são produzidas as nanopartículas magnéticas. Posteriormente, essas partículas são recobertas com sílica para formar o suporte magnético, o que aumenta sua estabilidade química e mecânica, facilitando a interação com polímeros. Por último, o IIP é sintetizado sobre esse suporte magnético revestido, possibilitando sua separação fácil da matriz amostral através do uso de um campo magnético externo (ímãs), eliminando assim a necessidade de colunas e processos de filtração e/ou centrifugação de amostras [8]. Comparativamente aos IIPs tradicionais, os MIIPs apresentam um trajeto de difusão mais curto e, por conseguinte, uma alta eficácia de extração, sem comprometer a seletividade.

Trabalhos recentes têm relatado com sucesso a síntese e aplicação de MIIPs para diversos tipos de metais (Quadro 1). Zhang e colaboradores desenvolveram um novo polímero ionicamente impresso magnético utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ como sólido suporte e APTS como monômero funcional para extração seletiva de Pb^{2+} ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$) em amostra ambiental utilizando MSPE como preparo de amostra. Os autores concluem que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$ exibiu alta seletividade para Pb^{2+} com fator de seletividade relativo superior a 3,75 na presença de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , podendo ser aplicado rapidamente para extração de Pb^{2+} em amostras ambientais com boas porcentagens de recuperação (>98%). Zhou e colaboradores em 2022, desenvolveram um novo nanocompósito magnético impresso com Ni^{2+} através da polimerização por impressão em superfície. Primeiramente, a bentonita carregada com nanopartículas de ferrita de cobalto foi utilizada como material base

do adsorvente, e o material foi revestido com ortossilicato de tetraetila (TEOS) para aumentar a estabilidade do material, dado origem ao suporte magnético bentonita/CoFe₂O₄/SiO₂. Em segundo lugar, o grupo vinílico foi introduzido na superfície do material por meio da reação com o viniltrióxissilano (VTES). Com a ação do iniciador radicalar (peróxido de benzoíla), a dupla ligação vinílica é aberta, e o acetato de vinila (VAc) sofre uma reação de polimerização na superfície do material para formar o acetato de polivinila. O nanocompósito proporcionou uma grande área de superfície específica, estrutura mesoporosa, excelente seletividade na presença de Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ e boa reutilização, suportando até 5 ciclos de adsorção-dessorção, podendo ser explorado para um desempenho mais ideal e possíveis aplicações práticas [55]. Outros MIIPs para Ni²⁺ também foram desenvolvidos por este mesmo grupo de pesquisa, com diferentes modificações no suporte magnético (CoFe₂O₄) para melhor suportar ao IIP [54,56].

Quadro 1. Polímeros ionicamente impressos magnéticos para adsorção de íons metálicos encontrados na literatura.

Analito	Suporte Magnético	Monômero / Ligante	Técnica Instrumental	LOD (µg L ⁻¹)	Ref.
Co ²⁺	Fe ₃ O ₄	bis(2-metacriloxietil) fosfato e glicilglicina	ICP OES	-	[32]
Ni ²⁺	CoFe ₂ O ₄	Acrilamida	-	-	[54]
Ni ²⁺	Bentonite/CoFe ₂ O ₄ /SiO ₂	PVA	ICP MS	-	[55]
Ni ²⁺	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	4-VP e MAA	ICP OES	0,58	[57]
Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄	MAA	FAAS	0,24	[114]
Cr ⁶⁺	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	4-VP	-	-	[118]
Au ³⁺	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @MPS	1-vinilimidazol	GFAAS	7900	[119]
Li ⁺	Fe ₃ O ₄ @C	N-propilacrilamida e benzo-12-coroa 4-éter	ICP OES	-	[148]
Cd ²⁺	Fe ₃ O ₄ @MWCNT	MMA e TAA	FAAS	1,13	[149]

Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄	ITA	FAAS	0,21	[150]
Cd ²⁺	MDMS	4-VP e MAH	ICP-AES	-	[151]
Cr ⁶⁺	GO-Fe ₃ O ₄	4-VP	-	-	[152]
Ce ³⁺	Fe ₃ O ₄	Acrilamida	ICP MS	0,008	[153]
Pb ²⁺	MnFe ₂ O ₄ @SiO ₂	APTES	ICP-AES	-	[154]
As ³⁺	MGO	MAA	ICP MS	-	[155]
Cd ²⁺ e Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄ @mSiO ₂	Papaína	GFAAS	-	[156]
Cr ⁶⁺	MMWCNTs-COOH	4-VP	ICP OES	-	[157]
Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	3-VTES	FAAS	0,48	[158]
Cu ²⁺	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	4-VP	FAAS	0,13	[159]

MAA: ácido metacrílico; TAA: Tris Aminoetil Amina; ITA: ácido itacônico; 4-VP: 4-vinilpiridina; MAH: N-metacrilolil-L-histidina; MDMS: nanopartículas de sílica mesoporosa dendrítica magnética; PVA: álcool polivinílico; GO: óxido de grafeno; APTES: (3-Aminopropil)triétoxissilano; MGO: óxido de grafeno magnético; m: mesoporoso; MWCNT: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; M: magnético; VTES: 3-viniltrietoxissilano.

3. OBJETIVO GERAL

Neste trabalho, teve-se tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar um polímero ionicamente impresso com propriedades magnéticas e modificado com um ligante quelante não-vinílico para a pré-concentração de Ni^{2+} em amostras de águas, chás e chocolate em pó e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama, visando desenvolver um método analítico rápido, sensível e seletivo.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar o polímero ionicamente impresso magnético modificado com PAN (MIIP-PAN) pela técnica de polimerização por impressão em superfície para pré-concentração e quantificação de íons Ni^{2+} ;
- ❖ Sintetizar o respectivo polímero controle (não impresso – MNIP-PAN) para avaliar tanto o efeito de impressão química no material;
- ❖ Sintetizar o polímero ionicamente impresso magnético com ausência do PAN (MIIP) para avaliar a sinergia do ligante quelante auxiliar;
- ❖ Caracterizar os materiais por meio de técnicas como espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raio-X (DRX), análise textural (área superficial, volume e diâmetro de poros) através das isotermas de adsorção-dessorção obtidas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), análise termogravimétrica (TGA) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).
- ❖ Otimizar parâmetros que influenciam no método de extração em fase sólida magnética (MSPE) empregando tanto a análise univariada quanto a análise multivariada;
- ❖ Avaliar o efeito do tempo na adsorção de íons Ni^{2+} no MIIP-PAN através do estudo de cinética de adsorção;

- ❖ Determinar a capacidade máxima de adsorção de íons Ni^{2+} no MIIP-PAN através de estudos de isotermas;
- ❖ Avaliar a seletividade dos materiais para adsorção de Ni^{2+} na presença de outros íons potencialmente competitivos;
- ❖ Determinar os parâmetros analíticos do método proposto para pré-concentração de íons Ni^{2+} , tais como: faixa linear, limite de detecção e quantificação, fator de pré-concentração, frequência analítica, precisão e exatidão, entre outros.
- ❖ Avaliar o efeito de interferência de íons potencialmente competitivos na pré-concentração de íons Ni^{2+} ;
- ❖ Avaliar a reusabilidade do MIIP-PAN;
- ❖ Determinar a concentração de Ni^{2+} em amostras de águas, de chás (verde, preto e camomila) e chocolate em pó com diferentes teores de cacau (50, 75 e 100%) pelo método proposto utilizando o MIIP-PAN como material adsorvente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes químicos utilizados nos experimentos foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultrapura do sistema ELGA PURELAB Maxim (High Wycombe, Bucks, UK), resistividade de 18,2 MΩ cm. Para evitar a contaminação de outros metais, todas as vidrarias foram mantidas por 24 horas em uma solução de ácido nítrico a 10% (v/v) (HNO₃, pureza 65%) adquirida da Sigma-Aldrich® (Darmstadt, Alemanha). Para a síntese de nanocompósitos, todos os reagentes também foram adquiridos da Sigma-Aldrich®: cloreto de ferro (III) (FeCl₃.6H₂O, pureza 97%), cloreto de ferro (II) (FeCl₂.4H₂O, pureza <99%), solução de hidróxido de amônio (NH₄OH, pureza 25%), ortossilicato de tetraetila (TEOS, pureza 98%), 3-(Trimetoxisilil)metacrilato de propilo (KH-570 ou MPS, pureza 98%), tolueno (pureza 99,8%), nitrato de níquel (II) hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O, pureza 99,99%), N,N-Dimetilformamida (DMF, pureza 99,8%), n-aliltioureia (ATU, pureza 98%), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN, pureza 99%), dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA, pureza 98%), 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN, pureza 98,0%).

As soluções de níquel (50,0 µg L⁻¹) foram preparadas a partir de uma solução-estoque padrão de 1000,0 mg L⁻¹ (SpecSol®, Belo Horizonte, Brasil) por meio de diluições apropriadas. O tampão amoniacoal foi preparado pela dissolução de quantidades adequadas de nitrato de amônio (NH₄NO₃, pureza 98%) em água ultrapura sem purificação adicional, seguido do ajuste do pH ao valor desejado com hidróxido de sódio (NaOH, pureza 97%), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich®. Para o estudo de seletividade, soluções de Ca²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺ foram preparadas a partir de suas soluções-padrão (1000 mg L⁻¹) da SpecSol® (Belo Horizonte, Brasil). Para o estudo de interferência, soluções de Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ e K⁺ foram preparadas a partir de suas soluções-padrão (1000 mg L⁻¹) da SpecSol® (Belo Horizonte, Brasil).

4.2. INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Todas as medidas de níquel foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica por chama da marca Shimadzu AA6601F (*FAAS, do inglês, flame atomic absorption spectrometer*; Shimadzu, Japão), equipado com uma lâmpada de cátodo oco de níquel (Hamamatsu Photonics, KK, Japão), operando a 8,0 mA e 232,0 nm como fonte de radiação, e uma lâmpada D₂ para correção de fundo (Hamamatsu Photonics, KK, Japão). A vazão de acetileno foi de 2,0 L min⁻¹ e a vazão de ar de 10 L min⁻¹. As medidas de pH foram realizadas utilizando um Methrom 827 pHmeter digital (Methrom, Suíça). O vortex (SCIOLOGEX® MX-S; Rocky Hill, CT, EUA) foi utilizado para o procedimento da extração em fase sólida magnética dispersiva (*DMSPE, do inglês, dispersive magnetic solid phase extraction*). Para a digestão ácida de amostras e materiais de referência certificados, foi utilizado um micro-ondas da marca Milestone Inc® Ethos One High Performance (Soriso, Itália).

Os nanocompósitos (Fe₃O₄; Fe₃O₄-SiO₂ e Fe₃O₄-SiO₂MPS), os polímeros impressos saturados com Ni²⁺ (MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-Ni²⁺) junto com os polímeros lavados (MIIP-PAN, MIIP) e o polímero não impresso (MNIP-PAN) foram caracterizados empregando algumas técnicas instrumentais e metodologias de análise, para compreender diferentes aspectos relacionados à composição, estrutura química, morfologia, textura, entre outras, destes materiais. Logo, os grupos funcionais presentes nos polímeros foram identificados mediante a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um espectrômetro FTIR (Bomem-Michelson, MB-100) operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm⁻¹, no método padrão de pastilhas de KBr. Para obtenção dos espectros, foram preparadas pastilhas com aproximadamente 1,0 mg de material e 500 mg de KBr, compactadas utilizando um molde para pastilhamento (Evacuatable KBr & Briquetting Pallet Dies) em uma prensa manual Schulz (Joinville, Santa Catarina, BR), aplicando-se uma força de 4 toneladas por aproximadamente 1 minuto. As medidas de difração de raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 Raio-X (Holanda), operando com raios-X incidentes (K α de 1,54060 Å) com o ângulo de 2 θ entre 5 e 40°, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. As identificações de fases e os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional *X'Pert HighScore Plus* (Almelo). Os parâmetros texturais dos polímeros, tal como a área superficial específica (SBET), o volume total de poros (VTP) e o diâmetro médio dos poros

(DMP) foram calculados por meio de isotermas de adsorção-dessorção com gás nitrogênio a 77 K (-196° C) e com pressões relativas entre $\sim 10^{-6}$ a 0,995 mmHg, utilizando o equipamento Quantachrome® Nova 1200e acoplado a um analisador automático de gases (todos –Quantachrome, Boynton Beach, FL, EUA). Para este estudo, inicialmente foram pesadas 150,0 mg do material e introduzidas em um tubo de amostragem de vidro de 9,0 mm com bulbo. Depois, o tubo contendo o material foi colocado no desgaseificador do equipamento e foi deixado durante 4 h a 120° C sob vácuo para eliminar a água adsorvida. Após, um bastão de vidro foi inserido dentro do tubo de amostragem para reduzir o volume total e em seguida o tubo foi colocado no analisador e imerso em banho de nitrogênio líquido (77 K) para realizar o estudo de adsorção com gás nitrogênio. As características morfológicas dos polímeros foram avaliadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um microscópio JEOL JEM-1400 a uma tensão de aceleração de 120 kV. Por fim, o magnetismo dos materiais foi avaliado por meio da análise de magnetometria de amostra vibrante, sendo realizada por meio de um magnetômetro (VSM MicroSense, Gaussímetro Modelo 32 KP) a 303 K com campo magnético varrido entre -20 e 20 kOe.

4.3. SÍNTESE DO POLÍMERO MAGNÉTICO IMPRESSO POR ÍONS Ni^{2+} (MIIP-PAN)

4.3.1. Síntese do Fe_3O_4

As nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram obtidas por meio do método de co-precipitação química de Fe(II) e Fe(III) em meio alcalino (Figura 7). Esta etapa envolveu a dissolução de 8,405g de FeCl_3 com 5,151g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada à 60 °C e atmosfera inerte (N_2) com agitação rigorosa. Após essa mistura, 38 mL de NH_4OH (25 – 28%) foi gotejado à solução e mantida em

reação por 1 hora. O Fe_3O_4 obtido foi lavado com água e etanol e seco à uma temperatura de 50 °C.

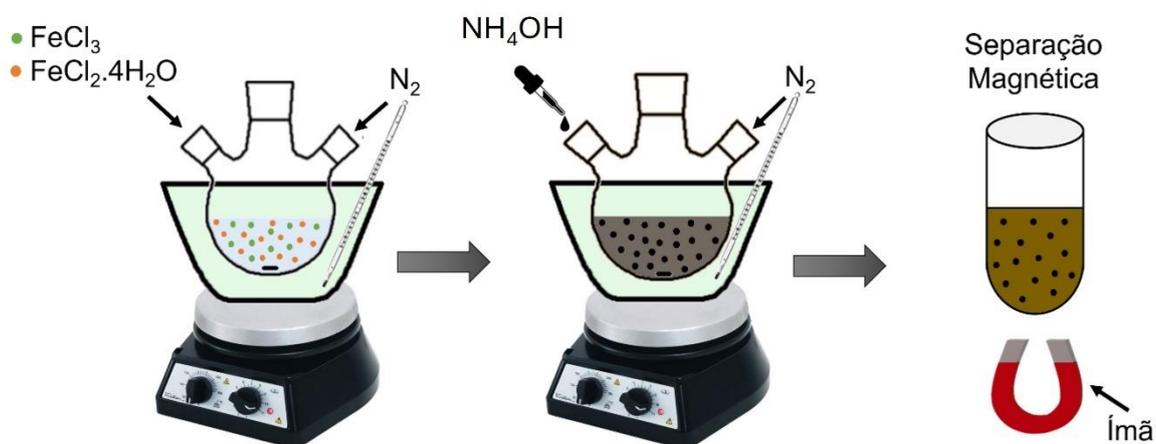


Figura 7. Esquema representativo da síntese de Fe_3O_4 . Fonte: Autoria Própria.

4.3.2. Síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$

O revestimento com sílica sobre o Fe_3O_4 foi realizado segundo Pizan-Aquino et al. (2020) [160], com algumas modificações. Assim, 2,0 gramas de Fe_3O_4 foi disperso em 27 mL de água com 267 mL de etanol. Após dispersão, 13,3 mL de TEOS foi adicionado à solução, que permaneceu em agitação por 12 h e temperatura ambiente. Posteriormente, 1,5 g de material obtido ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$) foi disperso em 270 mL de tolueno, seguido da adição de 30 mL de KH-570. A mistura foi mantida em reação por 12 h sob atmosfera N_2 (Figura 8).

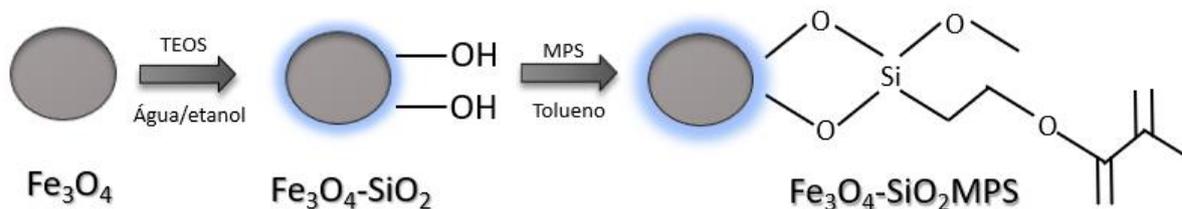
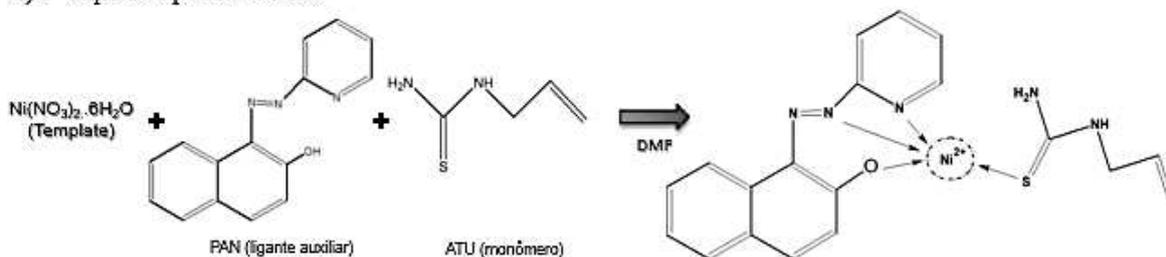


Figura 8. Esquema representativo da silanização do Fe_3O_4 . Fonte: Autoria Própria.

4.3.3. Síntese do MIIP-PAN

Para a síntese do MIIP-PAN, 0,29 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,249 g de PAN foram dissolvidos em 80 mL de DMF. Na sequência, 1,16 g de ATU foi adicionado à mistura e mantido sob agitação por 2 h (Figura 9A). Após agitação, 1 grama de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, 1,15 mL de EGDMA e 100 mg de AIBN foram adicionados, simultaneamente. A mistura foi purgada com N_2 por 10 min, o frasco selado e deixado sob aquecimento a 60°C por 24 hs (Figura 9B). A remoção do molde foi com solução de tiourea (1%) em HCl (2 mol L^{-1}) [119,125,161–164].

A) 1ª etapa: complexo metálico



B) 2ª etapa: Polimerização

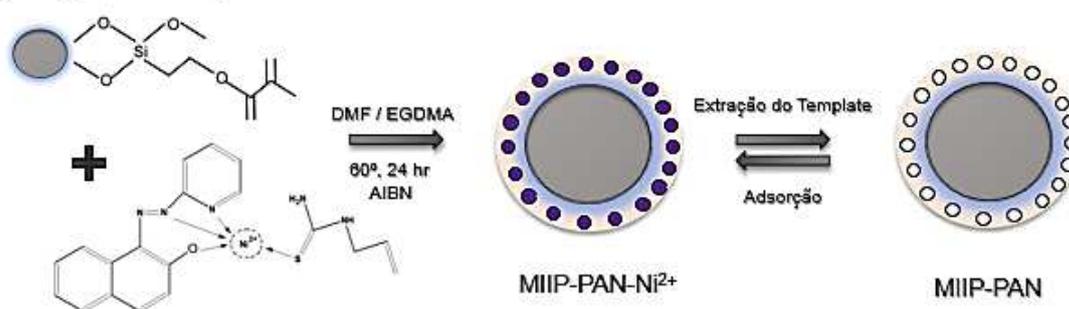


Figura 9. Esquema representativo do MIIP-PAN. Fonte: Autoria Própria.

O polímero magnético não impresso (MNIP-PAN) e o polímero impresso por íons sem o ligante quelante auxiliar (MIIP) também foram sintetizados sob as mesmas condições, mas na ausência do íon molde e do ligante PAN, respectivamente. No Quadro 2, são apresentados de forma geral os polímeros sintetizados neste estudo.

Quadro 2. Descrição geral dos polímeros sintetizados neste estudo.

Polímero	Descrição Geral
MIIP-PAN- Ni^{2+}	Polímero magnético impresso carregados com o ligante PAN e com o Ni^{2+} na matriz polimérica.

MIIP-PAN	Polímero magnético impresso carregados com o ligante PAN e com o Ni ²⁺ removido da matriz polimérica.
MIIP-Ni ²⁺	Polímero magnético impresso sem o ligante PAN e com o Ni ²⁺ na matriz polimérica.
MIIP	Polímero magnético impresso sem o ligante PAN e com o Ni ²⁺ removido da matriz polimérica.
MNIP-PAN	Polímero magnético não impresso carregado com o ligante PAN.

4.4. PROCEDIMENTO DE DMSPE E DETERMINAÇÃO POR FAAS

Em condições otimizadas, uma amostra/solução padrão com pH ajustado foi transferida para o frasco de polietileno de 50 mL. Em seguida, 50,0 mg do MIIP-PAN foram adicionados à solução e a mistura foi agitada rigorosamente por 4 minutos. Posteriormente, o nanocompósito foi separado da solução empregando de um ímã (neodímio) e então, os íons Ni²⁺ adsorvidos no MIIP-PAN foram eluídos utilizando solução de tioureia (1%) em meio ácido (HCl – 2 mol L⁻¹) por 4 minutos. Finalmente, os íons Ni²⁺ desorvidos foram então determinados por FAAS.

4.5. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA DMSPE

4.5.1. Efeito do pH

O efeito do pH sobre a pré-concentração de íons Ni²⁺ nos nanocompósitos foi avaliado de forma univariada a partir de experimentos realizados na faixa de pH de 5,0 a 10,0, ajustados com solução tampão (NH₃/NH₄⁺ - 0,1 mol L⁻¹). Sob pH ótimo, o efeito da concentração da solução tampão na adsorção de íons Ni²⁺ também foi estudado na ausência e na presença de NH₃/NH₄⁺ com diferentes concentrações (0,05; 0,10 e 0,50 mol L⁻¹).

4.5.2. Planejamento fatorial 2⁴

Os parâmetros que desempenham papéis importantes na DMSPE foram avaliados por meio de um planejamento fatorial 2⁴, conforme mostra o Quadro 3.

Os resultados (valores de absorvância) foram interpretados por meio do diagrama de Pareto, processado pelo software STATISTICA 10.0 (StatSoft, Tulsa, EUA), na qual todos os experimentos foram realizados de forma aleatória e em duplicata. A significância estatística de cada fator foi observada quando a barra de efeito ultrapassa a linha vertical do nível de 95% de confiança [165]. Todos os experimentos foram realizados utilizando 30 mL de solução contendo $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} em pH 10,0 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 30 mg de polímero, 4 minutos de tempo de pré-concentração, 2 minutos de tempo de eluição utilizando 2 mL de solução de tiourea (1%) em meio ácido ($\text{HCl} - 2 \text{ mol L}^{-1}$) como eluente.

Quadro 3. Parâmetros e níveis estudados pelo planejamento fatorial 2^4 .

Parâmetros	Nível (-)	Nível (+)
Massa adsorvente / mg	10,0	30,0
Tempo de pré-concentração / min	2,0	4,0
Tipo de eluente	$\text{HCl} (2 \text{ mol L}^{-1})$	Tiourea (1%) em meio ácido ($\text{HCl} 2 \text{ mol L}^{-1}$)
Tempo de eluição / min	2,0	4,0

4.5.3. Estudo univariado da massa de adsorvente

Após a triagem realizada por meio do planejamento fatorial, a massa de polímero foi otimizada em diferentes quantidades de MIIP-PAN (30, 50 e 70 mg). Para este estudo, 30 mL de uma solução contendo $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} com pH devidamente ajustado foi pré-concentrado no MIIP-PAN. Após a pré-concentração, os íons Ni^{2+} retidos no material foram eluídos com 2 mL de eluente (solução de tiourea (1%) em meio ácido ($\text{HCl} 2 \text{ mol L}^{-1}$)) e a solução levada para análise no FAAS.

4.5.4. Estudos univariados dos volumes de amostra e eluição

Os volumes de amostra estudados foram de 30 e 45 mL. Para tal, uma solução contendo $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} com pH previamente ajustado foi pré-

concentrado utilizando 50 mg de MIIP-PAN durante um tempo de 4 minutos. Após a pré-concentração, os íons Ni^{2+} retidos no material foram eluídos para posteriormente análise no FAAS.

Por fim, o volume de eluição também foi estudado de forma univariada e sob condições previamente otimizadas, em diferentes quantidades (0,5; 0,75; 1,0 e 2 mL) de eluente (solução de tiourea (1%) em meio ácido (HCl 2 mol L^{-1})).

4.6. ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Estudos cinéticos de adsorção do Ni^{2+} no MIIP-PAN foram realizados a partir dos experimentos em batelada à temperatura ambiente, agitando 20 mg do nanocompósito com 10,0 mL de solução de Ni^{2+} na concentração de 3,0 mg L^{-1} por diferentes períodos (0,5 – 100,0 min) em uma mesa agitadora a 130 rpm. O pH das soluções foi fixado em 10,0 utilizando tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (0,1 mol L^{-1}). Após o tempo de agitação, o material foi separado da solução por meio de um campo magnético externo e o sobrenadante foi utilizado para calcular as quantidades de Ni^{2+} retidas no adsorvente (Q_e) de acordo com a equação 1:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1)$$

onde C_o é a concentração inicial de Ni^{2+} (mg L^{-1}), C_e é a concentração dos íons em equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa adsorvente (g). Os dados cinéticos foram então aplicados aos modelos cinéticos de adsorção, como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Os experimentos para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados de forma semelhante ao procedimento cinético. Assim, 10,0 mL de solução de Ni^{2+} em concentrações variando de 0,01 a 55,00 mg L^{-1} foram agitados por 50 min com MIIP-PAN. Os resultados foram aplicados aos modelos de Langmuir, Freundlich, e Langmuir-Freundlich de sítio único e duplo.

4.7. ESTUDO DE SELETIVIDADE

A seletividade do MIIP-PAN, MIIP e MNIP-PAN para o íon Ni^{2+} foi realizada na presença dos cátions potencialmente competitivos, como Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}

e Zn^{2+} por apresentarem semelhanças em termos de carga (2+), além da capacidade de interagir com átomos de enxofre (bases moles) e nitrogênio (bases moles intermediárias) presentes na estrutura da ATU e PAN, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos em batelada, utilizando 50,0 mg de polímero (MIIP-PAN, MIIP e MNIP-PAN) em 45,0 mL de uma solução binária contendo $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+}/Cd^{2+} , Ni^{2+}/Ca^{2+} , Ni^{2+}/Cu^{2+} , Ni^{2+}/Mg^{2+} e Ni^{2+}/Zn^{2+} , sob condições otimizadas de pH (pH 10,00 – NH_3/NH_4^+ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após 4 min de agitação em vortex, a mistura foi separada com o auxílio de um imã, e o sobrenadante foi removido para análise direta no FAAS.

Os coeficientes de distribuição (K_d), de seletividade ($k_{MIIP-PAN}$, $k_{MNIP-PAN}$ and $k_{MIIP-PAN, MIIP}$) e de seletividade relativa (k') foram calculados por meio das equações 2-4.

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{C_f \cdot m} \quad (2)$$

onde C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais de Ni^{2+} e dos íons metálicos competitivos ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$), V é o volume da solução em litros (0,45) e m é a massa do polímero utilizada (0,05 g).

$$k_{Ni^{2+}/M^{2+}} = \frac{K_d(Ni^{2+})}{K_d(M^{2+})} \quad (3)$$

$$k' = \frac{k_{Ni^{2+}/M^{2+}}(MIIP-PAN)}{k_{Ni^{2+}/M^{2+}}(NIP \text{ ou } MIIP)} \quad (4)$$

4.8. PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO PROPOSTO E REUSO DO MIIP-PAN

O desempenho do método proposto para a pré-concentração de íons Ni^{2+} foi avaliado a partir do resultado dos parâmetros analíticos, tais como linearidade da curva analítica, fator de pré-concentração (FPC), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), eficiência de pré-concentração (EP), índice de consumo (IC), fator de enriquecimento (FE), frequência analítica (FA) e precisão e exatidão, utilizando o MIIP-PAN para DMSPE e detecção por FAAS sob condições otimizadas.

Para isso, curvas analíticas foram construídas por meio da pré-concentração de soluções contendo Ni^{2+} na faixa linear de $5,0$ a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ sob condições

previamente otimizadas. Além disso, uma curva analítica foi construída sem a etapa de pré-concentração (leitura direta no FAAS) na faixa de concentração de 500 a 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} .

O FPC foi calculado por meio da razão do coeficiente angular da curva analítica obtida com a etapa de pré-concentração e o coeficiente angular da curva analítica sem a etapa de pré-concentração, enquanto a eficiência de pré-concentração (EP) é definida como o fator de pré-concentração em um minuto e calculada através da razão entre o FPC e o tempo de pré-concentração (4 min). O índice de consumo (IC) foi calculado através da razão entre o FPC e o volume de amostra (45 mL), já o fator de enriquecimento (FE) foi obtido pela razão entre o volume de amostra (45 mL) e o volume final após eluição (0,5 mL). A frequência analítica (FA) definiu a quantidade de experimentos realizados por hora.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC [167], em que $\text{LD} = (3 \times \text{SD})/b$ e $\text{LQ} = (10 \times \text{SD})/b$, sendo SD de $n = 10$ da medida do branco analítico e $b =$ coeficiente angular da curva analítica. O LD corresponde à menor concentração do analito detectado pelo método proposto, mas não necessariamente quantificada, enquanto, o LQ é a menor concentração do analito detectada que pode ser medida com precisão e exatidão através de condições experimentais. Por fim, a precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade ($n=10$) pré-concentrando soluções contendo 5, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons Ni^{2+} , sob condições otimizadas.

Com a finalidade de investigar a reutilização e estabilidade do nanocompósito MIIP-PAN, o material polimérico foi submetido a vários ciclos de adsorção-dessorção consecutivos sob condições otimizadas.

4.9. ESTUDOS DE INTERFERENTES

A influência dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ no método proposto foi avaliada considerando a presença comum desses íons em diferentes proporções nas amostras a serem analisadas. Este estudo foi realizado por meio da pré-concentração de 45,0 mL de soluções binárias contendo Ni^{2+} (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o possível íon interferente, em diferentes proporções, como mostra no Quadro 4. O efeito de interferência foi estimado comparando o sinal analítico (absorbância e altura de pico) obtido na ausência e presença do íon interferente (valores de

recuperação de 90 a 110%). Esses íons foram escolhidos por características semelhantes ao níquel e são cátions comumente encontrados em amostras ambientais e alimentares.

Quadro 4. Proporções avaliadas para cada íon estudado como potencial interferente.

Íons Interferentes	Proporções estudadas para $[\text{Ni}^{2+}] - 50 \mu\text{g L}^{-1}$			
Cd^{2+}	1:1	1:10	-	-
Cu^{2+}	1:1	1:10	-	-
Mn^{2+}	1:1	1:10	-	-
Zn^{2+}	1:1	1:10	-	-
Mg^{2+}	1:1	1:10	1:100	
Ca^{2+}	1:1	1:10	1:100	1:1000
Na^+	1:1	1:10	1:100	1:1000
K^+	1:1	1:10	1:100	1:1000

4.10. PREPARO DAS AMOSTRAS

Para avaliar a aplicabilidade do método proposto e o desempenho analítico do nanocompósito na determinação de íons Ni^{2+} , amostras de água, chocolate em pó e chás foram adquiridas e analisadas. Amostras de água da torneira foram coletadas no Campus da Universidade Estadual de Londrina, enquanto amostras de água mineral (3 marcas diferentes), chás (verde, camomila e preto) e chocolate em pó em diferentes porcentagens de cacau (50, 70 e 100 %) foram adquiridos em supermercados da cidade de Londrina, Paraná, Brasil.

As amostras de chá tiveram suas infusões preparadas de acordo com as instruções do fabricante. Assim, para preparo, um saquinho contendo 2,0 g de chá foi infundido por 5 minutos em 250,0 mL de água a 80 °C. As amostras tiveram seu pH ajustado para 10,0 e foram submetidas ao método de DMSPE previamente otimizado. Para fins de comparação, as amostras de chá também foram submetidas ao processo de digestão assistida por micro-ondas, seguindo a rampa descrita por

Almeida et al. (2021) [168], com modificações. Para isso, 500,0 mg de chás foram transferidos para frascos de Teflon® e mantidos durante a noite numa mistura de 10,71 mL de HNO₃ concentrado e 2,85 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Posteriormente, a mistura foi submetida a digestão com o forno micro-ondas, fazendo uso da seguinte programação de rampa de aquecimento: Aquecimento até 80 °C em 10 minutos, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, aquecimento até 120 °C em 7 minutos, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, aquecimento até 190 °C em 15 minutos, mantendo nessa temperatura por 20 minutos. A potência utilizada em toda a rampa foi 700W. Por fim, as amostras digeridas foram transferidas para béqueres e aquecidas em chapa de aquecimento até quase a secura. As amostras foram diluídas a 250,0 mL em frasco volumétrico, tendo seu pH ajustado, e submetidas ao método de pré-concentração em condições otimizadas.

Para a digestão de chocolate em pó (50, 70 e 100% de cacau) 200 mg da amostra foi pesado em frasco de Teflon® e deixadas em overnight para uma pré-digestão com uma mistura de 10,0 mL de HNO₃ concentrado e 4,0 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Posteriormente, a mistura foi submetida a um forno de micro-ondas, utilizando-se a rampa de aquecimento de acordo com Tarley et al (2017): Aquecimento até 80 °C em 10 minutos, mantendo nessa temperatura por 6 minutos, aquecimento até 120 °C em 7 minutos, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, aquecimento até 190 °C em 15 minutos, mantendo nessa temperatura por 20 minutos. A potência utilizada em toda a rampa foi 700W [169]. Por fim, as amostras digeridas foram transferidas para béqueres e aquecidas em chapa de aquecimento até quase secura e transferidas para frascos volumétricos de 250,0 mL, e submetidas ao método de pré-concentração sob condições otimizadas.

Por fim, a exatidão do método foi avaliada pela aplicação do método proposto em dois materiais certificados de referência: SEM – 1573a (folhas de tomate) e BCR – 191 (pão integral). Para a análise do SRM – 1573a, 100 mg foram pesados e transferidos para o frasco de Teflon®. Em seguida, foram adicionados 10,0 ml de HNO₃ concentrado e 4,0 ml de H₂O₂ a 30%, e a mistura foi mantida em overnight. Posteriormente, a mistura foi submetida a um forno de micro-ondas, utilizando-se a seguinte rampa de aquecimento: Aquecimento até 100 °C em 8 minutos, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, aquecimento até 150 °C em 5 minutos, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, aquecimento até 180 °C em 5 minutos, mantendo nessa temperatura por 10 minutos. A potência utilizada

em toda a rampa foi 700W [170]. as amostras digeridas foram transferidas para béqueres e aquecidas em chapa de aquecimento até quase a secura. O resíduo foi diluído em 100 mL com pH previamente ajustado e submetido ao método de DMSPE otimizado. Para a análise do BCR – 191, 400 mg da amostra foram pesados com precisão e transferidos para frascos de Teflon®, seguidos da adição de 12,0 mL de HNO₃ concentrado e 2,0 mL de H₂O₂ e mantidos em overnight durante a noite. Utilizou-se a seguinte rampa de aquecimento para mineralização da amostra: aquecimento a 120° C em 13 min, aquecimento a 170° C em 16 min, aquecimento a 190° C em 10 min e manutenção dessa temperatura por 10 min. Durante todos os programas de aquecimento, a potência foi ajustada para 700W. As amostras digeridas foram aquecidas até perto da secura. O resíduo foi diluído para 100 mL e teve seu pH ajustado e submetido ao método desenvolvido e otimizado [171].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho FTIR permitiu registrar os principais grupos funcionais presentes no polímero, bem como a confirmação do recobrimento com sílica na superfície da magnetita (Fe_3O_4). Na Figura 10 pode-se identificar os grupos de SiO_2 após o recobrimento com o TEOS e com o KH-570.

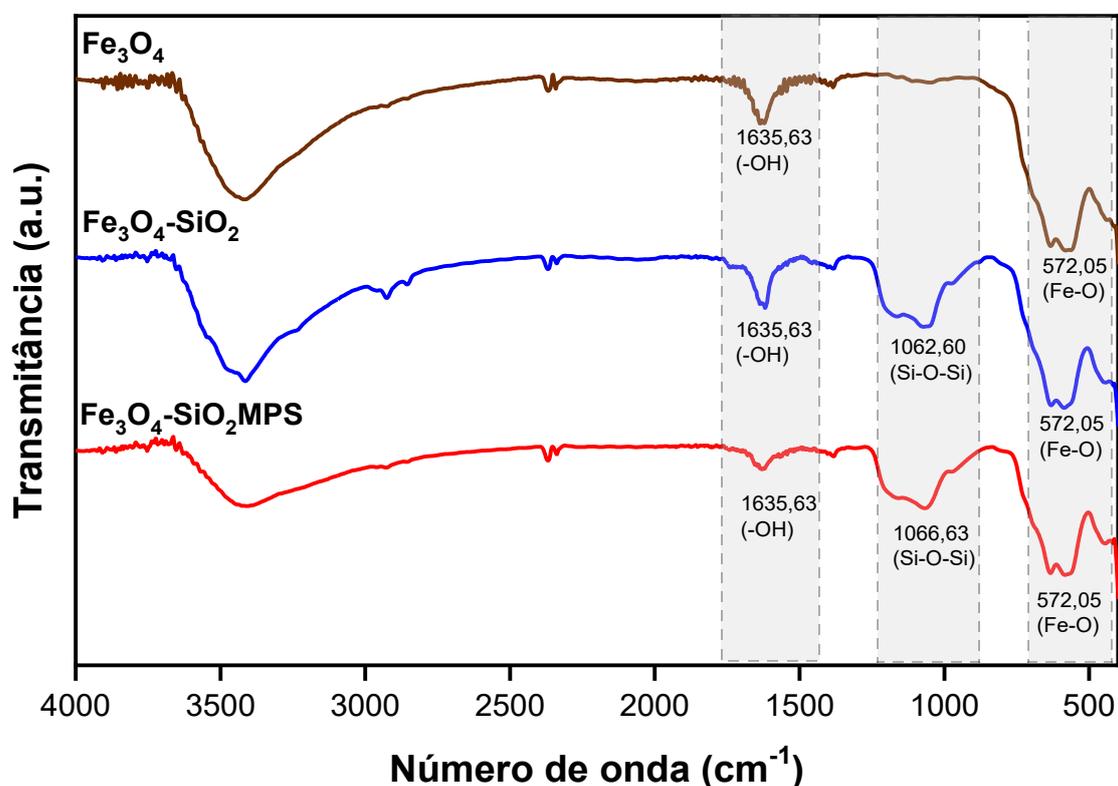


Figura 10. Espectros de FTIR do Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$.

As bandas em $572,05 \text{ cm}^{-1}$ presentes em todos os espectros são atribuídas ao estiramento da ligação Fe-O presentes na magnetita (Fe_3O_4), confirmando que após as modificações, a propriedade magnética do material foi mantida. Nos espectros $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$ uma banda pode ser observada próxima

a $1066,63\text{ cm}^{-1}$ sendo atribuída às vibrações da ligação Si-OH e Si-O-Si, resultante da deposição de sílica sobre o óxido de ferro [160,172]. As bandas em $1635,63$ e 3422 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de OH de água adsorvida no material [46].

O FTIR dos polímeros MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN, MIIP-Ni²⁺, MIIP e MNIIP-PAN são mostrados na Figura 11. As bandas presentes em 572 cm^{-1} e 445 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação Fe-O presente na magnetita, mostrando que, após a polimerização, as propriedades magnéticas foram preservadas, bem como a presença de sílica no material, confirmada pelas bandas em 1166 cm^{-1} . Uma banda intensa na faixa de 3419 cm^{-1} pode ser observada em todos os polímeros, o que é atribuído ao alongamento O-H da molécula de água adsorvida, enquanto os sinais em 2958 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento assimétrico C-H das ligações CH₂ e CH₃ da cadeia polimérica e EGDMA. As bandas presentes em 1630 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento assimétrico e à deformação vibracional da amina secundária (H-N-H) presente tanto no monômero funcional (ATU) quanto no ligante quelante (PAN), podendo ser atribuídas também ao alongamento do grupo vinil (H₂C=CH⁻). Em 1435 cm^{-1} observa-se uma banda de absorção que pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação N-C-N e à vibração assimétrica do C=S presente no monômero ATU [46,107,173].

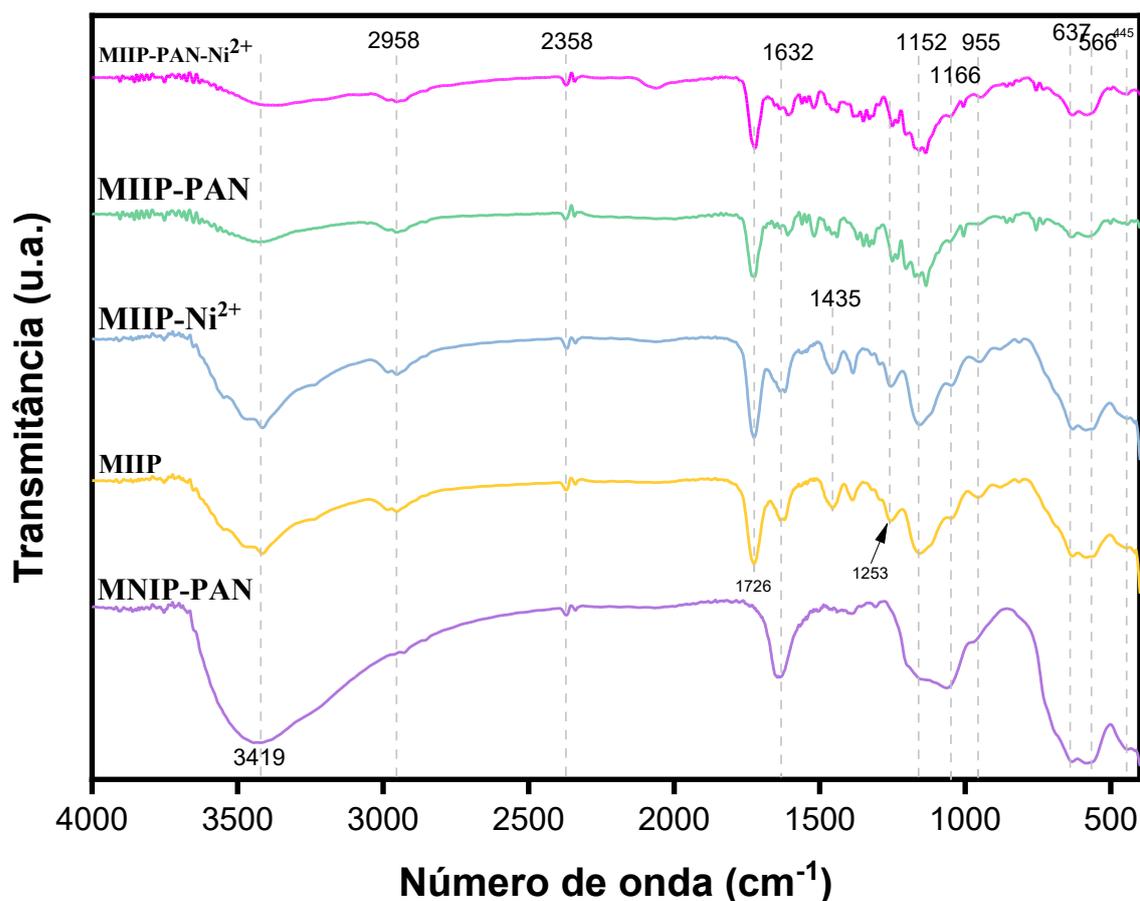


Figura 11. Espectro de FTIR dos nanocompósitos: MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN, MIIP-Ni²⁺, MIIP e MNIP-PAN.

5.1.2. Difração de Raio-X

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas de raios-X dos materiais Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂MPS, MIIP-PAN, MIIP e MNIP-PAN, onde 2θ é o ângulo de difração. Nos difratogramas, seis picos característicos da estrutura cúbica do óxido de ferro (Fe₃O₄) com índices de difração d(220), d(311), d(400), d(422), d(511) e d(440), foram observados e confirmados pela posição dos picos padrão de raio-X da magnetita de acordo com o arquivo JCPDS n° 19-0629. Na figura 12A, além dos picos de difração referentes ao óxido de ferro, notou-se o surgimento, ainda que discreto, do halo da sílica amorfa em 2θ próximo de 26° [143,173]. Nos difratogramas dos polímeros (Figura 12B), foram observados os

mesmos picos característicos da magnetita, indicando que o procedimento de polimerização na superfície não causou alteração na estrutura cristalina do óxido de ferro [143].

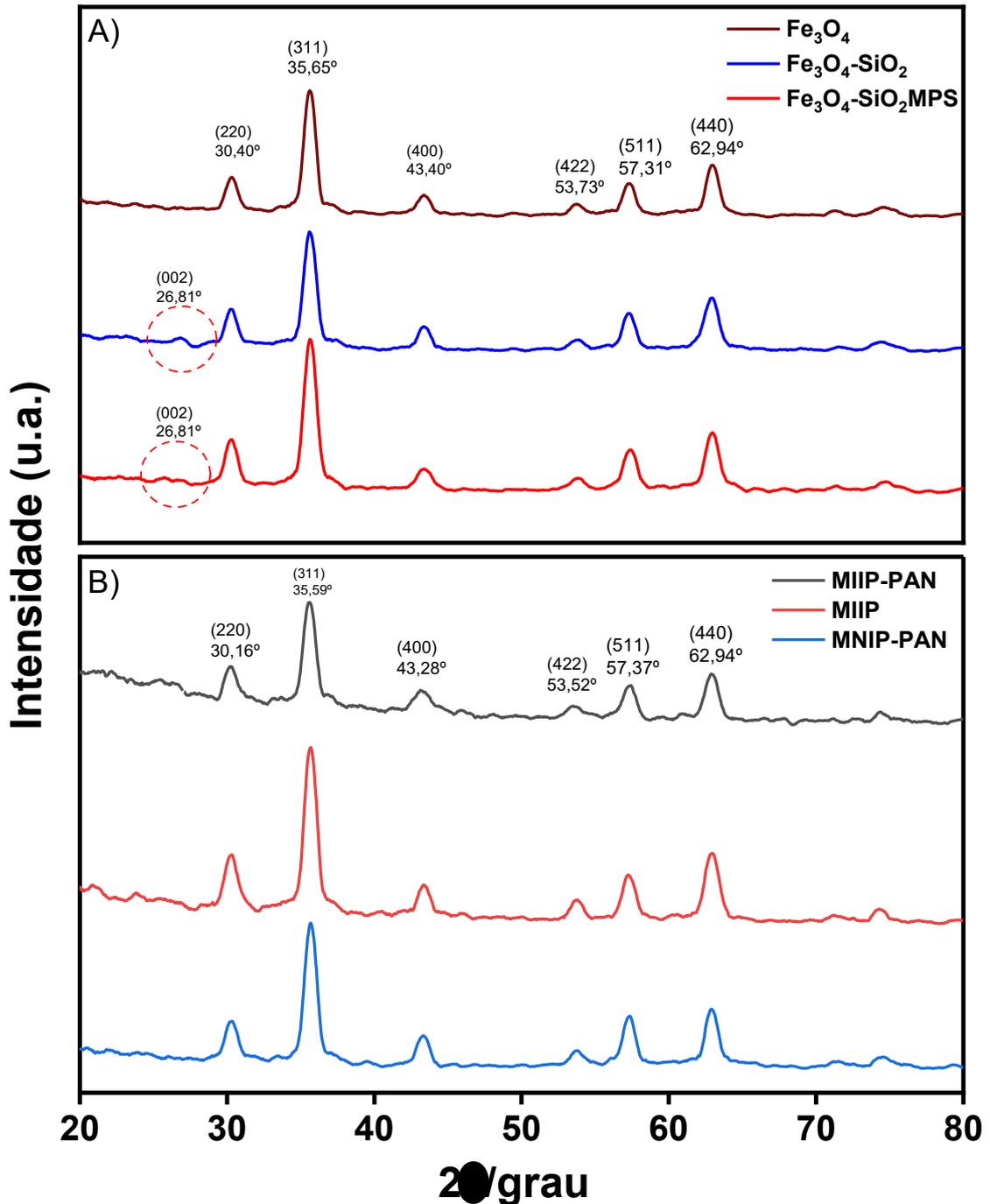


Figura 12. Digratogramas de Raios-X dos materiais: Fe₃O₄, Fe₃O₄- SiO₂, Fe₃O₄- SiO₂MPS, MIIP-PAN, MIIP, and MNIP-PAN.

5.1.3. Determinação da área superficial específica

Os resultados da área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos materiais são apresentados na Tabela 1. De acordo com a definição da IUPAC, todos os materiais são considerados mesoporosos (2–50 nm) [174]. Como pode ser observado, após a inserção do MPS no Fe₃O₄-SiO₂, houve uma diminuição no diâmetro dos poros do material (de 23,04 para 15,71 nm), enquanto a área e o volume permaneceram os mesmos (76,28 m²g⁻¹ e 0,29 cm³g⁻¹, respectivamente). Considerando que o MPS serve como âncora para suportar a matriz polimérica, supõe-se que o polímero foi incorporado tanto nas bordas dos poros do Fe₃O₄-SiO₂MPS, quanto internamente. Também foi possível notar que a polimerização no Fe₃O₄-SiO₂MPS resultou em uma diminuição significativa tanto na área de superfície específica (de 76,28 para 1,49 m²g⁻¹) quanto no volume de poros dos materiais (15,71 para 7,12 m² g⁻¹), o que pode ser atribuído à incorporação da matriz polimérica na estrutura do Fe₃O₄-SiO₂MPS. Após a remoção do Ni²⁺ do MIIP-PAN-Ni²⁺ e MIIP-Ni²⁺, observou-se um aumento considerável na área superficial específica do material (de 1,49 para 25,95 m²g⁻¹ e de 13,71 para 26,55 m²g⁻¹, respectivamente) e esse efeito pode ser explicado pela remoção do Ni²⁺ da matriz polimérica e lixiviação de PAN quando eluído com solução ácida [46].

Tabela 1. Parâmetros texturais obtidos para o Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂MPS, MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN, MIIP-Ni²⁺, MIIP e MNIP-PAN.

Material	Área de superfície específica (m ² g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de Poro (nm)
Fe ₃ O ₄	83,55	0,33	16,02
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	75,89	0,29	23,04
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ MPS	76,28	0,29	15,71
MIIP-PAN-Ni ²⁺	01,49	0,01	07,12
MIIP-PAN	25,95	0,08	13,27
MIIP-Ni ²⁺	13,71	0,05	16,64
MIIP	26,55	0,08	12,29
MNIP-PAN	68,02	0,29	17,18

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A partir das imagens de MET (Figura 13), observa-se uma maior definição esférica para as nanopartículas de Fe_3O_4 . No material revestido com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$) não é possível verificar uma estrutura núcleo-casca, mas a magnetita dispersa na sílica pode ser observada devido às regiões mais claras, indicando um nanocompósito bifásico. Após a silanização com MPS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MPS}$) observou-se uma maior dispersão, favorecendo a etapa de polimerização. Além disso, observa-se que para MIIP-PAN e MIIP, as partículas magnéticas estão mais dispersas, demonstrando alta aderência na matriz polimérica, enquanto para MNIP-PAN a ausência de sítios de reconhecimento causa maior grau de agregação [54].

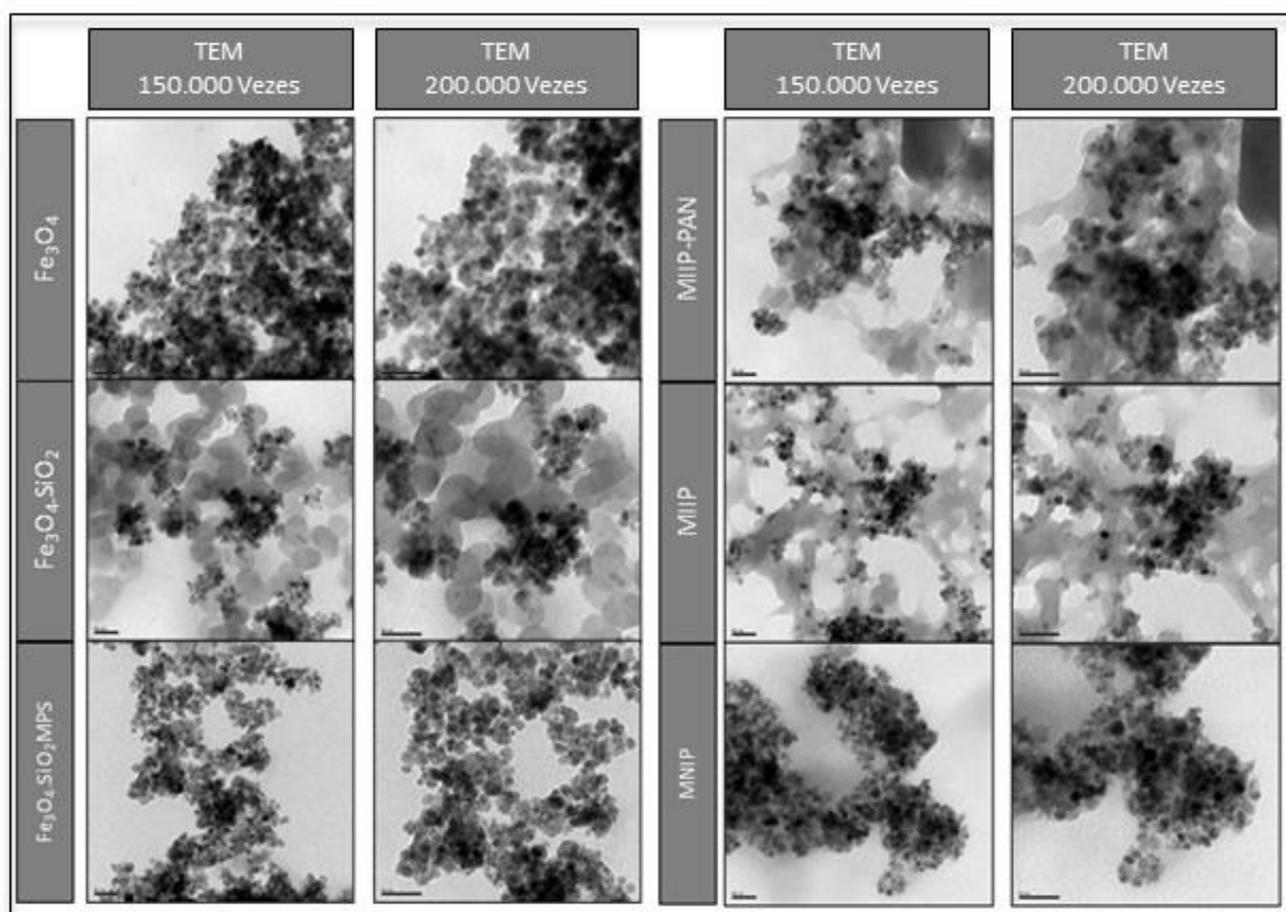


Figura 13. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais.

5.1.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade e o comportamento térmico dos materiais foram avaliados pelas curvas de TG e DTG (Figura 14), que mostraram a perda de massa em função da temperatura na faixa de 30 a 900 °C. Para o Fe₃O₄, a perda de massa inicial em temperaturas inferiores a 100 °C é atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida no material. No evento de decomposição observado na faixa de 160 °C, ocorreu uma perda de massa para MIIP-PAN-Ni²⁺ e MIIP-Ni²⁺, MIIP-PAN e MIIP atribuída à fragmentação dos segmentos da ATU [107].

A perda de massa entre 315 e 450 °C é atribuída à decomposição das cadeias curtas da matriz polimérica e à descarboxilação dos segmentos EGDMA. O processo de degradação próximo a 750 °C é atribuído à etapa de mineralização do polímero envolvendo uma pequena perda de massa ($\cong 6\%$) [175], e tal fato pode ser observado nos materiais sintetizados na presença do PAN (MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN e MNIP-PAN), supondo que vestígios de PAN nos materiais são volatilizados nesta temperatura.

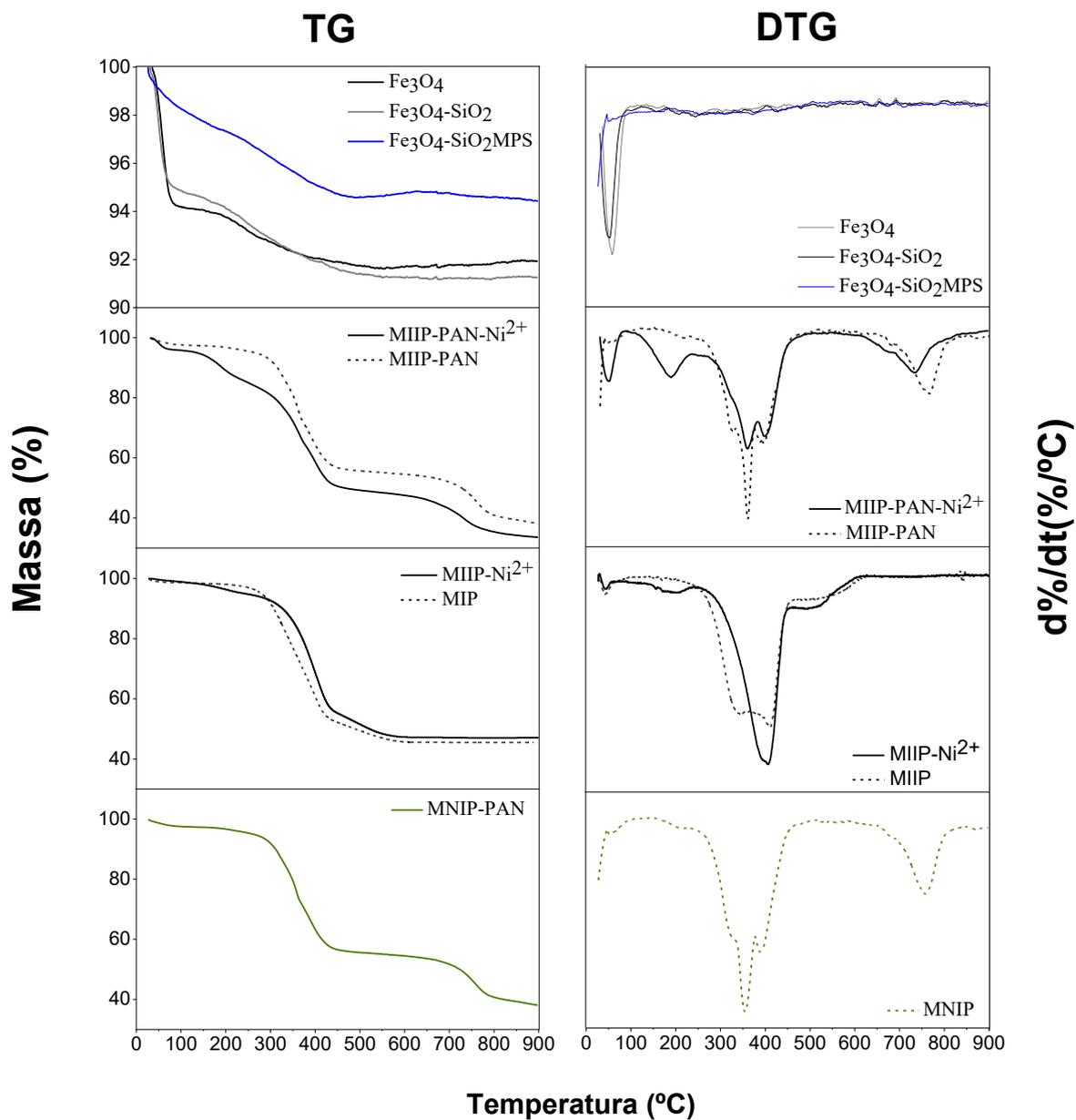


Figura 14. Curvas termogravimétricas (esquerda) e derivadas (direita) dos materiais: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$, MIIP-PAN-Ni^{2+} , MIIP-PAN , MIIP-Ni^{2+} , MIIP e MNIP-PAN

5.1.6. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As propriedades magnéticas dos adsorventes desempenham um papel fundamental no procedimento de pré-concentração. Os materiais exibiram comportamento caracterizado como ferrimagnético, ou seja, seus momentos magnéticos se alinham fortemente na direção de um campo magnético externo e quando este é retirado, parte dos momentos magnéticos volta a se desalinhar, e

outra parte mantém o alinhamento obtido quando da aplicação do campo magnético. Assim, essas propriedades foram investigadas por meio de curvas de VSM, como mostra a Figura 15.

As curvas de histereses de magnetização dos adsorventes Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$, MIIP-PAN- Ni^{2+} e MIIP-PAN mostram que os valores de magnetização de saturação dos materiais foram iguais a 0,569; 0,546; 0,560; 0,221 e 0,209 emu g^{-1} , respectivamente. O material silanizado ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$) apresentou maior magnetização de saturação (0.560 emu/g) do que na etapa anterior ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; 0,546 emu/g), possivelmente devido à incrustação na superfície da sílica com tamanho de partícula decrescente. Para o MIIP-PAN- Ni^{2+} e MIIP-PAN (houve uma diminuição significativa da magnetização quando comparada aos demais materiais e esse isolamento do campo magnético pode ser justificado pela casca polimérica formada ao redor do núcleo de magnetita.

A magnetização do MIIP-PAN- Ni^{2+} e do MIIP-PAN foram semelhantes entre si, comprovando que o tratamento ácido para remoção do molde não interferiu na magnetização do material. Embora o magnetismo do MIIP-PAN seja menor, ele foi suficiente para a execução da DMSPE, sendo possível separá-lo completamente da matriz amostral quando necessário [160,176].

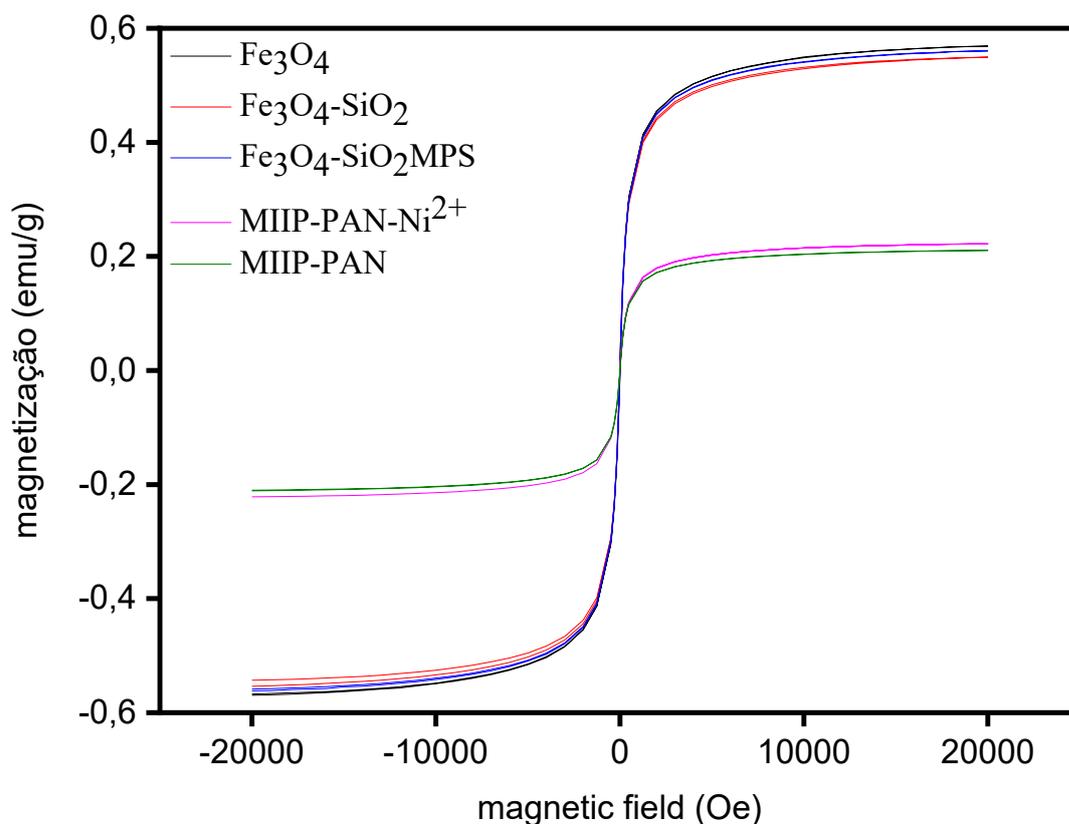


Figura 15. Curvas de magnetização do Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂MPS, MIIP-PAN-Ni²⁺ e MIIP-PAN.

5.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.2.1. Comparação dos materiais e efeito do PAN na adsorção de Ni²⁺

A adsorção de Ni²⁺ no MIIP-PAN foi comparada com a adsorção de Ni²⁺ nos outros materiais sob mesmas condições experimentais. Como pode ser observado na Figura 16, a presença do PAN no MIIP favoreceu a adsorção de níquel quando comparado ao MIIP sintetizado na ausência do PAN, sugerindo que sítios adsorptivos e com alta afinidade pelo Ni²⁺ foram adicionados com sucesso no polímero.

Tal fato também pode ser observado ao comparar o sinal analítico da adsorção de Ni²⁺ no MNIP-PAN com o sinal analítico obtido na adsorção de Ni²⁺ no

MIIP ausente de PAN, comprovando que o PAN também favorece a adsorção no polímero sem impressão através da inserção dos grupos funcionais. Vale ressaltar que o PAN é um ligante quelante não vinílico aprisionado na rede polimérica, e interage com o metal por meio de forças intermoleculares. Logo, o níquel interage tanto com os átomos doadores de elétrons presente no monômero funcional, quanto com os átomos doadores de elétrons presente no PAN.

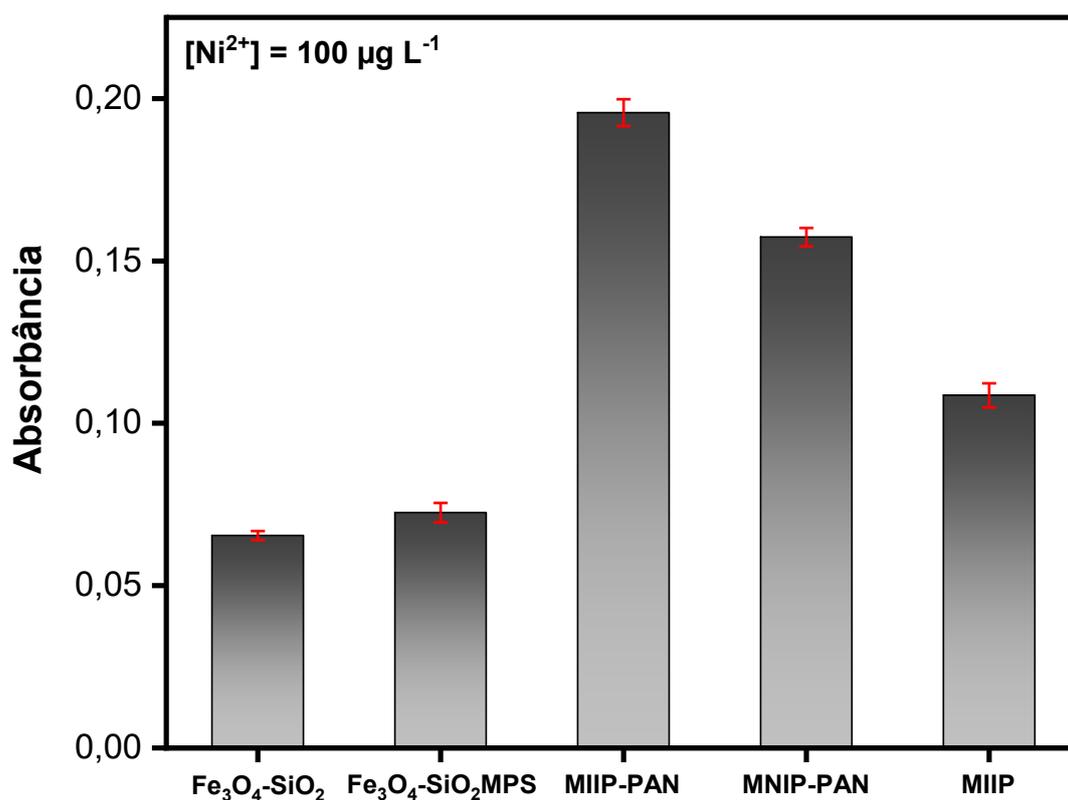


Figura 16. Comparação da adsorção de Ni²⁺ nos materiais. (Condições – massa de adsorvente: 30 mg; volume de solução e eluente: 30 e 2 mL; pH = 10,0; tempo de pré-concentração e eluição: 4 min)

5.2.2. Efeito do pH e da concentração da solução tampão sobre a DMSPE usando MIIP-PAN como adsorvente

O potencial hidrogeniônico (pH) é considerado um parâmetro importante no processo de adsorção, uma vez que mudanças de pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as

cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície [177].

A Figura 17 mostra o efeito do pH na adsorção de íons Ni^{2+} utilizando MIIP-PAN como adsorvente e, como pode ser observado, a melhor resposta analítica foi obtida em pH igual a 10,0. O ambiente ácido não é favorável para adsorção, pois o nitrogênio do anel heterocíclico da PAN é protonado em pHs mais baixos, impedindo a adsorção de íons níquel devido a cargas semelhantes, enquanto em pHs alcalinos, o PAN pode complexar com íons metálicos formando complexos mais estáveis devido à presença do grupo hidroxila na posição orto do anel aromático (-OH), do grupo azo (N=N-) e do nitrogênio presente no anel heterocíclico. Além disso, pelo fato da coordenação entre o íon Ni^{2+} e a ATU ocorrer preferencialmente através do grupo tiol (-SH) devido à ligação estável entre o íon Ni^{2+} (ácido intermediário) e o átomo de enxofre (base mole), seguindo o princípio de HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*), em meio ácido a interação Ni-ATU é ainda menor, pois os sítios de ligação da ATU (grupo tiol) também encontram-se protonados [46,178,179]. Por esta razão, o pH 10,0 foi escolhido como o pH ideal para os próximos estudos.

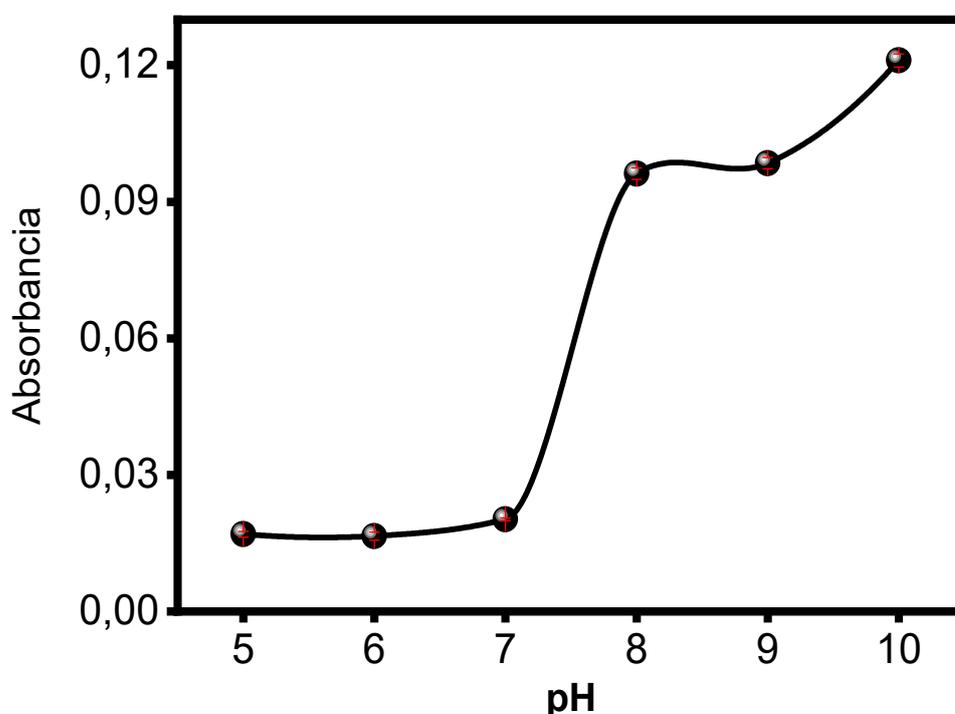


Figura 17. Efeito do pH na adsorção de íons Ni^{2+} no nanocompósito MIIP-PAN.

A alta adsorção do íon Ni^{2+} no material em pHs alcalinos, sem precipitação de $\text{Ni}^{2+}(\text{Ni}(\text{OH})_2)$, pode ser atribuída à alta estabilidade do complexo formado entre os íons Ni^{2+} e o grupo NH_3 ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$) do tampão amoniacal. Como pode ser observado na Figura 18, o melhor sinal de absorbância foi observado na concentração da solução tampão igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Este estudo mostra que a solução tampão e sua concentração têm forte influência na adsorção de íons Ni^{2+} no MIIP-PAN e, um maior tamponamento do meio permitiu maior interação dos íons níquel nos sítios ativos do MIIP-PAN [5,46,107,173,178,180].

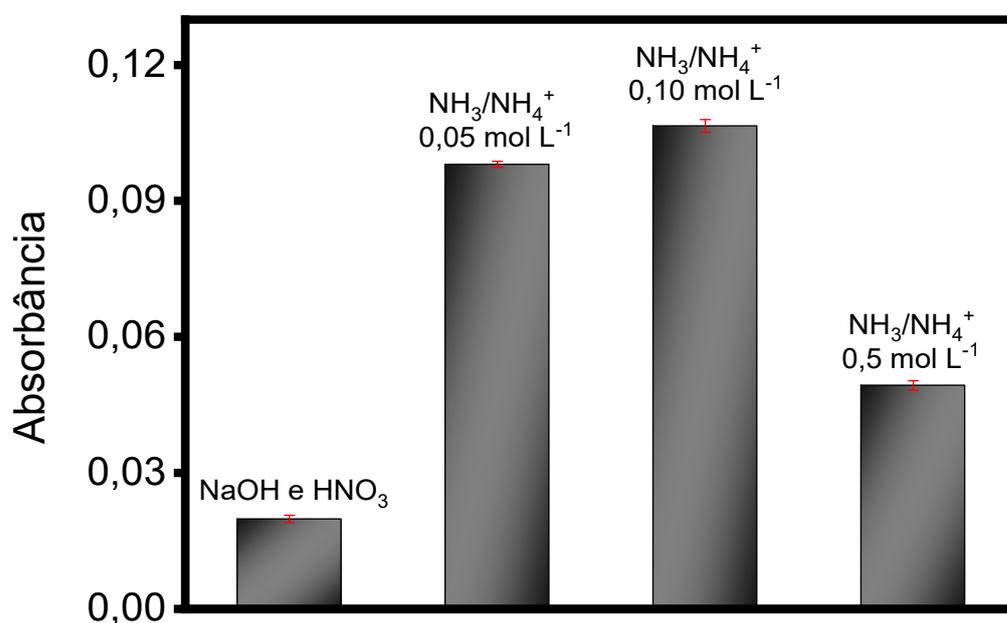


Figura 18. Efeito da adsorção sem solução tampão (pH ajustado com NaOH e HNO₃) e efeito da concentração da solução tampão na adsorção de íons Ni^{2+} no nanocompósito MIIP-PAN.

5.3. ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção de íons Ni^{2+} foi determinada para entender o comportamento de adsorção desse íon no nanocompósito MIIP-PAN. Verificou-se que a capacidade de adsorção aumentou significativamente com o aumento do tempo de contato, atingindo o equilíbrio em 50 minutos (Figura 19).

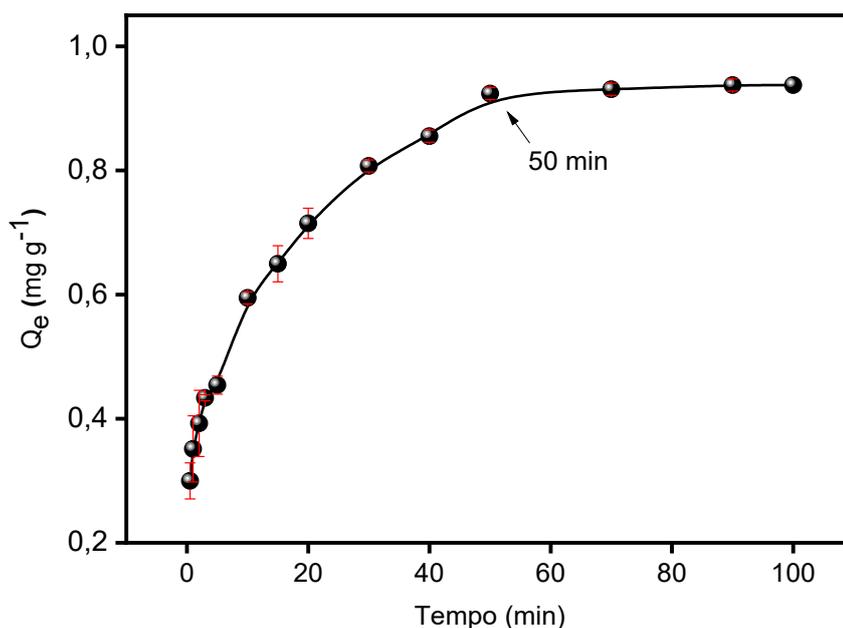


Figura 19. Efeito do tempo na adsorção de íons Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ na concentração de 3,0 mg L⁻¹.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos preditos pelos modelos de adsorção de íons Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ na concentração de 3,0 mg L⁻¹.

Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem		
$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{log } Q_e - \frac{K_1}{2,303} t$			$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
K₁	Q_e	R²	K₂	Q_e	R²
0,08	0,83	0,97	0,22	0,98	0,99
Elovich			Difusão Intrapartícula		
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = C + K_{id} t^{1/2}$		
β	α	R²	K_{id}	C	R²
47,41	4,53x10 ¹⁵	0,96	0,01	0,88	0,99
7,76	0,35	0,93	0,10	0,24	0,96

Q_e : quantidade de Ni^{2+} retida no adsorvente; Q_t : quantidade de Ni^{2+} adsorvido na fase sólida ($mg\ g^{-1}$) em um tempo t (min); t : tempo (min) K_1 : é a constante de velocidade do processo de adsorção de pseudo-primeira ordem; K_2 : é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; β : está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção; α : é a constante de taxa de sorção inicial; K_{id} : é o coeficiente de difusão interna; C : é a constante relacionada com a espessura da camada limite.

Visando compreender o processo sortivo, avaliou-se o ajuste de modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Difusão intrapartícula e Elovich, conforme apresentado na Tabela 2 e Figura 20.

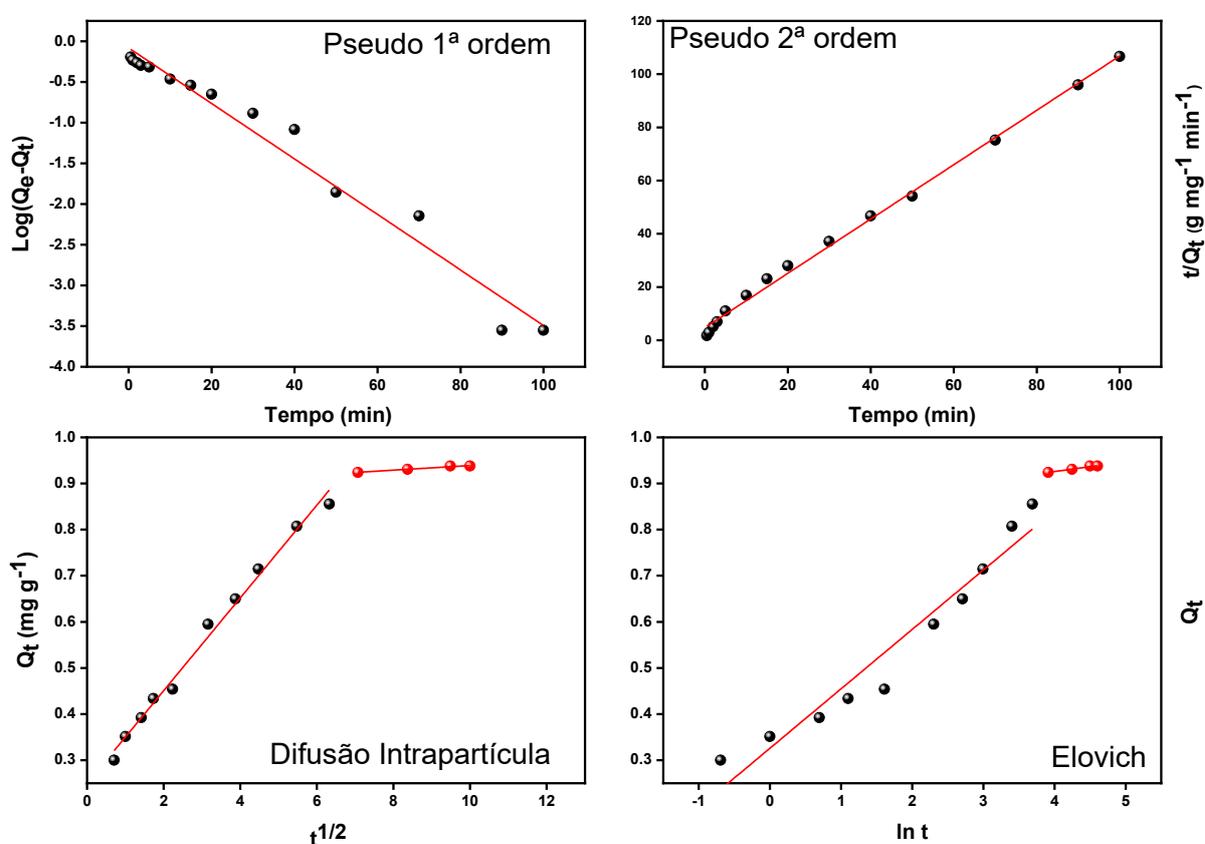


Figura 20. Modelos Cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula aplicados aos dados cinéticos para o MIIP-PAN.

Conforme apresentado na Tabela 2, o modelo de pseudo 1ª ordem não se ajustou satisfatoriamente aos dados, com valor baixo de coeficiente de determinação (R^2). Esse modelo pressupõe que a taxa de sorção do analito é proporcional ao número de sítios desocupados e, que esses sítios possuem energias iguais. O modelo de pseudo 2ª ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo confirmado pelo alto valor de R^2 de 0,9961 e

similaridade entre os valores de Q_e calculados pelo modelo ($0,92 \text{ mg g}^{-1}$) e o Q_e obtido experimentalmente ($0,98 \text{ mg g}^{-1}$). Complementando o modelo de pseudo-segunda ordem, o modelo cinético de Elovich assume também que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea. Este modelo oferece um ajuste razoável descrito pelos coeficientes de determinação entre Q_t e $\ln t$ ($R^2 = 0,96$ e $R^2 = 0,93$) para os segmentos de duas linhas, respectivamente.

Quando o processo de adsorção também é influenciado pelo fenômeno de difusão, a dependência da taxa de adsorção pode ser descrita matematicamente pelo modelo de difusão intrapartícula, onde os valores de C (mg g^{-1}) indicam a espessura da camada limite. Neste modelo, duas linhas retas caracterizam o processo de sorção em duas etapas: a primeira etapa representa a rápida sorção de íons Ni^{2+} na superfície externa do adsorvente, enquanto a segunda etapa pode ser atribuída a uma sorção gradual dos íons no adsorvente. Bons ajustes foram observados para os dois segmentos retos ($R^2 = 0,9903$ e $R^2 = 0,9606$) em que o processo de sorção é limitado pela difusão na camada disposta na superfície externa do adsorvente e pela difusão dentro dos poros do material [172,181,182].

A capacidade de adsorção do nanocompósito MIIP-PAN é um fator importante, pois reflete a quantidade de adsorvente necessária para adsorver a máxima quantidade possível de Ni^{2+} em uma determinada solução. Assim, pode ser observado que a adsorção aumentou significativamente com o aumento da concentração de Ni^{2+} , atingindo uma capacidade máxima de adsorção igual a $3,70 \text{ mg g}^{-1}$ (Figura 21).

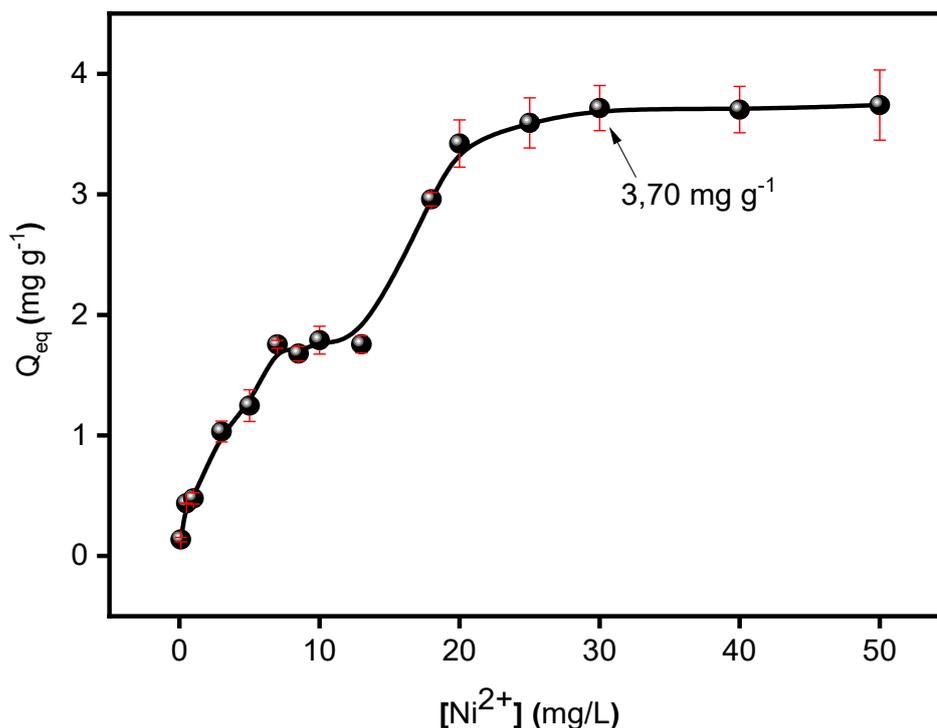


Figura 21. Capacidade máxima adsorptiva de íons Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ e tempo de agitação de 50 minutos.

O equilíbrio de sorção (a razão entre a quantidade sorvida e o restante na solução) é estabelecido quando uma fase contendo sorvato permaneceu em contato com o sorvente por tempo suficiente. Os parâmetros obtidos com a aplicação de modelos matemáticos fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície, bem como o grau de afinidade dos sorventes.

Os resultados obtidos experimentalmente foram aplicados tanto aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich (Figura 22) quanto aos modelos não-lineares (Figura 23). O modelo linear preconiza que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, e como pode ser observado na Figura 22, os modelos lineares não obtiveram bons ajustes. Já, o modelo não-linear preconiza que a sorção ocorre em multicamadas e de forma heterogênea, a depender da energia que contém cada sítio de sorção.

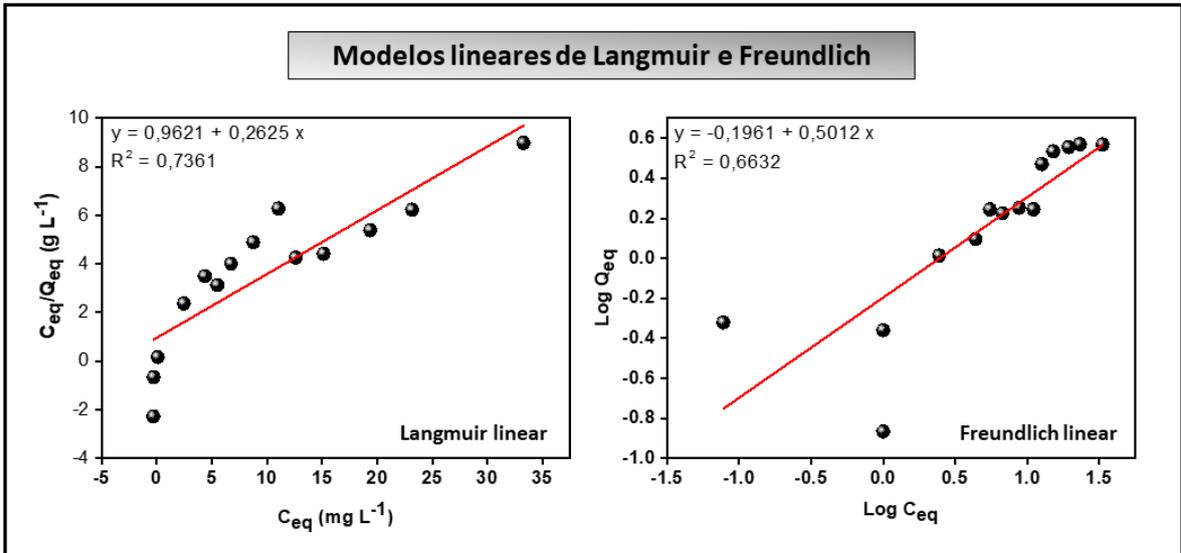


Figura 22. Modelos lineares de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados de isotermas para o MIIP-PAN.

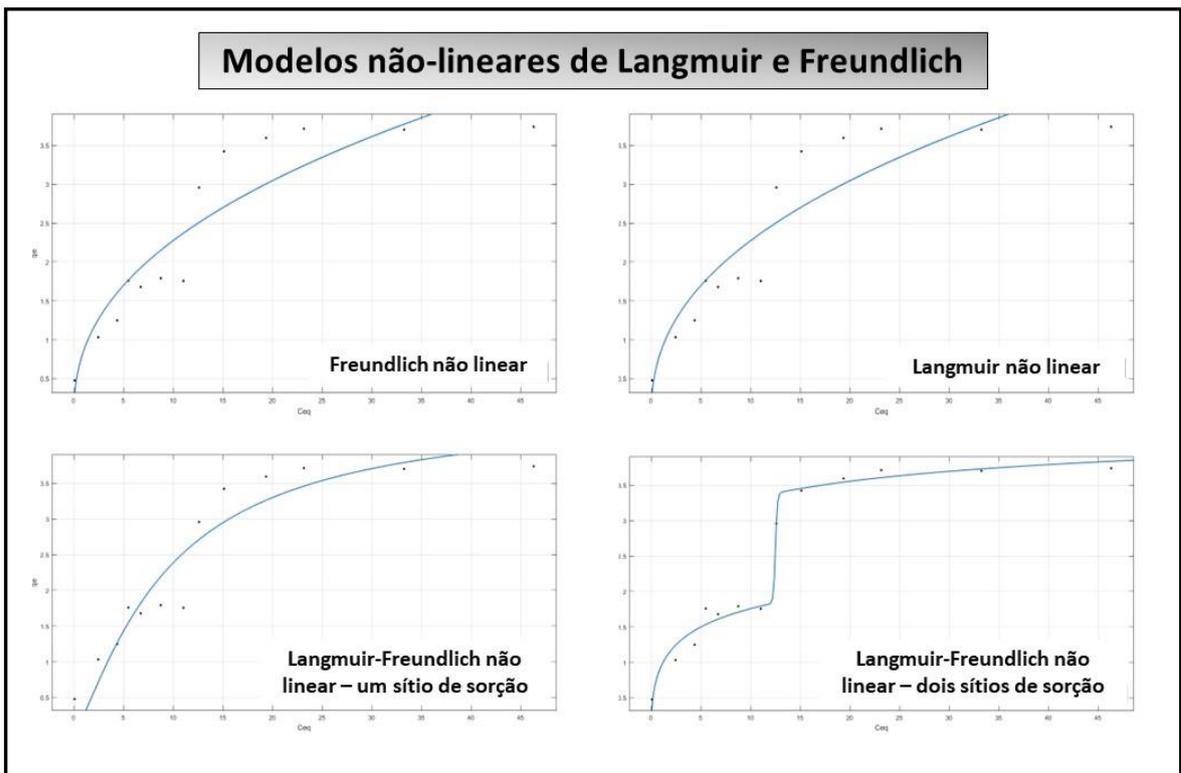


Figura 23. Modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados de isotermas para o MIIP-PAN.

Como pode ser observado na Tabela 3, o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,99$) aos dados de sorção dos

íons Ni²⁺ no MIIP-PAN. Este modelo consiste em uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e sugere a presença de diferentes classes de sítios ativos na superfície do adsorvente, com diferentes energias de ligação sobre a afinidade dos íons Ni²⁺ no polímero MIIP-PAN. Assim, é possível inferir que, em baixas concentrações, a sorção de íons Ni²⁺ ocorre essencialmente nos sítios homogêneos de ligação de alta afinidade do material, seguindo o modelo de Freundlich. Em altas concentrações, no entanto, o modelo de Langmuir assume que a sorção ocorre em monocamadas e em locais de ligação de baixa afinidade. A capacidade máxima de sorção estimada por este modelo é a soma dos parâmetros b₁ e b₂, resultando em uma concentração de 4,84 mg g⁻¹. Os resultados obtidos na isoterma de adsorção corroboram com os resultados cinéticos, uma vez que, de acordo com os parâmetros cinéticos, existem dois segmentos de retas, favorecendo o processo de adsorção ocorrer em duas etapas.

Tabela 3. Parâmetros preditos pelos modelos de isoterma não-lineares para adsorção de Ni²⁺ no MIIP-PAN. Condições: temperatura ambiente e pH 10,0. Massa de nanopartícula: 20 mg; 10 mL de solução de Ni²⁺ e tempo de agitação de 50 minutos.

Modelos	Equação	K ₁	K ₂	b ₁	b ₂	n ₁	n ₂	SSE	R ²
Não-linear Langmuir	$Q_{eq} = \frac{KbC_{eq}}{1 + (KC_{eq})}$	1,14	-	0,42	-	-	-	2,43	0,85
Não-linear Freundlich	$Q_{eq} = KC_{eq}^{1/n}$	0,86	-	-	-	0,42	-	2,43	0,85
Um sítio de sorção Langmuir-Freundlich	$Q_{eq} = \frac{b(KC_{eq})n}{1 + (KC_{eq})n}$	0,11	-	4,54	-	1,27	-	1,68	0,89
Dois sítios de sorção Langmuir-Freundlich	$Q_{eq} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1+(K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C)}{1+(K_2C)}$	0,08	0,13	1,55	3,29	130,70	0,45	0,18	0,99

K_{1,2}(Langmuir) (L g⁻¹), K_{1,2}(Freundlich) (mg L⁻¹)(L g⁻¹) – parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente, b_{1,2} – constante relacionada à capacidade máxima de sorção (mg g⁻¹); n_{1,2} – constante relacionada a intensidade de sorção ou grau de heterogeneidade.

5.4. ESTUDO DE SELETIVIDADE

Como pode ser observado na Tabela 4, observou-se um valor de k' acima de 1,0 para todas as misturas binárias, demonstrando que o MIIP-PAN tem maior seletividade para íons Ni^{2+} quando comparado ao MIIP e ao MNIP-PAN mesmo na presença de outros cátions competitivos. Este fato pode ser atribuído ao maior número de sítios de ligação seletivo presentes no MIIP-PAN, justificado pelo processo de complexação do analito com o PAN e com o monômero ATU promovendo maior afinidade pelo níquel.

Tabela 4. Valores do coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e coeficiente de seletividade relativo (k') dos polímeros impressos e o polímero controle não-impresso para o íon Ni^{2+} e os cátions competitivos (M^{2+}) em concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Mistura Binária	Polímeros	Kd (mg g ⁻¹)		k	k'
		Ni ²⁺	M ²⁺		
Ni ²⁺ /Ca ²⁺	MIIP-PAN	1,10	0,04	25,88	6,88
	NIP-PAN	0,30	0,08	3,76	
	MIIP-PAN	1,10	0,04	25,88	8,22
	MIIP	0,13	0,04	3,15	
Ni ²⁺ /Cd ²⁺	MIIP-PAN	0,86	0,09	9,83	15,81
	NIP-PAN	0,10	0,16	0,62	
	MIIP-PAN	0,86	0,09	9,83	8,31
	MIIP	0,35	0,29	1,18	
Ni ²⁺ /Cu ²⁺	MIIP-PAN	1,10	0,17	6,36	2,06
	NIP-PAN	0,73	0,24	3,09	
	MIIP-PAN	1,10	0,17	6,36	2,96
	MIIP	0,45	0,21	2,15	
Ni ²⁺ /Mg ²⁺	MIIP-PAN	0,40	0,04	11,09	3,31
	NIP-PAN	0,25	0,08	3,35	
	MIIP-PAN	0,40	0,04	11,09	2,18
	MIIP	0,05	0,01	5,10	
Ni ²⁺ /Zn ²⁺	MIIP-PAN	0,65	0,07	8,94	3,57
	NIP-PAN	0,56	0,23	2,50	
	MIIP-PAN	0,65	0,11	5,79	3,80
	MIIP	0,34	0,23	1,53	

Embora o íon Ni^{2+} seja da mesma classificação dos demais cátions analisados, e com o mesmo número de oxidação (2+), a seletividade MIIP-PAN é determinada pela geometria de coordenação e tamanho da cavidade impressa

formada durante a síntese, uma vez que o Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} e o Zn^{2+} possuem tamanhos maiores que o íon Ni^{2+} (124,0 pm), com valores de raio atômico de 197, 171, 128, 160 e 138 pm, respectivamente [183].

A seletividade favorável para o níquel também pode ser favorecida pela otimização do método desenvolvido, uma vez que o estudo foi realizado sob condições ótimas de pH e tamponamento da solução para a adsorção de íons Ni^{2+} . Cabe ressaltar que a concentração de amônia utilizada no tampão, é suficiente para formar complexos estáveis tanto com o Ni^{2+} ($K_f = 1,0 \times 10^8$) quanto com o Cd^{2+} ($K_f = 3,6 \times 10^6$), Cu^{2+} ($K_f = 1,1 \times 10^{12}$) e Zn^{2+} ($K_f = 5,0 \times 10^8$), impedindo assim a formação de hidróxidos metálicos para esses metais. Para Ca^{2+} e Mg^{2+} , a concentração utilizada na solução em pH 10,0 não é suficiente para que a precipitação ocorra, de acordo com os seus valores de K_{ps} ($6,5 \times 10^{-6}$ e $7,1 \times 10^{-12}$) [166].

5.5. OTIMIZAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM NA MSPE

Para iniciar a otimização do método proposto de pré-concentração de Ni^{2+} utilizando o MIIP-PAN como material adsorvente, foi realizado um planejamento fatorial completo de dois níveis para quatro fatores (2^4). Todos os experimentos foram realizados utilizando 30 mL de solução contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni^{2+} e pH ajustado para 10,0 ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A influência de cada fator no procedimento de DMSPE foi avaliada com intervalo de confiança de 95% e representada por um gráfico de Pareto (Figura 24), que mostra que todos os fatores foram significativos em seu nível máximo. Observou-se que a massa do adsorvente foi o fator individual mais significativo (30 mg), indicando que com uma massa crescente obtém-se maior resposta analítica, e isso se deve ao aumento da quantidade de sítios ativos no nanocompósito. O segundo fator mais significativo foi o tempo de pré-concentração de 4 minutos, sugerindo que quanto maior o tempo de contato do nanocompósito com a solução, maior será a adsorção de íons Ni^{2+} e, conseqüentemente, maior o sinal analítico. A interação MA x TE apresentou efeito positivo, indicando que quanto maior a massa de adsorvente utilizada, maior o tempo de contato necessário entre o eluente e o nanocompósito para que a dessorção dos íons Ni^{2+} possa ocorrer. Assim, o tempo de eluição também teve efeito positivo no nível máximo (4 minutos), corroborando com o fato de que quanto maior o tempo de contato entre o material adsorvente e o eluente, maior será a

dessorção. Outro fator significativo foi o tipo de eluente (tiourea em meio ácido). Isso pode ser justificado pelo fato de que a tiourea tem em sua estrutura grupos de alta afinidade por Ni^{2+} , auxiliando na eluição do metal. A interação MA x TPC também foi significativa em seu nível máximo, sugerindo que quanto maior a massa adsorvente, maior o tempo de contato entre o nanocompósito e a solução para a adsorção de íons Ni^{2+} .

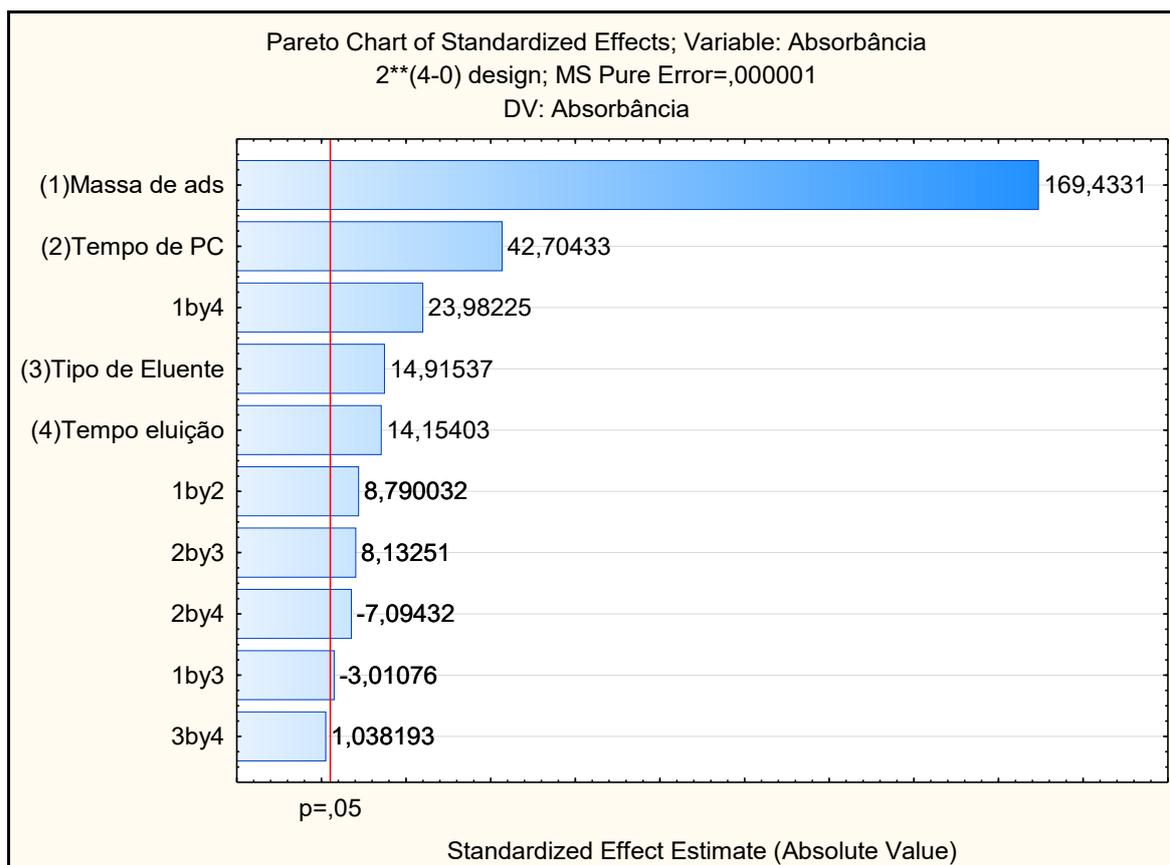


Figura 24. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores estudados na pré-concentração de íons Ni^{2+} em função da absorbância.

Após os resultados obtidos pelo planejamento fatorial, a otimização da massa de adsorvente foi realizada de forma univariada em condições de pH previamente otimizadas (pH 10,0 – $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 0,1 mol L^{-1}), bem como os tempos de pré-concentração e eluição (4 minutos). Os resultados mostraram que ao aumentar a quantidade de nanocompósito de 30 para 50 mg, houve um aumento significativo na pré-concentração, e ao aumentar a quantidade para 70 mg o sinal analítico permaneceu constante, sugerindo que os locais de interação presentes no MIIP-

PAN estavam saturados. Assim, uma massa de 50 mg de MIIP-PAN foi adotada como ideal.

Por fim, o volume de amostra (30 e 45 mL) e o volume eluente (0,5 a 2 mL) também foram otimizados de forma univariada e observou-se que o melhor resultado foi obtido empregando 45,0 mL como volume de amostra com uma posterior dessorção com 0,50 mL de eluente na etapa de dessorção.

Os resultados da otimização dos parâmetros que influenciam na DMSPE utilizando o MIIP-PAN como material adsorvente para pre-concentração de Ni²⁺ estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros ótimos dos fatores que influenciam na DMSPE.

Parâmetros		Otimização
Massa de MIIP-PAN		50 mg
Amostra	pH	10,0
	Tampão	NH ₃ /NH ₄ ⁺ - 0,1 mol L ⁻¹
	Volume	45 mL
	Tempo de PC	4 minutos
Eluente Tiourea (1%) em meio ácido (HCl – 2 mol L ⁻¹)	Tempo de eluição	4 minutos
	Volume	0,5 mL

PC: Pré-Concentração.

5.6. PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO PROPOSTO

A faixa dinâmica linear do método proposto utilizando MIIP-PAN como material adsorvente foi obtida dentro da faixa de concentração 0,80 – 100,00 µg L⁻¹, com equação linear: $Abs = 0,0056 [Ni^{2+}, (\mu g L^{-1})] + 0,0482$; $r^2 = 0,9930$. A curva de calibração construída sem etapa de pré-concentração foi de 500,0 – 8000,0 µg L⁻¹, dando origem à equação linear: $Abs = 0,0072 \times 10^{-2} [Ni^{2+}, (\mu g L^{-1})] + 0,0249$; $r^2 = 0,9954$ (Figura 25). O fator de pré-concentração (FPC) foi determinado como a razão das inclinações das curvas analíticas construídas com e sem etapa de pré-concentração. Assim, o FPC obtido foi de 77,77 para 45 mL de amostra. O limite de detecção (LOD) de 0,26 µg L⁻¹ e o limite de quantificação (LOQ) de 0,88 µg L⁻¹

foram definidos de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [167], como $3sd/m$ e $10sd/m$, respectivamente, onde std é o desvio-padrão de 10 determinações do branco analítico e m é a inclinação da curva analítica.

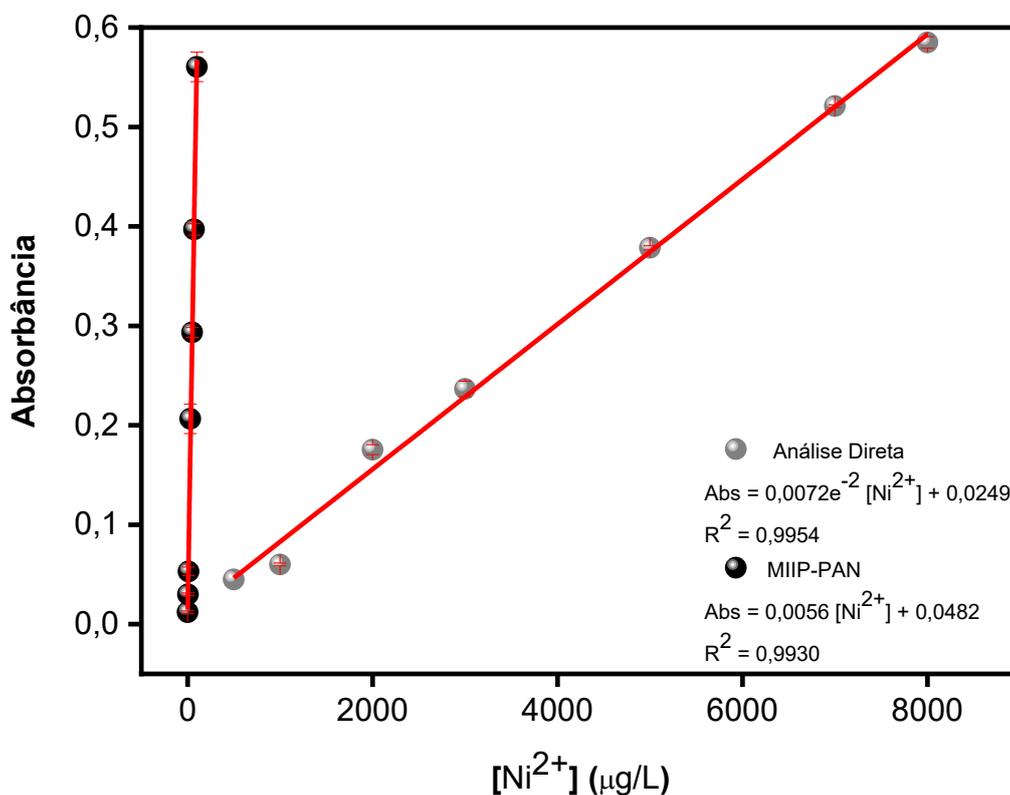


Figura 25. Curvas analíticas obtidas com e sem etapa de DMSPE usando o MIIP-PAN como adsorvente e determinado por FAAS sob condições otimizadas.

A precisão do método proposto foi avaliada pela repetibilidade ($n=10$) do sinal de absorbância de íons Ni^{2+} a uma concentração de 5,0; 50,0 e 100,00 $\mu g L^{-1}$ dos íons Ni^{2+} , obtendo-se valores de desvio-padrão relativo (RSD) de 2,33, 2,29 e 2,06%, respectivamente.

A eficiência de pré-concentração (EPC), sendo definida como o fator de pré-concentração obtido pela execução do procedimento de DMSPE em 1 minuto; a eficiência de concentração (EC), definida como a razão entre o volume da amostra e o volume final após a eluição; e o índice de consumo (IC), definido como o volume da amostra necessário para atingir uma unidade de PCF, foram de 19,42 min^{-1} ; 90

e 0,579 mL, respectivamente. Por fim, a frequência analítica (FA) do método proposto foi de 7,5 análises realizadas por hora.

Para avaliar o aumento da sensibilidade no nanocompósito desenvolvido, bem como o efeito sinérgico entre o PAN e a impressão química, curvas de calibração analítica foram construídas usando MNIP-PAN, MIIP e Fe₃O₄-SiO₂ como adsorventes na faixa de 10,00 a 100,00 µg L⁻¹, proporcionando um fator de pré-concentração igual a 60,5; 58,0 e 23,7 vezes, respectivamente (Figura 26). Os resultados mostram que o MIIP-PAN alcançou um maior fator de pré-concentração (PF = 77,7 vezes) quando comparado aos demais materiais, confirmando o efeito sinérgico entre a impressão química e a presença do ligante auxiliar no MIIP-PAN, proporcionando aumento na sensibilidade do método desenvolvido.

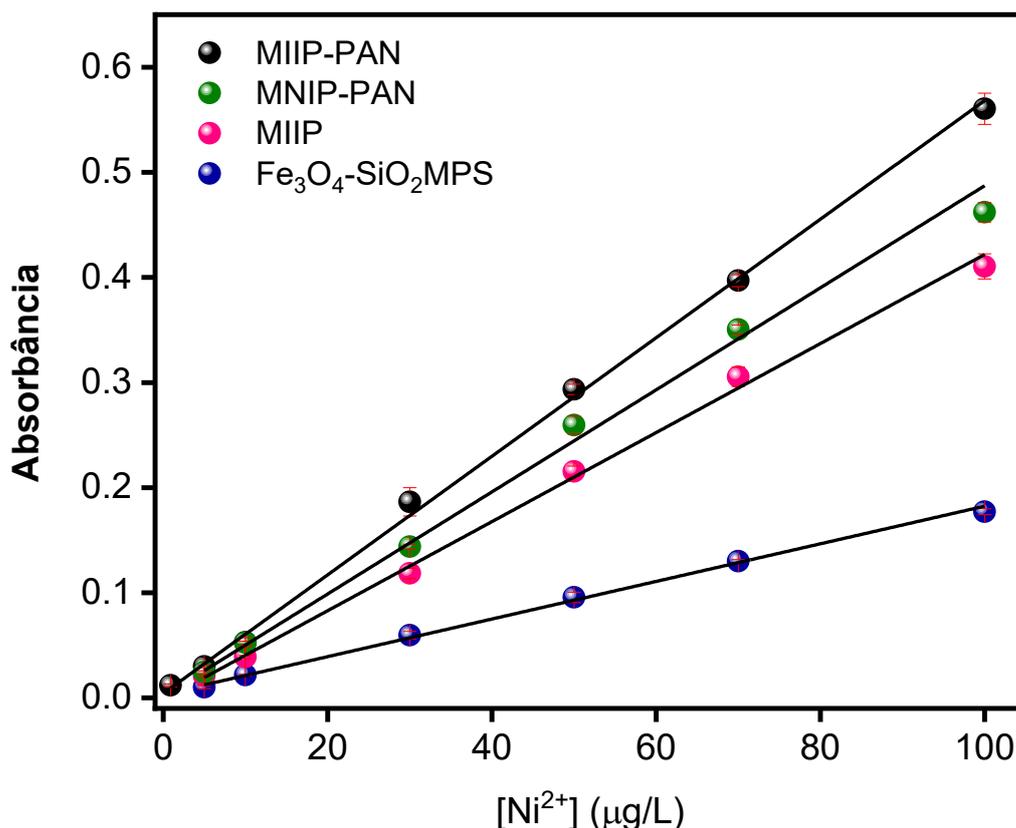


Figura 26. Curvas analíticas obtidas com etapa de DMSPE usando o MIIP-PAN, MNIP-PAN, MIIP e Fe₃O₄-SiO₂MPS como adsorventes e determinação por FAAS sob condições otimizadas.

As características analíticas do método proposto foram comparadas com outros métodos desenvolvidos utilizando IIPs magnéticos para extração/pré-concentração de íons Ni^{2+} e determinação por FAAS (Quadro 5). Como pode ser observado, o destaque se dá pela alta sensibilidade alcançada pelo método desenvolvido comprovado pelo baixo valor de LD associado ao baixo consumo de amostras e menor tempo de pré-concentração.

Quadro 5. Comparação do método proposto com estudos de IIPs magnéticos para determinação seletiva de íons Ni²⁺ e determinação por FAAS.

MIIP	Suporte Magnético	Monômero / Complexante auxiliar	Volume de amostra (mL)	Tempo de Extração/ PC (min)	FPC	Seletividade	LD (µg L ⁻¹)	Amostra	Ref.
IICFMPSs	CoFe ₂ O ₄ @MPS	Acilamida	50	90	-	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ e Cu ²⁺	-	-	[54]
IIP-BCFPVAs	CoFe ₂ O ₄ /Bentonita	PVA	-	60	-	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ e Cu ²⁺	-	-	[56]
MIIP	Fe ₃ O ₄	Quitosana	100	60	-	Zn ²⁺ e Cu ²⁺	-	Água residuais	[58]
Fe ₃ O ₄ @SBA-15@IIP	Fe ₃ O ₄ @SBA-15	Difenilcarbazida	-	5	-	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Hg ²⁺ , e Pb ²⁺	-	Água do mar	[60]
Óxido de grafeno magnético revestido com polidopamina impresso por íons	Óxido de grafeno magnético	Polidopamina	500	15	167	-	0,025	Água de torneira e água de rio	[61]
MIIP-PAN	Fe₃O₄-SiO₂MPS	Alitiurea/PAN	45	4	77,77	Co²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺	0,25	Água, chá, cacau em pó e MRC	Este Trabalho

IICFMPSs: polímero ionicamente impresso sobre o CoFe₂O₄@MPS; CoFe₂O₄: ferrita de cobalto; CoFe₂O₄@MPS: ferrita de cobalto silanizada com MPS; IIP-BCFPVAs: polímero ionicamente impresso sobre o CoFe₂O₄/Bentonita usando o PVA como monômero funcional; PVA: Álcool polivinílico; MIIP: polímero magnético ionicamente impresso; Fe₃O₄: magnetita; Fe₃O₄@SBA-15@IIP: polímero ionicamente impresso sobre Fe₃O₄@SBA-15. Fe₃O₄@SBA-15: magnetita funcionalizada com SBA; SBA-15: sílica mesoporosa; FPC: fator de pré-concentração; LD: limite de detecção; MRC: material de referência certificado.

5.7. REUTILIZAÇÃO DO MIIP-PAN

Com a finalidade de investigar a reutilização do MIIP-PAN, o adsorvente foi submetido a ciclos de adsorção-dessorção consecutivos sob condições otimizadas, e os resultados estão apresentados na Figura 27. As avaliações em termos de porcentagem de recuperação mostram que o material suporta até cinco ciclos de adsorção-dessorção, variando entre 100,40%, e 105,59%. A partir do sexto ciclo, o sinal foi reduzido drasticamente para 78,04%.

Tal fato pode ser explicado pela perda dos grupos funcionais quando submetidos a eluição ácida, corroborando com os resultados obtidos para determinação de área superficial, onde após a retirada do template utilizando HCl, foi constatado um aumento considerável na área específica do MIIP-PAN, indicando a ocorrência de um processo de lixiviação do PAN.

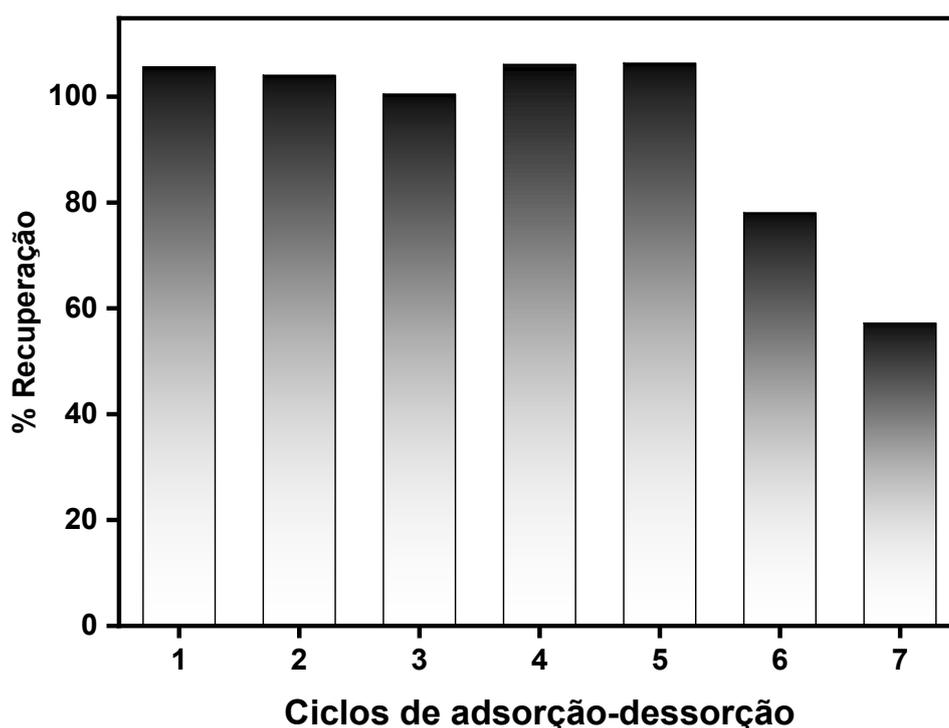


Figura 27. Ciclos de adsorção-dessorção para estudo de reuso do MIIP-PAN.

5.8. ESTUDO DE ÍONS INTERFERENTES

O efeito de alguns íons interferentes na pré-concentração de Ni²⁺ no MIIP-PAN foi investigado sob condições otimizadas e mostraram a porcentagem de recuperação do sinal analítico de Ni²⁺ influenciado por íons como Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ e K⁺. Neste estudo, o limite de tolerância foi definido como a concentração de íons interferentes, o que resultou em um erro na faixa de ± 10% na recuperação de íons Ni²⁺. A maioria dos cátions estudados, mesmo em altas concentrações, não influenciou na eficiência de extração de níquel em pH 10, atestada por valores de recuperação na faixa de 90,09 – 103,33% (Tabela 6). Esses resultados podem ser atribuídos tanto à seletividade do nanocompósito quanto a seletividade do FAAS. Assim, o método proposto mostrou-se adequado para a determinação de íons Ni²⁺ em amostras de matrizes complexas.

Tabela 6. Recuperações obtidas no estudo da influência de possíveis íons interferentes na pré-concentração de Ni²⁺, empregando soluções binárias e DMSPE, sob condições otimizadas.

Íons Interferentes	% de Recuperação do Sinal Analítico			
	1:1	1:10	1:100	1:1000
Cd ²⁺	102 ± 2	99 ± 4	-	-
Cu ²⁺	90 ± 1	98 ± 2	-	-
Mn ²⁺	96 ± 5	90 ± 3	-	-
Zn ²⁺	97 ± 1	93 ± 1	-	-
Mg ²⁺	101 ± 2	100 ± 0	98 ± 2	
Ca ²⁺	100 ± 1	103 ± 1	98 ± 1	100 ± 0
Na ⁺	102 ± 1	99 ± 3	92 ± 4	90 ± 2
K ⁺	101 ± 1	97 ± 0	92 ± 2	97 ± 1

5.9. Aplicação em Amostras Reais

Para avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido, amostras de águas minerais e de torneira foram analisadas por meio de testes de adição e recuperação. Conforme pode ser observado na Tabela 7, a concentração de níquel encontrada

nessas amostras variou de 0,72 a 1,56 $\mu\text{g L}^{-1}$ e foram obtidas porcentagens de recuperação de 91 a 104%, considerando a análise livre de interferências.

Tabela 7. Concentração de Níquel encontrada em diferentes amostras de água.

Amostra	Quantidade Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Quantidade encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água mineral 1	0	1,56 \pm 0,02	-
	5	5,99 \pm 0,22	91
	50	49,94 \pm 2,65	96
	100	100,27 \pm 0,58	98
Água mineral 2	0	1,20 \pm 0,02	-
	5	6,34 \pm 0,22	102
	50	48,47 \pm 2,69	94
	100	106,56 \pm 0,31	105
Água mineral 3	0	0,88 \pm 0,05	-
	5	5,96 \pm 0,16	104
	50	47,60 \pm 1,83	93
	100	104,88 \pm 2,80	104
Água de Torneira	0	1,56 \pm 0,02	-
	5	5,95 \pm 0,25	91
	50	49,54 \pm 0,82	96
	100	101,98 \pm 1,73	100

Os teores de níquel presente em amostras de chá preto, chá verde e chá de camomila foram determinados por digestão em micro-ondas e por infusão, e estão apresentados na Tabela 8. Os níveis de contaminação são variados de acordo com o tipo de chás. No entanto, as folhas/flores podem ser afetadas durante o processo de fabricação, através de equipamentos industriais que são feitos de aço inoxidável composto por elementos como Fe, Cu e Ni, entre outros, utilizados principalmente durante o processo de moagem e empacotamento do produto [184]. Os resultados mostraram que por infusão as concentrações de níquel extraídas foram inferiores às encontradas pelo método de digestão e que a infusão de amostras de chá mostrou-

se segura para consumo humano. Além disso, o método proposto pode ser aplicado com sucesso na determinação de Ni²⁺ em amostras de matrizes complexas, com porcentagens de recuperação de 92 a 106%, permitindo inferir que o método para determinação de Ni²⁺ pode ser aplicado com sucesso.

Tabela 8. Concentração de Ni²⁺ determinado em diferentes amostras de chá por digestão em micro-ondas e infusão.

Amostra de Chá		Concentração de Ni ²⁺ adicionada (µg g ⁻¹)	Concentração de Ni ²⁺ encontrada (µg g ⁻¹)	Recuperação (%)
Preto	Infusão	0,00	1,38 ± 0,08	-
		1,25	2,59 ± 0,06	99
		3,75	4,76 ± 0,12	93
	Digestão	0,00	3,11 ± 0,16	-
		5,00	8,26 ± 0,48	102
		15,00	17,83 ± 0,53	98
Verde	Infusão	0,00	1,62 ± 0,05	-
		1,25	2,65 ± 0,22	92
		3,75	5,61 ± 0,05	104
	Digestão	0,00	3,63 ± 0,20	-
		5,00	8,80 ± 0,23	102
		15,00	17,18 ± 0,72	92
Camomila	Infusão	0,00	0,68 ± 0,01	-
		1,25	1,79 ± 0,01	93
		3,75	4,53 ± 0,12	102
	Digestão	0,00	2,02 ± 0,06	-
		5,00	6,66 ± 0,29	95
		15,00	15,69 ± 0,32	92

Na Tabela 9 são apresentados mostra os resultados da aplicação do método proposto para pré-concentração e determinação de Ni²⁺ em amostras de cacau e chocolate em pó. Sabe-se que os metais tóxicos são introduzidos nos produtos de chocolate através do cacau em pó, que são obtidos por prensagem da massa de cacau. O nível de contaminação desses elementos também depende da origem geográfica da planta de cacau, do ambiente em que é cultivada (uso de fertilizantes, aplicação de pesticidas, metais naturais do solo e do ar), poluição local e as condições de transporte e armazenamento dos grãos de cacau [185]. A

concentração de níquel encontrada no cacau em pó foi relativamente alta ($11,87 \mu\text{g g}^{-1}$). Teores altos também foram determinados por Sager [186] em três marcas diferentes de cacau ($10,77 - 17,12 \mu\text{g g}^{-1}$) e por Grembecka e Szefer [187] em vinte e quatro amostras de cacau ($8,2 - 17,0 \mu\text{g g}^{-1}$). Uma pesquisa realizada na Holanda mostra que o teor de níquel no cacau em pó pode ser encontrada na faixa de 9 a $16 \mu\text{g g}^{-1}$ [185]. Essa diferença indica que a localização geográfica das plantações de cacau bem como a fábrica na qual ele é colhido e moído tem grande impacto no teor de níquel do seu produto, como pode ser visto claramente nos resultados da pesquisa de Bertoldi et al., (2016) [188].

Por fim, neste estudo, para a amostra com 100% de cacau, a concentração de níquel encontrada foi de $11,87 \mu\text{g g}^{-1}$, corroborando com os valores encontrados na literatura [70-73]. As amostras de chocolate em pó com 70 e 50% de cacau apresentaram menores teores de níquel ($7,70$ e $5,45 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente), o que pode ser atribuído à menor quantidade de cacau em sua composição. As amostras também foram submetidas a testes de adição e recuperação, e foram encontrados valores satisfatórios de 98 a 109%, atestando a ausência de efeito matriz.

Tabela 9. Aplicação do método proposto para a determinação de Ni^{2+} em amostras de chocolate em pó por digestão em micro-ondas.

Amostra	Quantidade Adicionada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Quantidade encontrada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)
Chocolate em pó 50% cacau	0,00	$5,45 \pm 0,53$	-
	12,50	$18,57 \pm 0,55$	103
	37,50	$45,76 \pm 0,87$	106
	62,50	$66,26 \pm 2,72$	97
Chocolate em pó 70% cacau	0,00	$7,70 \pm 0,43$	-
	12,50	$22,04 \pm 0,28$	109
	37,50	$45,81 \pm 0,47$	101
	62,50	$72,78 \pm 0,94$	103
Cacau 100%	0,00	$11,87 \pm 1,16$	-
	12,50	$23,87 \pm 0,94$	98
	37,50	$48,77 \pm 0,33$	99

62,50

79,38 ± 1,81

107

Ainda, a exatidão do método foi atestada por meio da aplicação do método de DMSPE em dois tipos de material certificado de referência: SEM – 1573a (folha de tomate) e BCR – 191 (pão integral). diferença significativa com a concentração encontrada com o método proposto em nível de 95,0% de confiança segundo o teste t pareado, uma vez que os valores do t calculado foram menores que os tabelados ($t_{2,95\%} = 4,30$), como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Aplicação do método proposto para a determinação de Ni²⁺ em material de referência certificado. Os dados correspondem à média de n = 3.

Material	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)	Valor encontrado (mg kg ⁻¹)	t calculado
SRM – 1573a (folha de tomate)	1,58 ± 0,04	1,65 ± 0,05	2,33
BCR – 191 (pão integral)	0,44	0,47 ± 0,05	1,17

6. CONCLUSÕES

No presente estudo, a síntese de um novo IIP magnético carregado com um ligante auxiliar (PAN) para a pré-concentração de Ni^{2+} em diferentes tipos de amostras foi relatado. Com base nos coeficientes de seletividade relativa dos polímeros, o MIIP-PAN apresentou maior seletividade ao Ni^{2+} em relação a outros íons metálicos quando comparado com o polímero ionicamente impresso sem PAN (MIIP) e com o polímero não impresso (MNIP-PAN), confirmando o efeito sinérgico criado pelo ligante auxiliar e a impressão iônica no material.

A boa performance analítica do método proposto, incluindo um baixo limite de detecção de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ para 45 mL de amostra e um fator de pré-concentração bastante satisfatório (76,70), torna o material um excelente adsorvente para pré-concentração de Ni^{2+} e detecção por FAAS quando comparado a outros trabalhos reportados na literatura, além da ausência de interferências no sinal analítico mesmo na presença de íons concomitantes. Através da comparação por meio de curvas analíticas entre os materiais, foi observado que o MIIP-PAN possibilitou uma maior sensibilidade ao método frente aos polímeros MIIP e MNIP-PAN, demonstrando vantagem de associar o ligante auxiliar com a impressão química para a síntese de um novo material adsorvente magnético.

O MIIP-PAN também demonstrou boa capacidade de reutilização, na qual o ligante PAN não foi facilmente removido da matriz polimérica a cada ciclo de adsorção-dessorção, mantendo a sensibilidade alcançada pelo método. Outra vantagem é a utilização de um adsorvente magnético seletivo para pré-concentração de níquel, resultando num método rápido, fácil, sensível e eficiente, descartando o uso de etapas de filtração e centrifugação durante o preparo e o "clean-up" das amostras.

Por fim, o método de DMSPE utilizando MIIP-PAN como material adsorvente foi empregado com sucesso para a determinação de Ni^{2+} em diferentes amostras de água mineral, água do lago, chocolate em pó com diferentes teores de cacau e diferentes tipos de chás para determinação por FAAS, indicando sua eficiência quando aplicado em amostras de matrizes complexas, tendo sua exatidão comprovada com sucesso por meio da aplicação em material certificado de referência (folha de tomate (SRM – 1573a) e pão integral (BCR – 191)).

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Em futuros estudos relacionados à síntese de MIIP com ligantes quelantes não-vinílicos aprisionados na rede polimérica, pode ser avaliada uma possível modificação com 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e albumina de soro bovino (BSA) com objetivo de excluir macromoléculas simultaneamente à adsorção de níquel, sem perder a seletividade do IIP, para o preparo de MIIP-RAM, empregando assim mínimas etapas de pré-tratamento de amostra.

Do mesmo modo, poderiam ser avaliados outros tipos de monômeros funcionais e ligantes quelantes não-vinílicos que possuem interação com outros tipos de metais a fim de desenvolver materiais seletivos para 2 ou mais íons metálicos, possibilitando uma pré-concentração e determinação simultânea de espécies metálicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.K. da Silva, E. Sobieski, L.H. Viana, F.M. Lanças, C.E.D. Nazario, Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações, *Scientia Chromatographica*. 8 (2016) 239–256. <https://doi.org/10.4322/sc.2016.036>.
- [2] S. Abbasi, M. Roushani, H. Khani, R. Sahraei, G. Mansouri, Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 140 (2015) 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.107>.
- [3] K. Adhami, H. Asadollahzadeh, M. Ghazizadeh, Preconcentration and determination of nickel (II) and copper (II) ions, in vegetable oils by [TBP] [PO₄] IL-based dispersive liquid–liquid microextraction technique, and flame atomic absorption spectrophotometry, *Journal of Food Composition and Analysis*. 89 (2020) 103457. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103457>.
- [4] N. Altunay, M. Tuzen, B. Hazer, A. Elik, Usage of the newly synthesized poly(3-hydroxy butyrate)-b-poly(vinyl benzyl xanthate) block copolymer for vortex-assisted solid-phase microextraction of cobalt (II) and nickel (II) in canned foodstuffs, *Food Chemistry*. 321 (2020) 126690. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126690>.
- [5] T.R. Barreto, F.A. Gorla, M. do P. Ferreira, P.H.A. Duarte, E.S. Ribeiro, J.C. Afonso, C.R.T. Tarley, Synthesis and Characterization of a Silica/Tungsten(VI) Oxide and Its Performance for the On-Line Solid-Phase Extraction (SPE) of Nickel Ions from Aqueous Media with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), *Analytical Letters*. (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1793997>.
- [6] G. Giakisikli, A.N. Anthemidis, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, *Analytica Chimica Acta*. 789 (2013) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021>.
- [7] J.S.S. Oliveira, R.S. Picoloto, C.A. Bizzi, P.A. Mello, J.S. Barin, E.M.M. Flores, Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP OES, *Talanta*. 144 (2015) 1052–1058. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.060>.
- [8] N. Yunes, S. Moyano, S. Cerutti, J. Gasquez, L. Martinez, On-line preconcentration and determination of nickel in natural water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP OES), *Talanta*. 59 (2003) 943–949. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00639-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00639-2).
- [9] C. Liden, L. Skare, B. Lind, G. Nise, M. Vahter, Assessment of skin exposure to nickel, chromium and cobalt by acid wipe sampling and ICP MS, *Contact Dermatitis*. 54 (2006) 233–238. <https://doi.org/10.1111/j.0105-1873.2006.00736.x>.
- [10] L. Poirier, J. Nelson, D. Leong, L. Berhane, P. Hajdu, F. Lopez-Linares, Application of ICP MS and ICP OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron,

and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution, *Energy Fuels*. 30 (2016) 3783–3790. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02997>.

[11] L.B. Allen, P.H. Siitonen, H.C. Thompson, Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies, *J Amer Oil Chem Soc*. 75 (1998) 477–481. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0250-1>.

[12] R. Dobrowolski, M. Otto, Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon, *Journal of Food Composition and Analysis*. 26 (2012) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.03.002>.

[13] F. Tokay, S. Bağdat, Extraction of nickel from edible oils with a complexing agent prior to determination by FAAS, *Food Chemistry*. 197 (2016) 445–449. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.001>.

[14] A. Khorrami, Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base, *Talanta*. 64 (2004) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.057>.

[15] S.L.C. Ferreira, W.N.L. Dos Santos, V.A. Lemos, On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 445 (2001) 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01262-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01262-4).

[16] K. Pyrzynska, Redox speciation of chromium using sorption-based systems, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 32 (2012) 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.09.004>.

[17] M. Reza Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, Homogeneous Liquid–Liquid Extraction and Determination of Cobalt, Copper, and Nickel in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Separation Science and Technology*. 42 (2007) 3503–3515. <https://doi.org/10.1080/01496390701508784>.

[18] N. Altunay, A. Elik, R. Gürkan, Vortex assisted-ionic liquid based dispersive liquid liquid microextraction of low levels of nickel and cobalt in chocolate-based samples and their determination by FAAS, *Microchemical Journal*. 147 (2019) 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.037>.

[19] Ş. Saçmacı, M. Saçmacı, A new procedure for determination of nickel in some fake jewelry and cosmetics samples after dispersive liquid–liquid microextraction by FAAS, *Appl Organometal Chem*. 31 (2017). <https://doi.org/10.1002/aoc.4081>.

[20] S.G. Silva, P.V. Oliveira, J.A. Nóbrega, F.R.P. Rocha, Cloud point extraction to avoid interferences by structured background on nickel determination in plant materials by FAAS, *Anal. Methods*. 1 (2009) 68. <https://doi.org/10.1039/b9ay00010k>.

[21] A.A. Gouda, A.M. Summan, A.H. Amin, Development of cloud-point extraction method for preconcentration of trace quantities of cobalt and nickel in water and food samples, *RSC Adv*. 6 (2016) 94048–94057. <https://doi.org/10.1039/C6RA20900A>.

- [22] V. Lemos, R. Dafranca, B. Moreira, Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Separation and Purification Technology*. 54 (2007) 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.004>.
- [23] N. Ahmad, H. Sereshti, M. Mousazadeh, H. Rashidi Nodeh, M.A. Kamboh, S. Mohamad, New magnetic silica-based hybrid organic-inorganic nanocomposite for the removal of lead(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*. 226 (2019) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.002>.
- [24] M. Soylak, A.O. Sevicin, F. Uzcan, Preconcentration of Nickel by Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE) as the 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino-Phenol (PADAP) Chelate upon Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), *Analytical Letters*. (2022) 1–15. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2046770>.
- [25] Z.A. ALOthman, M. Habila, E. Yilmaz, M. Soylak, Solid phase extraction of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) from food samples using multiwalled carbon nanotubes impregnated with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol, *Microchim Acta*. 177 (2012) 397–403. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0789-2>.
- [26] J. Sulejmanović, M. Memić, E. Šabanović, N. Ljubijankić, A tantalum(V) oxide impregnated silica gel surface: application as a promising adsorbent for simultaneous heavy metal preconcentration, *Anal. Methods*. 11 (2019) 6184–6192. <https://doi.org/10.1039/C9AY01974J>.
- [27] J.A. Baig, H.D. Memon, S.A.I. Bukhari, T.G. Kazi, H.I. Afridi, H.M. Naseer, L. Elci, Solid Phase Extraction Preconcentration Method for Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, and Nickel in Poultry Supplements, *Journal of AOAC INTERNATIONAL*. 100 (2017) 1062–1069. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.16-0398>.
- [28] M.H. Kojidi, A. Aliakbar, Synthesis of graphene oxide-based poly(p-aminophenol) composite and its application in solid phase extraction of trace amount of Ni(II) from aquatic samples, *Environ Monit Assess*. 191 (2019) 145. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7282-x>.
- [29] A. Islam, S. Kumar, Glycidylmethacrylate based resin functionalized with graphene oxide for column preconcentration and trace determination of Cd(II) and Ni(II) in environmental and food samples, *RSC Adv*. 6 (2016) 77629–77635. <https://doi.org/10.1039/C6RA15612F>.
- [30] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka, Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption, *Applied Surface Science*. 377 (2016) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.099>.
- [31] Z. Zhang, K. Xia, Z. Pan, C. Yang, X. Wang, G. Zhang, Y. Guo, R. Bai, Removal of mercury by magnetic nanomaterial with bifunctional groups and core-shell structure: Synthesis, characterization and optimization of adsorption parameters, *Applied Surface Science*. 500 (2020) 143970. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143970>.

- [32] Z. Zhao, H. Jiang, L. Wu, N. Yu, Z. Luo, W. Geng, Preparation of Magnetic Surface Ion-Imprinted Polymer Based on Functionalized Fe₃O₄ for Fast and Selective Adsorption of Cobalt Ions from Water, *Water*. 14 (2022) 261. <https://doi.org/10.3390/w14020261>.
- [33] L.D. Marestoni, M.D.P.T. Sotomayor, M.G. Segatelli, L.R. Sartori, C.R.T. Tarley, Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica, *Quím. Nova*. 36 (2013) 1194–1207. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800018>.
- [34] C.R.T. Tarley, A.M. Basaglia, M.G. Segatelli, M.C. Prete, F.A.C. Suquila, L.L.G. de Oliveira, Preparation and application of nanocomposite based on imprinted poly(methacrylic acid)-PAN/MWCNT as a new electrochemical selective sensing platform of Pb²⁺ in water samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 801 (2017) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.033>.
- [35] P.E. Hande, A.B. Samui, P.S. Kulkarni, Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers, *Environ Sci Pollut Res*. 22 (2015) 7375–7404. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3937-x>.
- [36] T. Prasada Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 23 (2004) 28–35. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00106-2).
- [37] K. Laatikainen, D. Udomsap, H. Siren, H. Brisset, T. Sainio, C. Branger, Effect of template ion–ligand complex stoichiometry on selectivity of ion-imprinted polymers, *Talanta*. 134 (2015) 538–545. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.050>.
- [38] L. Wu, Y. Li, Picolinamide–Cu(Ac)₂-imprinted polymer with high potential for recognition of picolinamide–copper acetate complex, *Analytica Chimica Acta*. 482 (2003) 175–181. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00208-3).
- [39] S. Daniel, J.M. Gladis, T.P. Rao, Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application, *Analytica Chimica Acta*. 488 (2003) 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00661-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00661-5).
- [40] Y. Liu, X. Chang, D. Yang, Y. Guo, S. Meng, Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene–vinylpyridine copolymers, *Analytica Chimica Acta*. 538 (2005) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.017>.
- [41] M. Saraji, H. Yousefi, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *Journal of Hazardous Materials*. 167 (2009) 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.111>.
- [42] M. Khajeh, Z.S. Heidari, E. Sanchooli, Synthesis, characterization and removal of lead from water samples using lead-ion imprinted polymer, *Chemical Engineering Journal*. 166 (2011) 1158–1163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.018>.
- [43] M. Behbahani, A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Salarian, O. Sadeghi, L. Adlnasab, K. Jalali, Synthesis and characterisation of nano structure lead (II) ion-imprinted

polymer as a new sorbent for selective extraction and preconcentration of ultra trace amounts of lead ions from vegetables, rice, and fish samples, *Food Chemistry*. 138 (2013) 2050–2056. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.042>.

[44] J. Otero-Romaní, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martín-Esteban, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Analytica Chimica Acta*. 630 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.049>.

[45] L. Zhang, L. Zhong, S. Yang, D. Liu, Y. Wang, S. Wang, X. Han, X. Zhang, Adsorption of Ni(II) ion on Ni(II) ion-imprinted magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite, *Colloid and Polymer Science*. 293 (2015) 2497–2506. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3626-4>.

[46] A.M. Basaglia, M.Z. Corazza, M.G. Segatelli, C.R.T. Tarley, Synthesis of Pb(II)-imprinted poly(methacrylic acid) polymeric particles loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for micro-solid phase preconcentration of Pb²⁺ on-line coupled to flame atomic absorption spectrometry, *RSC Advances*. 7 (2017) 33001–33011. <https://doi.org/10.1039/C7RA02964K>.

[47] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 7632–7637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.018>.

[48] M. Behbahani, M. Taghizadeh, A. Bagheri, H. Hosseini, M. Salarian, A. Tootoonchi, A nanostructured ion-imprinted polymer for the selective extraction and preconcentration of ultra-trace quantities of nickel ions, *Microchimica Acta*. 178 (2012) 429–437. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0846-x>.

[49] Z. Zhou, D. Kong, H. Zhu, N. Wang, Z. Wang, Q. Wang, W. Liu, Q. Li, W. Zhang, Z. Ren, Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 341 (2018) 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.010>.

[50] V. Lenoble, W. Meouche, K. Laatikainen, C. Garnier, H. Brisset, A. Margaillan, C. Branger, Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples, *Journal of Colloid and Interface Science*. 448 (2015) 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.055>.

[51] H.-X. He, Q. Gan, C.-G. Feng, An Ion-imprinted Silica Gel Polymer Prepared by Surface Imprinting Technique Combined with Aqueous Solution Polymerization for Selective Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution, *Chinese Journal of Polymer Science*. 36 (2018) 462–471. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2063-5>.

[52] A. Kumar, A. Balouch, Abdullah, A.A. Pathan, Synthesis, adsorption and analytical applicability of Ni-imprinted polymer for selective adsorption of Ni²⁺ ions from the aqueous environment, *Polymer Testing*. 77 (2019) 105871. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.018>.

[53] B. Özkahraman, Z. Özbaş, A. Bal Öztürk, Synthesis of Ion-Imprinted Alginate Based Beads: Selective Adsorption Behavior of Nickel (II) Ions, *Journal of Polymers*

and the Environment. 26 (2018) 4303–4310. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1292-6>.

[54] G. Zhou, S. Wu, R. Zhou, C. Wang, Z. Song, R.H.B. Miller, T. Hao, R. Yang, Synthesis of ion imprinted magnetic nanocomposites and application for novel selective recycling of Ni(II), *Journal of Cleaner Production*. 314 (2021) 127999. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127999>.

[55] G. Zhou, P. Yu, Y. Shen, C. Wang, Y. Li, R. Yang, X. Fu, J. Chi, X. Chen, Y. Feng, Ion imprinted polymer layer modified magnetic nanocomposites for selective recycling of aqueous Ni(II), *Journal of Cleaner Production*. 373 (2022) 133748. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133748>.

[56] P. Yu, G. Zhou, R. Yang, Y. Li, L. Zhang, L. Sun, X. Fu, T. Hao, Green synthesis of ion-imprinted macroporous composite magnetic hydrogels for selective removal of nickel (II) from wastewater, *Journal of Molecular Liquids*. 344 (2021) 117963. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117963>.

[57] S. Kumar, A. Balouch, E. Alveroğlu, M.S. Jagirani, Abdullah, M.A. Mughal, D. Mal, Fabrication of nickel-tagged magnetic imprinted polymeric network for the selective extraction of Ni(II) from the real aqueous samples, *Environ Sci Pollut Res*. 28 (2021) 40022–40034. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13375-x>.

[58] Y. Chen, X. Ma, J. Peng, Highly selective removal and recovery of Ni(II) from aqueous solution using magnetic ion-imprinted chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*. 271 (2021) 118435. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118435>.

[59] J. He, H. Shang, X. Zhang, X. Sun, Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion, *Applied Surface Science*. 428 (2018) 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.123>.

[60] H. Faghihian, Z. Adibmehr, Comparative performance of novel magnetic ion-imprinted adsorbents employed for Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ removal from aqueous solutions, *Environmental Science and Pollution Research*. 25 (2018) 15068–15079. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1732-9>.

[61] Hossein Abdolmohammad-Zadeh, E. Rahimpour, Y. Pasandideh, Utilizing a Nanocomposite Based on Ion-Imprinted Polydopamine-Coated Magnetic Graphene Oxide for Extraction of Cd(II) and Ni(II) from Water Samples, *J Anal Chem*. 75 (2020) 967–974. <https://doi.org/10.1134/S106193482008002X>.

[62] W. Zhang, X. Deng, S. Ye, Y. Xia, L. Li, W. Li, H. He, Selective removal and recovery of Ni(II) using a sulfonic acid-based magnetic rattle-type ion-imprinted polymer: adsorption performance and mechanisms, *RSC Adv*. 12 (2022) 34571–34583. <https://doi.org/10.1039/D2RA06918K>.

[63] A.G. Costa, Á.M. Borges, B. Soto-Blanco, Toxic metals and their effects on animal reproduction. Literature review, *Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal*. 14 (2020). <https://doi.org/10.5935/1981-2965.20200010>.

[64] J.H. Duffus, Prepared for publication by, *Pure and Applied Chemistry*. (2002).

[65] B.D.F. Simões, Identificação e quantificação de níquel em produtos alimentares para crianças, (n.d.) 67.

[66] L. Nascimento Viana, DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E CROMO POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO, MESTRE EM QUÍMICA, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2018. <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.48993>.

[67] I. Carrapatoso, G. Loureiro, C. Loureiro, E. Faria, A. Todo-Bom, C. Chieira, Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel. A propósito de dois casos clínicos, (n.d.).

[68] K. Peeters, T. Zuliani, D. Žigon, R. Milačič, J. Ščančar, Nickel speciation in cocoa infusions using monolithic chromatography – Post-column ID-ICP MS and Q-TOF-MS, Food Chemistry. 230 (2017) 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.050>.

[69] D.B.S. Mendes, Orientador: Professora Doutora Ana Lúcia Monteiro Durão Leitão, Professora Auxiliar, FCT/UNL Co-orientador: Dr^a. Sandra Silva, Responsável Técnico, SGS, (2017).

[70] I. Facchin, C. Pasquini, Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo, Quím. Nova. 21 (1998) 60–68. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100010>.

[71] B.J. Moreira, J.M.C. Yokoya, C.M. de Gaitani, Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME): fundamentos, inovações e aplicações biológicas, Scientia Chromatographica. 6 (2014) 186–204. <https://doi.org/10.4322/sc.2015.005>.

[72] I. Rykowska, J. Ziemblińska, I. Nowak, Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review, Journal of Molecular Liquids. 259 (2018) 319–339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.043>.

[73] D.L. Kalschne, C. Canan, M.O. Beato, O.D. Leite, E.L. Moraes Flores, A new and feasible analytical method using reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction (RP-DLLME) for further determination of Nickel in hydrogenated vegetable fat, Talanta. 208 (2020) 120409. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120409>.

[74] A.M. Faria, M.E.L.R. Queiroz, A.A. Neves, EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM: TÉCNICA ALTERNATIVA PARA A EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS, PES. 15 (2005). <https://doi.org/10.5380/pes.v15i0.4501>.

[75] B.F. Somera, F.M. de Oliveira, W.J. Barreto, S.R.G. Barreto, C.R.T. Tarley, Extração/pré-concentração de íons cobre no ponto nuvem explorando a formação de complexos com DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato], Quím. Nova. 35 (2012) 1600–1605. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800020>.

[76] N. Altunay, R. Gürkan, U. Kir, Ultrasound assisted-cloud point extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for selective preconcentration and determination of As(V) in selected water and beverage samples, Anal. Methods. 7 (2015) 6629–6639. <https://doi.org/10.1039/C5AY01109D>.

- [77] M. M. Santiago, J.C. C. Assunção, E.M. A. Santos, C. R. Aguiar, B.C. B. Salgado, Application of Cloud Point Extraction for Determination of Cadmium and Nickel in Water through Dithiocarbamate Complexes, *Rev. Virtual Quim.* 10 (2018) 73–85. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180008>.
- [78] L.J.N. Duarte, J.P. Canselier, Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros, *Quím. Nova.* 28 (2005) 426–432. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000300012>.
- [79] I. Jardim, Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas, *Sci. Chromatographica.* 2 (2010) 13–25.
- [80] C. Herrero-Latorre, J. Álvarez-Méndez, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review, *Analytica Chimica Acta.* 853 (2015) 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.008>.
- [81] I.N. de C. e T.A. Avançadas (INCTAA), *Caféina em águas de abastecimento público no Brasil*, Editora Cubo, 2014.
- [82] B. Bojko, E. Cudjoe, G.A. Gómez-Ríos, K. Gorynski, R. Jiang, N. Reyes-Garcés, S. Risticvic, É.A.S. Silva, O. Togunde, D. Vuckovic, J. Pawliszyn, SPME – Quo vadis?, *Analytica Chimica Acta.* 750 (2012) 132–151. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.052>.
- [83] M.Á. González-Curbelo, A.V. Herrera-Herrera, J. Hernández-Borges, M.Á. Rodríguez-Delgado, Analysis of pesticides residues in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes dispersive solid-phase extraction: Sample Preparation, *J. Sep. Science.* 36 (2013) 556–563. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200782>.
- [84] L. da C. Cabrera, M.L. Martins, E.G. Primel, O.D. Prestes, M.B. Adaime, R. Zanella, Extração em Fase Sólida Dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos, *Scientia Chromatographica.* 4 (2012) 227–240. <https://doi.org/10.4322/sc.2012.013>.
- [85] M. Rammika, G. Darko, Z. Tshentu, J. Sewry, N. Torto, Dimethylglyoxime based ion-imprinted polymer for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples, 37 (2011) 10.
- [86] M. Šafaříková, I. Šafařík, Magnetic solid-phase extraction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 194 (1999) 108–112. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00566-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00566-6).
- [87] S.Z. Mohammadi, H. Hamidian, L. Karimzadeh, Z. Moeinadini, Simultaneous extraction of trace amounts of cobalt, nickel and copper ions using magnetic iron oxide nanoparticles without chelating agent, *J Anal Chem.* 68 (2013) 953–958. <https://doi.org/10.1134/S1061934813110142>.
- [88] J.S. Beveridge, J.R. Stephens, M.E. Williams, The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry, *Annual Review of Analytical Chemistry.* 4 (2011) 251–273. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-114041>.

- [89] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 211–212 (2012) 317–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>.
- [90] K.M. Diniz, ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS DE ESPECIAÇÃO DE Cr(III) e Cr(VI) E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EXPLORANDO ADSORVENTES NANOESTRUTURADOS E MICROSISTEMA DE EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM, (n.d.) 149.
- [91] T. Jamshaid, E.T.T. Neto, M.M. Eissa, N. Zine, M.H. Kunita, A.E. El-Salhi, A. Elaissari, Magnetic particles: From preparation to lab-on-a-chip, biosensors, microsystems and microfluidics applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 79 (2016) 344–362. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.022>.
- [92] C. Herrero-Latorre, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, J. Otárola-Jiménez, Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review, *Analytica Chimica Acta*. 892 (2015) 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.046>.
- [93] H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, SELECTIVE ADSORPTION OF METAL IONS ON CROSSLINKED POLY(VINYLPYRIDINE) RESIN PREPARED WITH A METAL ION AS A TEMPLATE, *Chem. Lett.* 5 (1976) 169–174. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.169>.
- [94] F.A.C. Suquila, SÍNTESE E EMPREGO DE IIP-RAM PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO ON-LINE DE ÍONS Cu²⁺ COM SIMULTÂNEA EXCLUSÃO DE PROTEÍNA EM AMOSTRAS DE LEITE UTILIZANDO FIA-F AAS, (2019) 203.
- [95] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *Reactive and Functional Polymers*. 73 (2013) 859–875. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>.
- [96] C.R.T. Tarley, M.D.P.T. Sotomayor, L.T. Kubota, Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) em técnicas de extração e separação, *Quím. Nova*. 28 (2005) 1076–1086. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600024>.
- [97] B. Guo, F. Deng, Y. Zhao, X. Luo, S. Luo, C. Au, Magnetic ion-imprinted and –SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples, *Applied Surface Science*. 292 (2014) 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.156>.
- [98] M. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, X. Yang, L. Luo, J. Chen, S. Yao, Preparation of core–shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples, *Chemical Engineering Journal*. 178 (2011) 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.035>.
- [99] M. Sebastian, B. Mathew, Ion imprinting approach for the fabrication of an electrochemical sensor and sorbent for lead ions in real samples using modified multiwalled carbon nanotubes, *J Mater Sci*. 53 (2018) 3557–3572. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1787-x>.

- [100] Y. Zhai, Y. Liu, X. Chang, S. Chen, X. Huang, Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer, *Analytica Chimica Acta*. 593 (2007) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.040>.
- [101] M. Behbahani, M. Barati, M.K. Bojdi, A.R. Pourali, A. Bagheri, N.A.G. Tapeh, A nanosized cadmium(II)-imprinted polymer for use in selective trace determination of cadmium in complex matrices, *Microchim Acta*. 180 (2013) 1117–1125. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1036-1>.
- [102] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, Magnetic silver(I) ion-imprinted polymeric nanoparticles on a carbon paste electrode for voltammetric determination of silver(I), *Microchim Acta*. 184 (2017) 1691–1699. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2157-8>.
- [103] E. Kazemi, A.M. Haji Shabani, S. Dadfarnia, Synthesis and characterization of a nanomagnetic ion imprinted polymer for selective extraction of silver ions from aqueous samples, *Microchim Acta*. 182 (2015) 1025–1033. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1430-3>.
- [104] Z. Wang, D. Kong, N. Qiao, N. Wang, Q. Wang, H. Liu, Z. Zhou, Z. Ren, Facile preparation of novel layer-by-layer surface ion-imprinted composite membrane for separation of Cu²⁺ from aqueous solution, *Applied Surface Science*. 457 (2018) 981–990. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.031>.
- [105] H. Liu, D. Kong, W. Sun, Q. Li, Z. Zhou, Z. Ren, Effect of anions on the polymerization and adsorption processes of Cu(II) ion-imprinted polymers, *Chemical Engineering Journal*. 303 (2016) 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.004>.
- [106] Jasmin Shah, M.R. Jan, Anjum, Selective Solid Phase Extraction of Copper from Different Samples using Copper Ion-Imprinted Polymer, *Journal of Analytical Chemistry*. 73 (2018) 1146–1153. <https://doi.org/10.1134/S1061934818120055>.
- [107] F.A.C. Suquila, C.R.T. Tarley, Performance of restricted access copper-imprinted poly(allylthiourea) in an on-line preconcentration and sample clean-up FIA-FAAS system for copper determination in milk samples, *Talanta*. 202 (2019) 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.023>.
- [108] M. Torkashvand, M.B. Gholivand, R. Azizi, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer based voltammetric sensor for selective extraction and trace determination of cobalt (II) ions, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 243 (2017) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.094>.
- [109] N. Khoddami, F. Shemirani, A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples, *Talanta*. 146 (2016) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.046>.
- [110] R. Kang, L. Qiu, L. Fang, R. Yu, Y. Chen, X. Lu, X. Luo, A novel magnetic and hydrophilic ion-imprinted polymer as a selective sorbent for the removal of cobalt ions from industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 2268–2277. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.010>.

- [111] Q. Liang, J. Geng, H. Luo, W. Fang, Y. Yin, Fast and selective removal of Cr(VI) from aqueous solutions by a novel magnetic Cr(VI) ion-imprinted polymer, *Journal of Molecular Liquids*. 248 (2017) 767–774. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.114>.
- [112] A.M. Basaglia, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO IMPRESSO COM COMPLEXO METÁLICO (Pb-PAN) E SEU USO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE Pb²⁺ E DETERMINAÇÃO POR F AAS, (n.d.) 120.
- [113] R.G. Pearson, Chemical hardness and bond dissociation energies, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7684–7690. <https://doi.org/10.1021/ja00231a017>.
- [114] J. Xing, N. Li, Y. Liang, F. Zhu, Microwave-assisted synthesis of magnetic Pb(II)-imprinted-poly(schiff base-co-MAA) for selective recognition and extraction of Pb(II) from industrial wastewater, *Journal of Dispersion Science and Technology*. (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1930033>.
- [115] N.F. Yusof, F.S. Mehamod, F.B. Mohd Suah, Fabrication and binding characterization of ion imprinted polymers for highly selective Co²⁺ ions in an aqueous medium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2019) 103007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103007>.
- [116] M. Shamsipur, H.R. Rajabi, S.M. Pourmortazavi, M. Roushani, Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 117 (2014) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.094>.
- [117] V. Yilmaz, O. Hazer, Ş. Kartal, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, *Talanta*. 116 (2013) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.047>.
- [118] Z. Zhou, X. Liu, M. Zhang, J. Jiao, H. Zhang, J. Du, B. Zhang, Z. Ren, Preparation of highly efficient ion-imprinted polymers with Fe₃O₄ nanoparticles as carrier for removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Science of The Total Environment*. 699 (2020) 134334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134334>.
- [119] B. Zhao, M. He, B. Chen, H. Xu, B. Hu, Poly(1-vinylimidazole) functionalized magnetic ion imprinted polymer for fast and selective extraction of trace gold in geological, environmental and biological samples followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 143 (2018) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.011>.
- [120] V.E. Pakade, S.M. Monageng, N.T. Tavengwa, Research Article Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solutions Using Ion Imprinted Polymer Prepared from Dual Vinyl Monomers, (2016) 13.
- [121] H. He, Preparation and application of Ni(ii) ion-imprinted silica gel polymer for selective separation of Ni(ii) from aqueous solution, *RSC Advances*. (2017) 10.
- [122] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, S. Zinadini, H.R. Rajabi, Development of ion imprinted technique for designing nickel ion selective membrane, *Journal of*

[123] S. Walas, A. Tobiasz, M. Gawin, B. Trzewik, M. Strojny, H. Mrowiec, Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, *Talanta*. 76 (2008) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.008>.

[124] T. Zhang, X. Yue, K. Zhang, J. Li, C. Zhu, L. Zhang, W. Chen, Selective adsorption of CuSO₄ from mixed sulfate solutions by Cu(II) ion-imprinted polymers containing salicylaloximes, ammonium cations, and tertiary amino groups, *Materials & Design*. 107 (2016) 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.054>.

[125] H. Ebrahimzadeh, A.A. Asgharinezhad, E. Moazzen, M.M. Amini, O. Sadeghi, A magnetic ion-imprinted polymer for lead(II) determination: A study on the adsorption of lead(II) by beverages, *Journal of Food Composition and Analysis*. 41 (2015) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.02.001>.

[126] M. Li, C. Feng, M. Li, Q. Zeng, Q. Gan, Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution, *Hydrometallurgy*. 154 (2015) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.011>.

[127] A. Baghel, M. Boopathi, B. Singh, P. Pandey, T.H. Mahato, P.K. Gutch, K. Sekhar, Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosensors and Bioelectronics*. 22 (2007) 3326–3334. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.01.016>.

[128] T.O. Germiniano, M.Z. Corazza, M.G. Segatelli, E.S. Ribeiro, M.J.S. Yabe, E. Galunin, C.R.T. Tarley, Synthesis of novel copper ion-selective material based on hierarchically imprinted cross-linked poly(acrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate), *Reactive and Functional Polymers*. 82 (2014) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.05.012>.

[129] M.J. Kuras, E. Więckowska, Synthesis and characterization of a new copper(II) ion-imprinted polymer, *Polym. Bull.* 72 (2015) 3227–3240. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1463-8>.

[130] M. Ahamed, X.Y. Mbianda, A.F. Mulaba-Bafubiandi, L. Marjanovic, Ion imprinted polymers for the selective extraction of silver(I) ions in aqueous media: Kinetic modeling and isotherm studies, *Reactive and Functional Polymers*. 73 (2013) 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.11.011>.

[131] P.A.G. Cormack, A.Z. Elorza, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal of Chromatography B*. 804 (2004) 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.02.013>.

[132] E.C. Figueiredo, A.C.B. Dias, M.A.Z. Arruda, Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos, *Rev. Bras. Cienc. Farm.* 44 (2008). <https://doi.org/10.1590/S1516-93322008000300005>.

[133] Z. Zhou, Y. Hu, Z. Wang, H. Zhang, B. Zhang, Z. Ren, Facile preparation of a rubidium ion-imprinted polymer by bulk polymerization for highly efficient separation of rubidium ions from aqueous solution, *New J. Chem.* 45 (2021) 9582–9590. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00568E>.

[134] W. Li, Y. Li, P. Cai, M. Zhang, T. Xia, X. Liang, W. Xiao, J. Dong, A novel ion-imprinted polymer based on the principle of ion exchange by bulk polymerization for specific recognition and adsorption of nitrate in polluted groundwater, *Journal of Water Process Engineering.* 51 (2023) 103375. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103375>.

[135] W. Meouche, K. Laatikainen, A. Margailan, T. Silvonen, H. Siren, T. Sainio, I. Beurroies, R. Denoyel, C. Branger, Effect of porogen solvent on the properties of nickel ion imprinted polymer materials prepared by inverse suspension polymerization, *European Polymer Journal.* 87 (2017) 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.022>.

[136] M. Roushani, Z. Saedi, F. Hamdi, H.R. Rajabi, Application of ion-imprinted polymer synthesized by precipitation polymerization as an efficient and selective sorbent for separation and pre-concentration of chromium ions from some real samples, *J IRAN CHEM SOC.* 15 (2018) 2241–2249. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1413-0>.

[137] S. Daniel, P. Prabhakara Rao, T. Prasada Rao, Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials, *Analytica Chimica Acta.* 536 (2005) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.052>.

[138] M. Shamsipur, J. Fasihi, K. Ashtari, Grafting of Ion-Imprinted Polymers on the Surface of Silica Gel Particles through Covalently Surface-Bound Initiators: A Selective Sorbent for Uranyl Ion, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7116–7123. <https://doi.org/10.1021/ac070968e>.

[139] H. Yu, P. Shao, L. Fang, J. Pei, L. Ding, S.G. Pavlostathis, X. Luo, Palladium ion-imprinted polymers with PHEMA polymer brushes: Role of grafting polymerization degree in anti-interference, *Chemical Engineering Journal.* 359 (2019) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.149>.

[140] Z. Ren, X. Zhu, J. Du, D. Kong, N. Wang, Z. Wang, Q. Wang, W. Liu, Q. Li, Z. Zhou, Facile and green preparation of novel adsorption materials by combining sol-gel with ion imprinting technology for selective removal of Cu(II) ions from aqueous solution, *Applied Surface Science.* 435 (2018) 574–584. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.059>.

[141] C. da Silva, M. Prete, C. Tarley, J. Afonso, E. Ribeiro, Adsorption of Calcium(II), Cadmium(II) and Copper(II) Ions from Water by Prepared Silicon-Aluminum-Zirconium Oxide Using Sol-Gel Process, *J. Braz. Chem. Soc.* (2021). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210032>.

[142] F. Zhu, L. Li, J. Xing, Selective adsorption behavior of Cd(II) ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization:

Adsorption performance and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*. 321 (2017) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.012>.

[143] L. Effting, M.C. Prete, A. Urbano, L.M. Effting, M.E.C. González, A. Bail, C.R.T. Tarley, Preparation of magnetic nanoparticle-cholesterol imprinted polymer using semi-covalent imprinting approach for ultra-effective and highly selective cholesterol adsorption, *Reactive and Functional Polymers*. 172 (2022) 105178. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105178>.

[144] J. Li, Y. Wang, X. Yu, Magnetic Molecularly Imprinted Polymers: Synthesis and Applications in the Selective Extraction of Antibiotics, *Front. Chem.* 9 (2021) 706311. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.706311>.

[145] S. Malik, A. Khan, G. Rahman, N. Ali, H. Khan, S. Khan, M.D.P.T. Sotomayor, Core-shell magnetic molecularly imprinted polymer for selective recognition and detection of sunset yellow in aqueous environment and real samples, *Environmental Research*. 212 (2022) 113209. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113209>.

[146] L. Fang, Y. Miao, D. Wei, Y. Zhang, Y. Zhou, Efficient removal of norfloxacin in water using magnetic molecularly imprinted polymer, *Chemosphere*. 262 (2021) 128032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128032>.

[147] R.J. Ansell, K. Mosbach, Magnetic molecularly imprinted polymer beads for drug radioligand binding assay, *Analyst*. 123 (1998) 1611–1616. <https://doi.org/10.1039/a801903g>.

[148] C. Liang, X. Zhang, W. Liu, X. Song, S. Sun, D. Fu, G. Dong, M. Wang, Y. Bai, X. Liu, Thermo-responsive ion imprinted polymer on the surface of magnetic carbon nanospheres for recognizing and capturing low-concentration lithium ion, *Minerals Engineering*. 201 (2023) 108210. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108210>.

[149] A. Islam, S. Rais, A facile approach for grafting ion imprinted polymer onto magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal and preconcentration of cadmium in food and wastewater samples prior to atomic spectrometric determination, *Food Chemistry*. 405 (2023) 134751. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134751>.

[150] M. Barzkar, A. Ghiasvand, M. Safdarian, A simple and cost-effective synthesis route using itaconic acid to prepare a magnetic ion-imprinted polymer for preconcentration of Pb (II) from aqueous media, *Talanta*. 259 (2023) 124501. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124501>.

[151] Y. Bao, Y. Zhao, G. Qin, J. Wang, K. Li, X. Zhu, Histidine-mediated dendritic mesoporous magnetic ion-imprinted polymer toward effective and recoverable cadmium removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 656 (2023) 130365. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130365>.

[152] Y.A.B. Neolaka, Y. Lawa, J. Naat, A.A.P. Riwu, Y.E. Lindu, H. Darmokoesoemo, B.A. Widyaningrum, M. Iqbal, H.S. Kusuma, Evaluation of magnetic material IIP@GO-Fe₃O₄ based on Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions, *Reactive and*

Functional Polymers. 166 (2021) 105000.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105000>.

[153] H. Lian, Novel Magnetic Ion-imprinted Polymer Extraction of Trace Ce(III) in Environmental and Mineral Samples and Determination by ICP MS, *At.Spectrosc.* 42 (2021). <https://doi.org/10.46770/AS.2021.027>.

[154] L. Hou, C. Yang, X. Rao, L. Hu, Y. Bao, Y. Gao, X. Zhu, Fabrication of recoverable magnetic surface ion-imprinted polymer based on graphene oxide for fast and selective removal of lead ions from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 625 (2021) 126949. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126949>.

[155] Z. Chi, Y. Zhu, W. Liu, H. Huang, H. Li, Selective removal of As(III) using magnetic graphene oxide ion-imprinted polymer in porous media: Potential effect of external magnetic field, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 9 (2021) 105671. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105671>.

[156] C. Xie, X. Huang, S. Wei, C. Xiao, J. Cao, Z. Wang, Novel dual-template magnetic ion imprinted polymer for separation and analysis of Cd²⁺ and Pb²⁺ in soil and food, *Journal of Cleaner Production.* 262 (2020) 121387. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121387>.

[157] M. Taghizadeh, S. Hassanpour, Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes, *Polymer.* 132 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.045>.

[158] Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, S.M. Sajjadi, A novel magnetic ion imprinted polymer as a selective magnetic solid phase for separation of trace lead(II) ions from agricultural products, and optimization using a Box–Behnken design, *Food Chemistry.* 237 (2017) 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.118>.

[159] Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, L. Boutorabi, Application of magnetic ion-imprinted polymer as a new environmentally-friendly nonocomposite for a selective adsorption of the trace level of Cu(II) from aqueous solution and different samples, *Journal of Molecular Liquids.* 243 (2017) 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.018>.

[160] C. Pizan-Aquino, A. Wong, L. Avilés-Félix, S. Khan, G. Picasso, M.D.P.T. Sotomayor, Evaluation of the performance of selective M-MIP to tetracycline using electrochemical and HPLC-UV method, *Materials Chemistry and Physics.* 245 (2020) 122777. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122777>.

[161] A. Aliakbari, M.M. Amini, K. Mehrani, H.R.M. Zadeh, Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the preconcentration of vanadium(IV) ions, *Microchimica Acta.* 181 (2014) 1931–1938. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1279-5>.

[162] M. Fayazi, M.A. Taher, D. Afzali, A. Mostafavi, M. Ghanei-Motlagh, Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions, *Materials Science and Engineering: C.* 60 (2016) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.060>.

- [163] W. Jiang, X. Jin, X. Yu, W. Wu, L. Xu, F. Fu, Ion-imprinted magnetic nanoparticles for specific separation and concentration of ultra-trace methyl mercury from aqueous sample, *Journal of Chromatography A*. 1496 (2017) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.049>.
- [164] O. Sayar, N. Akbarzadeh Torbati, H. Saravani, K. Mehrani, A. Behbahani, H.R. Moghadam Zadeh, A novel magnetic ion imprinted polymer for selective adsorption of trace amounts of lead(II) ions in environment samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (2014) 2657–2662. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.052>.
- [165] B. de Barros Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria.*, Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- [166] D.C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, 7th ed, 3rd printing, W. H. Freeman, New York, 2007.
- [167] Gary L. Long, J. D. Winefordner, Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition, *Anal. Chem.* 55 (1993) 712–724.
- [168] F.G. de Almeida, M. do Prado Ferreira, M.G. Segatelli, A. Beal, W.A. Spinosa, F.A.S. Cajamarca, C.R.T. Tarley, Synthesis and performance of cross-linked poly(vinylpyridine-co-protoporphyrin) for effective cobalt determination using a micro-packed column hyphenated system coupled to FAAS, *Reactive and Functional Polymers*. 164 (2021) 104934. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104934>.
- [169] C.R.T. Tarley, K.M. Diniz, F.A. Cajamarca Suquila, M.G. Segatelli, Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent, *RSC Adv.* 7 (2017) 19296–19304. <https://doi.org/10.1039/C7RA01220A>.
- [170] N.A. Kasa, Ç. Büyükpınar, A.F. Erulaş, S. Bakirdere, A sensitive and accurate analytical method for the determination of cadmium in food samples: Molybdenum coated T-shape slotted quartz tube flame atomic absorption spectrophotometry, *Food Chemistry*. 319 (2020) 126572. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126572>.
- [171] M. do P. Ferreira, C.R. Teixeira Tarley, Bioaccessibility estimation of metallic macro and micronutrients Ca, Mg, Zn, Fe, Cu and Mn in flours of oat and passion fruit peel, *LWT*. 150 (2021) 111880. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111880>.
- [172] M. Khan, E. Yilmaz, M. Soylak, Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Journal of Molecular Liquids*. 224 (2016) 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.023>.
- [173] P. dos Santos, C. Tarley, M. Corazza, Dispersive Solid-Phase Extraction Using 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Functionalized Magnetic MWCNT-Based Nanocomposite for Selective and Efficient Preconcentration of Pb²⁺ with FAAS

Determination, J. Braz. Chem. Soc. (2021). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210122>.

[174] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[175] J.L. Pereira, N.V. Godoy, E.S. Ribeiro, M.G. Segatelli, Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC_xO_y in the presence and absence of cobalt acetate, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 114 (2015) 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.015>.

[176] A.C.F. Santos, O.R.P. de Araújo, F.A. Moura, S. Khan, A.A. Tanaka, A.E.G. Santana, M.I. Pividori, M. del P. Taboada-Sotomayor, M.O.F. Goulart, Development of magnetic nanoparticles modified with new molecularly imprinted polymer (MIPs) for selective analysis of glutathione, Sensors and Actuators B: Chemical. 344 (2021) 130171. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130171>.

[177] C.B. Vidal, R.F.D. Nascimento, G.S.C. Raulino, A.C.A. Lima, D.D.Q. Melo, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.

[178] A. Islam, M.A. Laskar, A. Ahmad, The efficiency of Amberlite XAD-4 resin loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in preconcentration and separation of some toxic metal ions by flame atomic absorption spectrometry, Environ Monit Assess. 175 (2011) 201–212. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1506-4>.

[179] A. Islam, M.A. Laskar, A. Ahmad, Characterization and Application of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Functionalized Amberlite XAD-4 for Preconcentration of Trace Metal Ions in Real Matrices, J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) 5553–5561. <https://doi.org/10.1021/je100272s>.

[180] X. Min, M. Zhou, L. Chai, Y. Wang, Y. Shu, Treatment of nickel-ammonia complex ion-containing ammonia nitrogen wastewater, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 19 (2009) 1360–1364. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60450-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60450-1).

[181] M.Z. Corazza, E.S. Ribeiro, M.G. Segatelli, C.R.T. Tarley, Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination, Microchemical Journal. 117 (2014) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.016>.

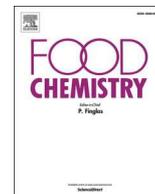
[182] V.E. Pakade, S.M. Monageng, N.T. Tavengwa, Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solutions Using Ion Imprinted Polymer Prepared from Dual Vinyl Monomers, Asian Journal of Scientific Research. 9 (2016) 131–142. <https://doi.org/10.3923/ajsr.2016.131.142>.

[183] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, 7th ed., Bookman, n.d.

- [184] L. Zhang, J. Zhang, L. Chen, T. Liu, G. Ma, X. Liu, Influence of manufacturing process on the contents of iron, copper, chromium, nickel and manganese elements in Crush, Tear and Curl black tea, their transfer rates and health risk assessment, *Food Control*. 89 (2018) 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.01.030>.
- [185] B. Kruszewski, M.W. Obiedziński, J. Kowalska, Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers, *Journal of Food Composition and Analysis*. 66 (2018) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.012>.
- [186] M. Sager, Chocolate and Cocoa Products as A Source of Essential Elements in Nutrition, *J Nutr Food Sci*. 02 (2012). <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000123>.
- [187] M. Grembecka, P. Szefer, Differentiation of Confectionery Products Based on Mineral Composition, *Food Anal. Methods*. 5 (2012) 250–259. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9234-0>.
- [188] D. Bertoldi, A. Barbero, F. Camin, A. Caligiani, R. Larcher, Multielemental fingerprinting and geographic traceability of *Theobroma cacao* beans and cocoa products, *Food Control*. 65 (2016) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.013>.

ANEXO - Artigo Científico

SYNTHESIS OF IONICALLY IMPRINTED POLY(ALYLTHIOUREA) IN THE PRESENCE OF 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL (PAN) FOR PRECONCENTRATION IN MAGNETIC DISPERSIVE SOLID PHASE OF NICKEL IONS IN WATER AND FOOD SAMPLES



Analytical Methods

Synthesis of ionically imprinted Poly(Alylthiourea) in the presence of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) for preconcentration in magnetic dispersive solid phase of nickel ions in water and food samples

Paula Mantovani dos Santos^a, Marcela Zanetti Corazza^{a,*}, César Ricardo Teixeira Tarley^{a,b}

^a Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445 Km 380, Campus Universitário, Londrina-PR, CEP 86051-990, Brazil

^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Bioanalítica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, CEP 13083-970, Campinas SP, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Magnetic ion-imprinted polymer
Nickel
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol
Dispersive magnetic solid phase extraction

ABSTRACT

In the present study, a magnetic ion-imprinted polymer based on *n*-allylthiourea in the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (MIIP-PAN) was synthesized, characterized, and applied in the preconcentration of nickel ions by dispersive magnetic solid phase extraction (DMSPE) with FAAS detection. For comparison, non-imprinted polymer (MNIP-PAN) and imprinted polymer without PAN were synthesized. The characterization of the polymers was performed by FT-IR, DRX, TEM, TGA, VSM, and BET. Selectivity studies were performed comparing the competitive adsorption of Ni²⁺ with other cations on MIIP-PAN and MNIP-PAN, achieving higher relative selectivity coefficients for MIIP-PAN than for MNIP-PAN and NIP. Under optimized conditions, the method provided a preconcentration factor of 76.70, detection limit of 0.25 µg/L and intra-day (2.06 – 2.33 %) and inter-day (1.82 – 4.90 %) precision. The developed method was applied to samples of water, teas, and chocolate powder, and its precision was evaluated through tests of recovery and analysis of certified materials.

1. Introduction

With the fast development of industry, various heavy metals are discharged into environment every year. Due to great toxicity, heavy metal ions are prone to collection and expansion in the biological chain. Once present in the human body, heavy metal ions can combine with the organic compounds, producing metal complexes or metal chelates, harmful to humans. Nickel is one of the essential elements for the human body as it participates in the metabolism of human protein and adjustment of hormones, besides decreasing the blood sugar level, stimulating the hematopoiesis function, promoting the regeneration of the red corpuscles, and treating the anemia and cirrhosis (Abbasi et al., 2015). However, prolonged ingestion and exposure to metallic nickel seriously affect normal human metabolism, causing skin, nasal, bronchopulmonary, renal, gastrointestinal, and carcinogenic problems (Giakisikli & Anthemidis, 2013). Nickel contamination occurs mainly through the dissolution of rocks and soils, biological cycles, and atmospheric precipitation, especially from industrial activities and waste disposal (Abbasi et al., 2015). These effects explain, from the point of view of public and environmental health the importance of monitoring nickel

levels in natural waters and food samples. According to the World Health Organization, the permissible limit of nickel ions in drinking water is 20.0 µg/L. Instrumental techniques such as optical emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, electrothermal atomic absorption spectrometry, and atomic fluorescence spectrometry, and others, are frequently used for the determination of nickel and other toxic metals. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) has important advantages over these techniques due to its simplicity of operation, lower acquisition and maintenance costs, and availability in most research laboratories (Altunay et al., 2020; Altunay et al., 2021). However, the determination of nickel at low concentrations has become a major challenge due to the low detection limit of FAAS and the complex matrix of the samples. To solve these problems, separation and preconcentration procedures, such as solid phase microextraction, cloud point extraction, dispersive liquid–liquid microextraction, have been widely used. Solid phase extraction (SPE) is advantageous due to simple operation, low solvent consumption, diversity of materials that are used as solid phases and, the *clean-up* of samples (Tuzen et al., 2020).

In the past decades, much progress has been made in the

* Corresponding author.

E-mail address: corazza@uel.br (M. Zanetti Corazza).

development of ion-imprinted polymers (IIPs) obtaining novel types of tailored selectivity polymeric materials for use in solid phase extraction. IIPs have attracted the attention of many researchers because to their selectivity to a specific chemical form of a given element, since in water and food samples, Ni^{2+} often coexists with other toxic metals (Basaglia et al., 2017; Zhang et al., 2022). The high selectivity of IIPs can be explained by the polymer memory effect toward specific cavities formed by interaction between monomers and templates, coordination geometry of the complex, metal ion coordination number, and size/charge of the metal ion (Abbasi et al., 2015; Basaglia et al., 2017; Marestoni et al., 2013; Pakade et al., 2016). In general, the synthesis of these polymers may be initiated by the proper choice of functional monomers, cross-linking agents, radical initiators, and porogenic solvents. However, literature data have reported that the use of non-vinylated chelating trapped in the polymeric chain, which promotes exchange interactions with the metal ion, has significantly improved the selectivity of IIPs since it is not leached from polymeric matrix when subjected to successive elution steps (Basaglia et al., 2017). For this, the azo type chelating has been widely used because of its ability to form neutral and hydrophobic complexes with most transition metals through oxygen atoms of the hydroxyl group, and nitrogen atoms from pyridine and azo groups.

Among several ways to synthesize the IIPs, most of them are usually prepared by bulk polymerization method. However, IIPs synthesized by this method suffer some disadvantages such as incomplete template removal, slow mass transfer, poor site accessibility for target ions, and high cross-linking density. To overcome these problems, IIPs prepared by surface imprinting polymerization technique attracted extensive interest in recent years, since the ion-imprinted polymers synthesized for this technique has its shape determined by the supporting material, ensuring complete template removal, lower mass-transfer resistance, and good accessibility to the target ions. So far, various surface imprinting materials have been prepared in different supports (Liu et al., 2015; Luo et al., 2011; Meng et al., 2014), especially Fe_3O_4 nanoparticles due to their low cost, simplicity of use, good solubility in water and high-throughput synthesis. Thus, these IIPs can be successfully used in dispersive magnetic solid phase extractions (DMSPE), and, therefore, they can be easily separated from the sample matrix through a magnet, which discards the use of columns and sample filtration and centrifugation steps, resulting in a high efficiency extraction but without losing selectivity (Yilmaz et al., 2023). So, some studies have been dedicated to the use of IIPs synthesized by surface imprinting technique for preconcentration of Ni^{2+} ions and determination by FAAS (Chen et al., 2021; Faghihian & Adibmehr, 2018; Hossein Abdolmohammad-Zadeh et al., 2020; G. Zhou et al., 2021). Although promising, none of them demonstrated the real advantages of azo ligands on the selective and adsorptive performance of IIPs to preconcentration nickel ions in samples with complex matrices.

In this sense, studies that address the advantages and ability to synthesize IIP with an auxiliary chelating ligand supported on its polymeric structure have not been reported in the literature. Based on this, the main objective of this study is synthesizing a poly(allylthiourea) ion imprinted polymer in the presence of ligand 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), supported on Fe_3O_4 nanoparticles coated by silica and evaluates its performance as adsorbent in the preconcentration of nickel ions using dispersive magnetic solid phase extraction (DMSPE) and determination by FAAS. The choice of poly(allylthiourea) as a functional monomer is due to its ability to form metal complexes with cationic ions, while azo-type chelators, such as PAN, can form stable and colored complexes with metals. The presence of the ligand in the polymeric structure not only increases the selectivity of the material but also favors the simplicity of the analysis, since it is not necessary to form the complex before the adsorption step on the material (Basaglia et al., 2017; Laskar et al., 2016). The synergistic effect between the chemical printing and the auxiliary ligand was evaluated through selectivity studies performed in the presence of interfering ions and the results were

compared to the materials: MNIP-PAN (without ions Ni^{2+} presence) and MIIP (absence of PAN). The synthesized IIPs were characterized by FT-IR, XRD, TEM, TGA, VSM and textural data through nitrogen adsorption/desorption isotherms. Finally, the applicability of the proposed method was attested in mineral waters, tea, chocolate powder and certified reference materials.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and solutions

All chemical reagents used were of analytical grade and all solutions were prepared in ultrapure water (ELGA PURELAB®, United Kingdom). All glassware and flasks used were previously decontaminated in a 10 % (v/v) HNO_3 (Sigma-Aldrich®, Germany) for 24 h and rinsed with ultrapure water. For the synthesis of polymers, all reagents were also purchased from Sigma-Aldrich® (Steinheim, Germany): Iron (III) chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, purity 97 %), iron(II) chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, purity < 99 %), ammonium hydroxide solution (NH_4OH , purity 25 %), tetraethyl orthosilicate (TEOS, purity 98 %), 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS, purity 98 %), toluene (purity 99.8 %), nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, purity 99.99 %), *N,N*-Dimethylformamide (DMF, purity 99.8 %), *n*-allylthiourea (ATU, purity 98 %), 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN, purity 99 %), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, purity 98 %), and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, purity 98.0 %). Ni^{2+} working solutions were prepared from appropriate dilutions of a 1000.0 mg L^{-1} Ni^{2+} standard solution (SpecSol®, Belo Horizonte, Brazil) using ultrapure water. Ammoniacal buffer solution was prepared from its respective salt (NH_4NO_3), purchased from Sigma-Aldrich® (Steinheim, Germany), without purification. Solutions of 1.0 mol/L NaOH and 1.0 mol/L HCl, both acquired from Sigma-Aldrich®, (Steinheim, Germany) were used for pH adjustment. Cationic solutions used in the foreign and selectivity studies were prepared from their respective salts without purification Sigma-Aldrich®, (Steinheim, Germany) and from dilutions of standard solutions 1000 mg L^{-1} (NIST) (SpecSol, Brazil), respectively.

2.2. Instrumentation

A flame atomic absorption spectrometer (FAAS) (Shimadzu AA6601F, Japan), equipped with a nickel hollow cathode lamp (Hamamatsu Photonics, Japan) (current: 8.0 mA; wavelength: 232.0 nm) and deuterium lamp for background correction, was used. The flame was composed of a mixture of air and acetylene with flow rates of 10 L min^{-1} and 2.0 L min^{-1} , respectively. The pH values were measured with a Methrom® 827 pH mobile digital pH meter (Herisau, Switzerland). Vortex agitator SCILOGEX® MX-S (Scilogex, United States) was used for the dispersive magnetic solid phase extraction (DMSPE). A microwave oven Milestone Ethos One High Performance (Soriso, Italy) was used for sample preparation. Infrared spectra were recorded in MB-100 Fourier-transform spectrometer operating in transmission mode (4000 – 400 cm^{-1} ; conventional KBr pellet method) (Shimadzu, Japão). Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu, Japan) X-ray diffractometer was used for recording X-ray diffraction (XRD) patterns in the angle range (2θ) from 5° to 40°, using CuK radiation ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). The thermal behavior of polymers was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) by using a Netzsch STA449 F3 Jupiter (Netzsch, Brazil). The materials were heated from 30.0 to 900.0 °C at a rate of 10 °C min^{-1} under a nitrogen flow. The specific surface area as well as the average pore sizes and volume of the polymers were estimated through mathematical models of Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barret-Joyner-Halenda (BJH) methods, respectively, using the Quantachrome Nova 1200e automatic nitrogen gas adsorption instrument (Quantachrome Instruments, United States). The morphological characteristics of the polymers were evaluated using a field emission scanning electron microscope FE-SEM and transmission electron microscopy

(TEM) JEOL JEM-1400 microscope, at an accelerating voltage of 120 kV (TESCAN, Czech Republic). Vibrating sample magnetometry analysis (VSM) was carried out on a magnetometer VSM MicroSense, Model 32 KP Gaussmeter (Lowell LLC, United States) at 303 K with swept magnetic field between -20 and 20 kOe.

2.3. Synthesis of polymers

First, Fe_3O_4 nanoparticles were prepared from the co-precipitation method dissolving 8.40 g of FeCl_3 and 5.15 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL of water ultrapure followed by stirring for 1 h at 60 °C. The obtained material (Fe_3O_4 nanoparticles) was then washed several times with distilled water and oven dried for 24 h at 50 °C. The silica-coated magnetic nanoparticle ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$) was prepared according to Pizan-Aquino and collaborators (Pizan-Aquino et al., 2020) with minor modifications. Then, 2.0 g of Fe_3O_4 were dispersed in 300 mL in a water/ethanol mixture (1:10) solution. Afterwards, 13.3 mL of TEOS were added the mixture and stirred for 12 h at room temperature. The obtained product ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$) was washed with ultrapure water and ethanol and dried at 60 °C for 48 h. Next, 1.5 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ was dispersed in 270 mL of toluene, followed by the addition of 30 mL of MPS. The mixture was kept in reaction for 12 h under N_2 atmosphere. The obtained material ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{MPS}$) was washed with ultrapure water and ethanol and dried at 60 °C for 48 h.

The synthesis of poly(allylthiourea) ion-imprinted polymer loaded and unloaded with PAN as well as the control polymer (NIP) was carried out by bulk polymerization. Initially in a sealed flask, 0.290 g of nickel nitrate salt (0.9972 mmol), and 0.249 g of PAN (0.9989 mmol) were dissolved in 80 mL of DMF. Subsequently, 1.16 g of ATU (9.9836 mmol) was added to the solution containing the Ni-PAN complex, and stirred for 2 h, until completely homogenized. To the mixture, 1 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{MPS}$, 1.15 mL of EGDMA (6.0975 mmol), and 100 mg of AIBN were added in the solution and bubbled N_2 gas for 10 min before the flask was sealed and kept in an oil bath at 60 °C for 24 h. To remove the excess of reagents trapped into the polymeric matrix and Ni^{2+} from the cavity, successive washings were carried out using thiourea solution (1 %, v/v) in HCl (2.0 mol/L). Magnetic non-imprinted polymer (MNIP-PAN) and the ion-imprinted polymer without auxiliary complexing (MIIP) were also synthesized under the same conditions, but in the absence of the template ion and the PAN, respectively.

2.4. Batch adsorption experiments

2.4.1. Kinetic studies and adsorption isotherms

To evaluate the adsorptive performance of MIIP-PAN and to understand the adsorption mechanism, 20 mg of MIIP-PAN were stirred with 3.0 mg L^{-1} Ni^{2+} solution, buffered with 0.1 mol/L ammoniacal buffer (pH 10.0) for different periods (0.5 – 100 min) in a shaker at 130 rpm. Subsequently, the material was separated with an external magnetic field, and the supernatant was used for the determination of Ni^{2+} retained in the adsorbent (Q_e) according to Eq. (1):

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

where C_o is the initial Ni^{2+} concentration (mg L^{-1}), C_e is the concentration (mg L^{-1}) of the ions at equilibrium, V is the volume of solution (L) and m is the adsorbent mass (g). The kinetic data were then applied to the linear kinetic models as pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion. Similarly, to kinetic studies, adsorption studies were performed using 10.0 mL of Ni^{2+} solutions with concentrations varying from 0.01 to 55.0 mg L^{-1} stirred for 50 min. The results were applied to the models of Langmuir and Freundlich as well as Langmuir-Freundlich for one site and Langmuir-Freundlich for two sites.

2.4.2. Selectivity studies

To check the imprinting effect created during the synthesis of the polymers, 45.0 mL of binary solutions of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, and $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ at 3.0 mg L^{-1} (for each metallic ion) at pH 10.0 (0.1 mol/L ammoniacal buffer) were vigorously stirred for 4 min with 50 mg of MIIP-PAN, MIIP, and MNIP-PAN. After stirring time, the polymers were separated from solution with the aid of an external magnetic field, and the supernatant was removed for direct analysis in the FAAS. The distribution (K_d), selectivity (k), and relative selectivity (k') coefficients were calculated according to Eqs (2)–(5).

$$K_d = \frac{(C_i - C_f)V}{C_f m} \quad (2)$$

where C_i is the initial concentration (mg L^{-1}), C_f is the equilibrium metal ion concentration (mg L^{-1}), V is the solution volume (L), and m is the polymer mass (g).

$$k_{\text{Ni}^{2+}/\text{M}^{2+}} = \frac{K_d(\text{Ni}^{2+})}{K_d(\text{M}^{2+})} \quad (3)$$

$$k' = \frac{k_{\text{Ni}^{2+}/\text{M}^{2+}}(\text{MIIP} - \text{PAN})}{k_{\text{Ni}^{2+}/\text{M}^{2+}}(\text{NIP or MIIP})} \quad (4)$$

2.5. DMSPE: Optimization and procedure

The effect of pH on the preconcentration of Ni^{2+} ions onto the polymers was evaluated univariately from experiments carried out in the pH range from 5.0 to 10.0 in the absence and in the presence of ammoniacal buffer (0.05 , 0.10 , and 0.50 mol/L). The parameters that play important role in DMSPE, such as adsorbent mass, preconcentration time and elution time, and eluent type, were optimized by means of the 2^4 full factorial design, as shown in Table S1. The results (absorbance value) were interpreted through the Pareto diagram and processed by the STATISTICA 10.0 software (StatSoft, United States). The assays were randomly chosen and performed in duplicate.

Under optimized conditions from the 2^4 full factorial design, 45 mL of a sample/standard solution (pH 10.0 – 0.1 mol/L ammoniacal buffer) containing 50 $\mu\text{g/L}$ Ni^{2+} , was transferred into a 50 mL conical capped tube containing 50.0 mg of the MIIP-PAN. The mixture was stirred vigorously for 4 min. Thereafter, the polymer was separated from the solution by using a magnet and the Ni^{2+} ions adsorbed onto the polymer were eluted using 0.5 mL of 2.0 mol/L HCl solution containing 1 % (v/v) thiourea, under vortex stirring, for 4 min and measured by FAAS.

2.6. Interfering ions study

The influence of Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and K^+ ions in the proposed method was evaluated considering the common presence of these ions in water and food samples. This study was performed by preconcentrating 45.0 mL of binary solutions containing Ni^{2+} (50 $\mu\text{g/L}$) and the possible interfering ions at proportions 1:1 and 1:10 for Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} ions and 1:1; 1:10; 1:100 and 1:1000 for Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} and K^+ , respectively, under optimized conditions. The interference effect evaluated individually was considered when possible interfering ions cause a change in the nickel signal alone (recovery values from 90.09 to 103.33 %).

2.7. Sample preparation

The feasibility of the developed method was appraised in original and spiked water, powder chocolate, and tea samples with Ni^{2+} . All the samples and certified reference material – CRM were analyzed in triplicate. Tap water samples were collected at the Campus of State University of Londrina, while samples of mineral water (3 different brands), teas (green, chamomile, and black), and chocolate powder (50 , 70 , and

100 % cocoa) were purchased in supermarkets in the city of Londrina, Paraná, Brazil.

The tea samples had their infusions prepared according to the manufacturer's instructions. For tea infusion preparation, 2.0 g of tea were infused for 5 min with 250.0 mL of water at 80 °C. The samples pH was adjusted to 10.0 and were submitted to the DMSPE procedure. For comparison purposes, the tea samples were also submitted to the microwave-assisted digestion procedure. For this, 500.0 mg of tea were transferred to Teflon® flasks and kept overnight for pre-digestion with a mixture of 10.71 mL of concentrated HNO₃ and 2.85 mL of H₂O₂ 30 % (v/v). The microwave assisted-digestion heating program was adapted from reference, heating up to 80 °C in 10 min, holding for 5 min, heating up to 120 °C in 7 min, holding for 5 min, and heating up to 190 °C in 15

min, holding for 15 min. After this, the digested samples were heated on a hot plate to near dryness (de Almeida et al., 2021). The pH samples were adjusted to 10.0 (0.1 mol/L ammoniacal buffer) and the final volume was made up to 250.0 mL with ultrapure water and submitted to the preconcentration method under optimized conditions.

For the digestion of chocolate powder (50, 70, and 100 % cocoa), 200 mg of each sample were transferred into Teflon® flask and kept overnight with 10.0 mL of concentrated HNO₃ in the presence of 4.0 mL of 30 % (v/v) H₂O₂. Subsequently, the mixture was submitted to a microwave digestion using a fixed potential of 700 W and a linear temperature gradient, according to Tarley et al (2017) (Tarley et al., 2017). The temperature gradient consisted of heating to 80 °C for 10 min, plateau at 80 °C for 6 min, heating to 120 °C for 7 min, plateau at 120 °C

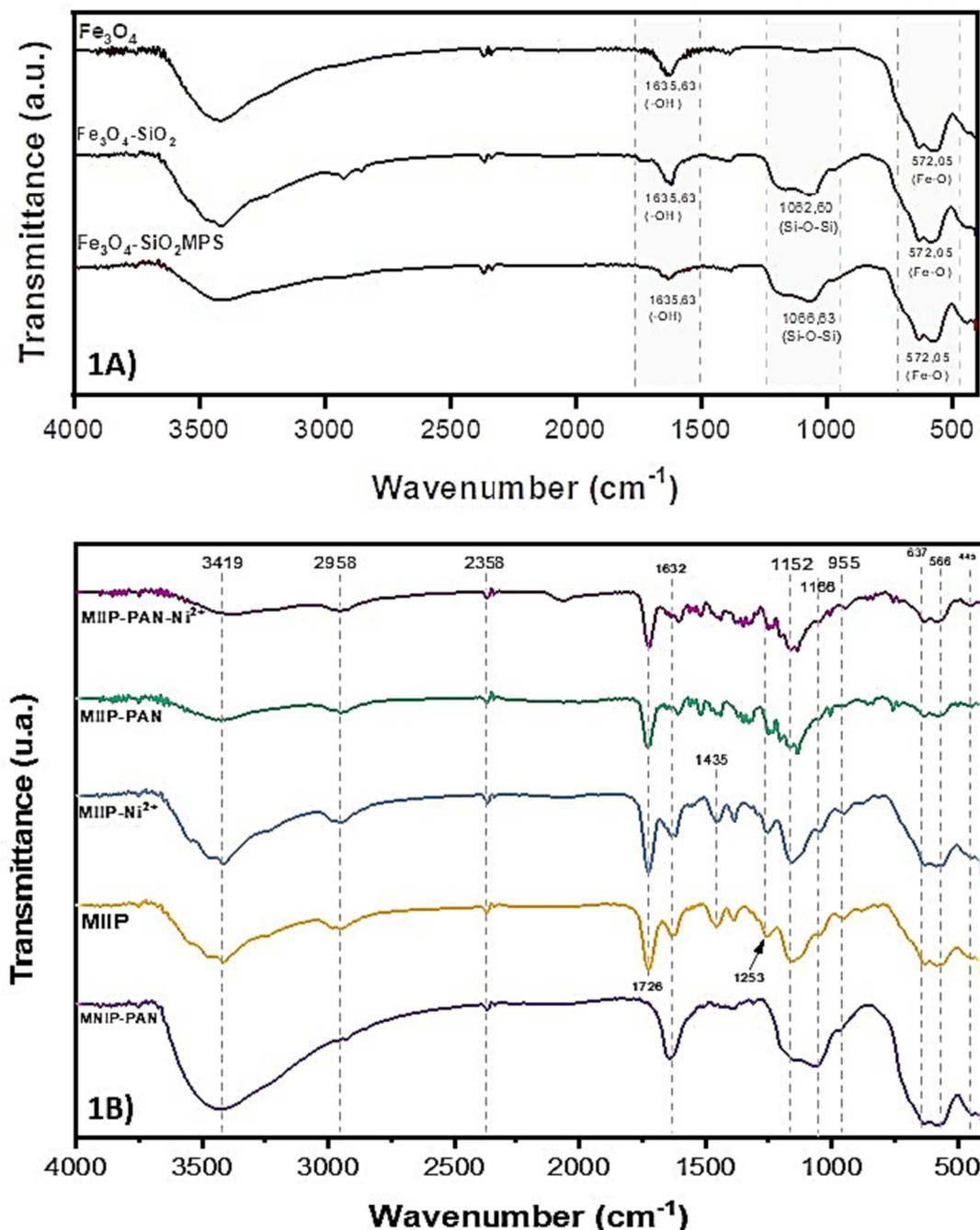


Fig. 1. A) FT-IR spectra of Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂MPS. B) FT-IR spectra of MIIIP-PAN-Ni²⁺ (non-eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), MIIIP-PAN (eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), MIIIP-Ni²⁺ (non-eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), MIIIP (eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), and MNIP-PAN.

for 5 min, heating to 190 °C for 15 min, plateau at 190 °C for 20 min. The samples were heated on a hot plate to near dryness. The pH samples were adjusted to 10.0 (0.1 mol/L ammoniacal buffer) and the final volume was made up to 250.0 mL with ultrapure water and submitted to the preconcentration method under optimized conditions.

The Certified Reference Material of SRM 1573a tomato leaves and BCR 191 brown bread samples were used for method validation. The digestion procedure of SRM 1573a was according to Kasa et al. Thus, 100 mg were weighed and transferred to Teflon® flask. Afterward, 10.0 mL of concentrated HNO₃ and 4.0 mL of 30 % H₂O₂ were added, and the mixture was kept overnight. Mineralization of the samples was performed by microwave oven using the following heating program: heating to 100 °C for 8 min, plateau at 100 °C for 5 min; heating at 150 °C for 5 min, plateau at 150 °C for 5 min; heating at 180 °C for 5 min, plateau at 180 °C for 10 min (Kasa et al., 2020). The digested samples were heated to near dryness, cooled at room temperature, and retaken in ultrapure water. Then, the sample was buffered with 0.1 mol/L ammoniacal buffer (pH 10.0) and the final volume was made up to 100.0 mL with ultrapure water. For the analysis of the BCR – 191 (brown bread), 400 mg was accurately weighed and transferred to Teflon® flasks, followed by the addition of 12.0 mL of concentrated HNO₃ and 2.0 mL of H₂O₂. The sample was submitted to microwave digestion using 700 W of potential and the following gradient: heating to 120 °C in 13 min, heating to 170 °C in 16 min, heating to 190 °C in 10 min, and maintaining that temperature for 10 min. Subsequently, the microwave-assisted acid digestion and analysis procedure was carried out in a similar way to SRM 1573a sample preparation (Ferreira & Teixeira Tarley, 2021).

3. Results and discussion

3.1. Polymers characterization

FT-IR spectrum for Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, and Fe₃O₄-SiO₂MPS are shown in Fig. 1. As it can be seen, the bands at 572 cm⁻¹ present in all spectra can be attributed to the stretching vibration of the Fe-O bond, feature of magnetite (Fe₃O₄), confirming that after the modifications the magnetic properties of the material remained. In the spectrum of Fe₃O₄-SiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂MPS materials, the broadband observed close to 1066 cm⁻¹ can be attributed to the stretching vibrations of the Si-OH and Si-O-Si bonds, proving the silica coating in the magnetic core (Pupin et al., 2020), whereas the bands at 1635.63 cm⁻¹ and 3422 cm⁻¹ can be attributed to the vibrational deformation of O—H bonds and adsorbed molecules of water on the materials (Basaglia et al., 2017). The FTIR spectrum of MIIP-PAN-Ni²⁺ (non-eluted Ni²⁺-imprinted polymer), MIIP-PAN (eluted Ni²⁺-imprinted polymer), MIIP-Ni²⁺ (non-eluted Ni²⁺-imprinted polymer), MIIP (eluted Ni²⁺-imprinted polymer), and NIIP-PAN (non-imprinted polymer) are shown in Fig. 1. Bands at 566 cm⁻¹ and 445 cm⁻¹, observed in all polymers, can be attributed to the stretching of the Fe-O bond of the magnetite (dos Santos Morales et al., 2022; Pizan-Aquino et al., 2020). The signals at 1166, 1253, and 1726 cm⁻¹ can be attributed to bending vibration of the polymeric chain (CH₂) and (=CH), (C—O) stretching vibrational, (O—C(O)—C) group stretching vibration, residual vinylic fraction of network ν(C=C) not polymerized, which can be overlapped with OH deformation (water) and to carbonyl ν(C=O) groups, respectively, from HEMA and EGDMA segments. An intense band in the range of 3419 cm⁻¹, observed in all polymers, can be attributed to the O—H stretching vibration from adsorbed water molecule, while the shoulder band at 2958 cm⁻¹ can be attributed to CH₂ and CH₃ asymmetric stretching vibration of the polymer chain and EGDMA (Basaglia et al., 2017). The bands at 1630 cm⁻¹ can be attributed to the asymmetric stretching and vibrational deformation of the secondary amine (H—N—H) present both in the allylthiourea monomer and the auxiliary ligand (PAN) and the presence of residual vinyl group (H₂C = CH—) in these polymers. The absorption band at 1435 cm⁻¹ can be assigned to stretching vibration of N—C—N group and to asymmetric vibration of C=S present in the allylthiourea

monomer (Basaglia et al., 2017).

X-ray diffractograms of Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, and Fe₃O₄-SiO₂MPS, are shown in Fig. S1A, while diffractograms to MIIP-PAN (eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), MIIP (eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent) and MNIP-PAN (non-imprinted adsorbent), are shown in Fig. S1B. In Fig. S1A, six characteristic peaks of the cubic structure of iron oxide (Fe₃O₄) with diffraction indices d(220), d(311), d(400), d(422), d(511), and d(440) were observed in the three spectra and confirmed by the position of the standard peaks of the magnetite XRD standard, according to JCPDS file No. 19–0629. In the diffractogram of Fe₃O₄-SiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂MPS, a discrete peak at 26.81° was observed, with diffraction index 002, and attributed to the amorphous halo, due to the silica coating (dos Santos et al., 2021). In the diffractograms of the polymers (Fig. S1B), the same peaks characteristic of the magnetite was observed.

The results of surface area, pores volume, and pores diameter of polymers are shown in Table S2. Initially, was possible to notice that the incorporation of the polymeric matrix (MIIP-PAN-Ni²⁺) onto Fe₃O₄-SiO₂MPS nanocomposite resulted in a significant decrease in the specific surface area (from 76.28 to 1.49 m²g⁻¹) and in the pore volume of the material (from 15.71 to 7.12 m³g⁻¹). After removing the template from the MIIP-PAN-Ni²⁺ and MIIP-Ni²⁺ polymers, a considerable increase in the specific surface of the material was observed (from 1.49 to 25.95 m²g⁻¹, and from 13.71 to 26.55 m²g⁻¹, respectively) and this effect can be explained by metal removal and PAN leaching when washed with acid (Basaglia et al., 2017).

It should also be noted that non-imprinted polymer (MNIP-PAN) was synthesized to confirm the imprinting effect and its influence on textural parameters. Thus, a significant increase in the surface area and pore volume was observed for this polymer, clearly demonstrating the dependence of template on the textural data, suggesting that imprinted recognition sites were successfully created during synthesis.

Fig. S2 depicts the transmission electron micrographs of magnetic nanocomposites and polymers. An agglomerated with spherical structure particles can be observed for the Fe₃O₄ nanoparticles, whereas for the material phases coated with silica (Fe₃O₄-SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂-MPS) greater dispersion, accompanied by lighter regions can be observed, which favors the polymerization step. In addition, it is possible to observe that for MIIP-PAN and MIIP the magnetic particles are more dispersed, demonstrating high adherence in the polymeric matrix, whereas for MNIP-PAN the absence of the recognition sites causes higher aggregation degree (Z. Zhou et al., 2020).

The stability and the thermal behavior of the polymers were evaluated by the TG and DTG curves in the presence and the absence of nickel from the polymer matrix (Fig. S3) in the temperature range from 30 to 900 °C. For Fe₃O₄, the initial mass loss at temperatures below 100 °C is attributed to the elimination of water physically adsorbed to the material. The polymers MIIP-PAN-Ni²⁺ and MIIP-Ni²⁺, MIIP-PAN, and MIIP showed similar decomposition events, except for the degradation close to 180 °C present in the thermogravimetric analysis of MIIP-PAN-Ni²⁺ and MIIP-Ni²⁺, and it is assumed that such event is attributed to the volatilization of Ni²⁺ in the form of metal sulfide (Suquila & Tarley, 2019). The mass loss between 315 and 450 °C is attributed to the decomposition of the short chains of the polymer matrix and the decarboxylation of the EGDMA segments (Basaglia et al., 2017; Suquila & Tarley, 2019). The degradation process that occurred close to 750 °C is attributed to the polymer mineralization step (Pereira et al., 2015), involving a considerable mass loss (≅ 6 %) and this can be observed in materials synthesized in the presence of PAN (MIIP-PAN-Ni²⁺, MIIP-PAN and MNIP-PAN), assuming that traces of PAN in these materials are degraded at this temperature.

In the magnetization hysteresis loops (Fig. 2) of the adsorbents: Fe₃O₄, Fe₃O₄-SiO₂, Fe₃O₄-SiO₂MPS, MIIP-PAN-Ni²⁺ (non-eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent) and MIIP-PAN (eluted Ni²⁺-imprinted adsorbent), the saturation magnetization was found to be 0.0569; 0.0546; 0.0560; 0.0221 and 0.0209 emu g⁻¹, respectively. In the silanization step

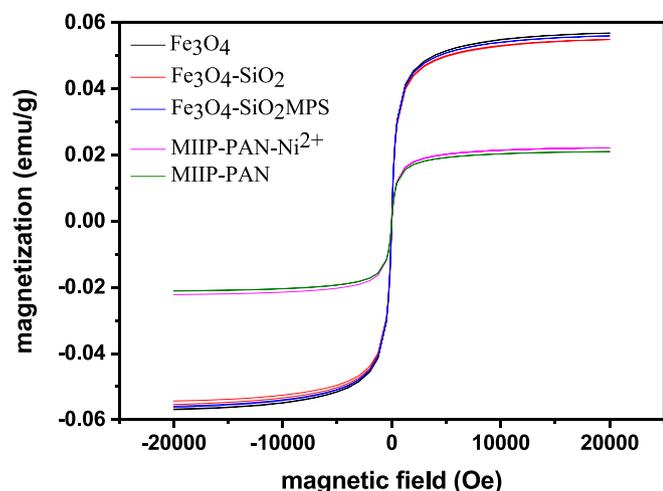


Fig. 2. Magnetization curves for the Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$, MIIP-PAN- Ni^{2+} and MIIP-PAN.

($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{MPS}$), the material showed greater saturation magnetization (0.0560 emu/g) than in the previous step ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; 0.0546 emu/g), possibly due to incrustation on the silica surface with decreasing particle size. The saturation magnetization values for the MIIP-PAN- Ni^{2+} and MIIP-PAN were smaller and can be explained by the presence of polymeric matrix causing isolation of the magnetic field. Although the magnetization saturation of the polymers was lower than those of its precursors, it is enough for DMSPE application and can be easily collected using the external magnetic (Pizan-Aquino et al., 2020; Santos et al., 2021).

3.2. Effect of pH and buffer solution concentration on DMSPE

The pH is considered one of the most important parameters during the adsorption process, considerably affecting the interaction between the metal ion and the adsorbent material, as at alkaline pHs there is the formation of metal hydroxides and at lower pHs there is protonation of the adsorbent material, reducing the number of binding sites available for absorption of nickel ions. Fig. 3A shows the effect of pH on pre-concentration of Ni^{2+} ions onto MIIP-PAN and as can be seen the best analytical response was at pH 10.0. The acidic environment is not favorable for adsorption, since the nitrogen of the heterocyclic ring of PAN is protonated at lower pHs, preventing the adsorption of nickel ions due to similar charges, while at alkaline pHs, PAN can complex with metallic ions forming complexes more stable owing to the presence of the hydroxyl group in the ortho position of the aromatic ring ($-\text{OH}$), the azo group ($\text{N}=\text{N}-$) and the nitrogen present in the heterocyclic ring

(Islam et al., 2010). In addition, the coordination between the Ni^{2+} ion and the ATU occurs through the sulfur atom because of the stable bond between the Ni^{2+} ion (intermediate acid) and the sulfur atom (soft base) according to the HSAB principle (Hard and Soft Acids and Bases). Therefore, in an acid medium, the Ni-ATU interaction is smaller, since the ATU binding sites (Thiol form) are protonated (Suquila & Tarley, 2019). Thus, pH 10.0 was chosen as the ideal pH for future studies. It must also be noted that the high adsorption of Ni^{2+} ion on the polymer, in alkaline pHs, without precipitation of Ni^{2+} [$\text{Ni}(\text{OH})_2$], is also assigned to high stability ($K_{\text{stability}} = 107.67$) of the complex formed between Ni^{2+} ions and NH_3 group [$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$] of the ammoniacal buffer, which does not prevent the entry of Ni^{2+} ions into the MIIP selective cavity. In addition, a higher absorbance signal was found at the buffer concentration of 0.10 mol/L (Fig. 3B). This study indicates that the ammoniacal buffer solution and its concentration have a strong influence on the adsorption of Ni^{2+} ions in the polymer and, a greater buffering of the medium allows higher interaction of nickel ions in the active sites of the polymer (Basaglia et al., 2017; Islam et al., 2011).

3.3. Batch adsorption studies

The adsorption performance of MIIP-PAN on pre-concentration of Ni^{2+} ions was studied at different times (0.5 – 100.0 min). The mass transfer rate in MIIP-PAN is due to the coordination of the azo groups ($\text{N}=\text{N}-$), to the nitrogen atom present in the heterocyclic ring of the PAN ligand and the sulfur atom (thiol form) present in the ATU monomer with Ni^{2+} ions, besides to the presence of the recognition sites in the specific cavity. The application of kinetic models (Table S3) shows that the pseudo-second-order model successfully fitted the adsorption data with $R^2 = 0.9961$ and similarity between the Q_e values calculated by the model (0.9240 mg g^{-1}) and the Q_e obtained experimentally (0.9800 mg g^{-1}), demonstrating that adsorption can be assigned to a chemisorption process. It is worth noting that Elovich ($R^2 = 0.9697$ and $R^2 = 0.9392$) and intraparticle diffusion ($R^2 = 0.9903$ and $R^2 = 0.9606$, for first and second portion of linear regression, respectively) models also successfully fitted the kinetic data for MIIP-PAN. These results confirm the chemical nature of adsorption process and define that the rate-limiting step is film diffusion controlled through external surface of polymer as well as by the diffusion inside the pores of the material (Corazza et al., 2014).

Table S4 show that dual-site Langmuir-Freundlich model fitted very well the adsorption process of Ni^{2+} on MIIP-PAN, with $R^2 = 0.99$ and lower sum of error square (SSE), confirming the existence of different types of adsorption sites on the polymer surface, with different binding energies, attributed to the Ni^{2+} complexation both in the azo group ($\text{N}=\text{N}-$) with the nitrogen present in the heterocyclic ring of the PAN ligand and with sulfur atom (thiol form) of the ATU monomer. The sum of parameters b_1 and b_2 provides the maximum adsorption capacity of

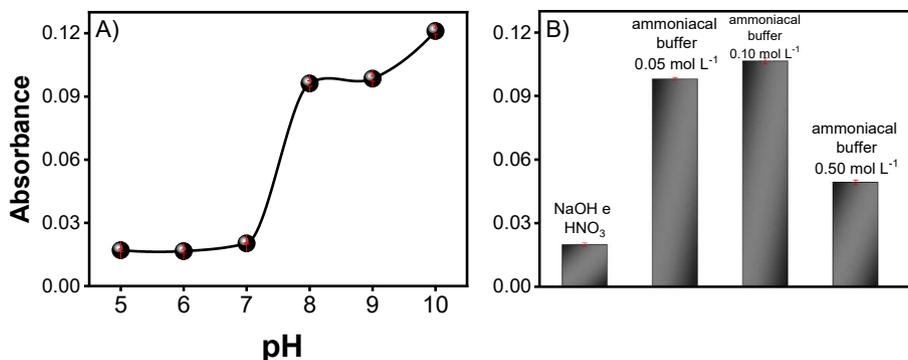


Fig. 3. (A) Effect of pH, and (B) effect of adsorption without buffer solution and effect of buffer solution concentration in the pre-concentration of Ni^{2+} ions on the surface of the MIIP-PAN polymer. (Conditions: 30 mL of solution containing 50.0 $\mu\text{g/L}$ of Ni^{2+} ions, 30 mg of polymer, 4 min of pre-concentration, 2 min of elution with 2 mL of thiourea solution (1 %) in acid medium ($\text{HCl} - 2 \text{ mol/L}$) as eluent).

4.84 mg g⁻¹, very close to the experimental value (3.70 mg g⁻¹).

3.4. Selectivity study

The selectivity of MIIP-PAN and MIIP polymers was investigated by batch adsorption experiments, using binary solutions of Ni²⁺ ions in the presence of Ca²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺. The distribution coefficient (K_D), the selectivity coefficient (k), and the relative selectivity coefficient (k') were obtained and the results are listed in Table 1. The higher the k' value the greater the selectivity of imprinted polymer. The superior rebinding ability proved that the Ni²⁺ was not simply adsorbed to the material surface but it was trapped with selectivity in the imprinting cavities created during synthesis by the size and coordination geometry of complex, since Ca²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺ ions have atomic radii (197, 171, 128, 160, and 138 pm), respectively, larger than Ni²⁺ (124.0 pm). It is well known that precipitation of nickel hydroxide and other metals occurs at pH close to 10. However, due to the use of ammoniacal buffer, there is formation of amino complexes of metal ions, preventing the formation of metal hydroxides.

3.5. Optimization of factors that influence the DMSPE

Considering its selective performance regarding the MIIP and MNIP, the multivariate optimization of DMSPE method was carried out by using the MIIP-PAN as adsorbent. The results of 2⁴ full factorial design are shown in Fig. S4. As can be seen from the Pareto chart, the mass of the polymer was the first most significant main factor, with positive standardized effect estimated (169.433). It was possible to observe that the greater the amount of material the greater the amount of sites available for adsorption; and, consequently, the greater the analytical signal. Therefore, the mass of 30.0 mg was chosen for further experiments. Preconcentration time was the second most important factor in the preconcentration method with positive standardized effect estimate (42.704). This result was somewhat expected, once higher contact time of the metal solution with polymer results in higher adsorption of Ni²⁺

Table 1

Distribution coefficient (K_d), selectivity coefficient (k) and relative selectivity coefficient (k') values of Ni²⁺ ion-imprinted polymer (MIIP-PAN and MIIP) and non-imprinted polymer (MNIP-PAN) for different cations (M^{2+}) in concentration of 3.0 mg L⁻¹.

Binary mixtures	Polymer	K_d		k	k'
		Ni ²⁺	M ²⁺		
Ni ²⁺ /Ca ²⁺	MIIP-PAN	1.10	0.04	25.88	6.88
	MNIP-PAN	0.30	0.08	3.76	
	MIIP-PAN	1.10	0.04	25.88	8.22
	MIIP	0.13	0.04	3.15	
Ni ²⁺ /Cd ²⁺	MIIP-PAN	0.86	0.09	9.83	15.81
	MNIP-PAN	0.10	0.16	0.62	
	MIIP-PAN	0.86	0.09	9.83	8.31
	MIIP	0.35	0.29	1.18	
Ni ²⁺ /Cu ²⁺	MIIP-PAN	1.10	0.17	6.36	2.06
	MNIP-PAN	0.73	0.24	3.09	
	MIIP-PAN	1.10	0.17	6.36	2.96
	MIIP	0.45	0.21	2.15	
Ni ²⁺ /Mg ²⁺	MIIP-PAN	0.40	0.04	11.09	3.31
	MNIP-PAN	0.25	0.08	3.35	
	MIIP-PAN	0.40	0.04	11.09	2.18
	MIIP	0.05	0.01	5.10	
Ni ²⁺ /Zn ²⁺	MIIP-PAN	0.65	0.07	8.94	3.57
	MNIP-PAN	0.56	0.23	2.50	
	MIIP-PAN	0.65	0.11	5.79	3.80
	MIIP	0.34	0.23	1.53	

ions onto MIIP-PAN surface. The positive interaction (23.982) effect of polymer mass x elution time indicates that larger polymer mass requires longer contact time to stripped out Ni²⁺ ions adsorbed onto polymeric matrix, corroborating the positive effect to elution time main factor at its maximum level (4 min). Similarly, the polymer mass × preconcentration time also showed a positive effect, indicating similar behavior to PM × ET interaction. Thus, elution time and preconcentration time of 4 min, respectively, have been chosen for further experiments. Additionally, the type of eluent also showed to be significant with positive effect (HCl/Thiourea; 14.915), indicating that the presence of thiourea in the eluent mixture favors desorption of Ni²⁺ ions from MIIP-PAN, once that thiourea behaves as soft base with strong affinity to Ni²⁺ ions (intermediate acid). Although the mass of adsorbent was studied in the factorial design, its relevance was evaluated univariately, under previously optimized conditions of pH (pH = 10.0, 0.1 mol/L ammoniacal buffer), elution and preconcentration time (4 min) and type of eluent (2.0 mol/L HCl/Th). The results demonstrated a significant increase in the preconcentration when the amount of polymer increased from 30 to 50 mg and remained constant when the polymer mass increased from 50 to 70 mg, suggesting that there was a saturation of active sites in the MIIP-PAN surface. Thus, MIIP-PAN mass of 50 mg was chosen as the optimal for the next experiments. Finally, the sample volume (30 and 45 mL) and the eluent volume (0.5 to 2 mL) were also optimized univariately. Higher detectability of the proposed method was obtained when 45 and 0.5 mL for sample and eluent volume were used, respectively.

3.6. Analytical performance of the preconcentration method

The analytical curves obtained by FAAS without preconcentration step (500.0–8000.0 µg L⁻¹) and with preconcentration step (0.8–100 µg L⁻¹) using MIIP-PAN are illustrated in Fig. S5 and represented by the following linear equations (1) and (2), respectively:

$$\text{Abs} = 0.0072 \times 10^{-2} [\text{Ni}^{2+}, (\mu\text{g L}^{-1})] + 0.0249, r^2 = 0.9954 \quad (1)$$

$$\text{Abs} = 0.0056 [\text{Ni}^{2+}, (\mu\text{g L}^{-1})] + 0.0482, r^2 = 0.9930 \quad (2)$$

The comparison of the curves shows that the sensitivity of the method was noticeably enhanced by the preconcentration step particularly when the MIIP-PAN was used as the adsorbent. The preconcentration factor (PF) was determined as the ratio of the slopes of the analytical curves built with and without preconcentration step, and so, the PF obtained was 77.7 for 45 mL of sample. To evaluate the increase in the sensitivity of the proposed method, as result of the synergistic effect between the PAN ligand and the chemical imprinting effect, three analytical curves were constructed using MNIP-PAN, MIIP, and Fe₃O₄-SiO₂ as adsorbents in the range from 10.0 to 100.0 µg L⁻¹. Higher sensitivity was achieved when MIIP-PAN was used as adsorbent, compared to other adsorbents, obtaining preconcentration factors equal to 60.5, 58.0, and 23.7 times, respectively. This result confirms the synergistic effect between the chemical imprinting and the presence of the auxiliary ligand in the MIIP-PAN, providing significant improvements in the method sensitivity. The limit of detection (LOD) and quantification, defined according to (IUPAC) recommendation (Gary L. Long & J. D. Winefordner, 1993), and considering the use of 45.0 mL of sample, were found to be 0.26 µg L⁻¹ and 0.88 µg L⁻¹, respectively. The intra-day precision of the method, calculated for 10 consecutive measurements of Ni²⁺ standard solutions at 5.0; 50.0 and 100.00 µg/L was, respectively, 2.33, 2.29, and 2.06 % (relative standard deviation), while the inter-day precision (two different days) for the same Ni²⁺ concentrations, was 4.90; 1.82 and 2.65 %, respectively. Other efficiency parameters such as enrichment factor (EF) and consumption index, determined according to Corazza et al., 2014 (Corazza et al., 2014), were found to be 90, and 0.579 mL, respectively. Finally, the analytical frequency (AF) of the proposed method was equal to 7.5 samples h⁻¹.

The analytical performance of the proposed method was also

compared to other methods developed based on other magnetic solid phases for extraction/preconcentration of Ni²⁺ ions and determination by FAAS (Table 2). As can be seen, the highlight is given by the high sensitivity achieved by the developed method, proven by the low LOD value associated with low sample consumption and shorter preconcentration time, besides the precision of the method attested by the successful application in different samples with complex matrices and certified reference materials.

The recyclability and stability of the MIIP-PAN were checked through ten consecutive adsorption–desorption cycles of DMSPE, under optimized conditions. As shown in Fig. S6, during five consecutive cycles, the recovery of the analytical signal (%) ranged from 100.40 to 105.59 %, whereas from the sixth cycle, the recovery was only 78.04 %. The material showed good stability and high efficiency for repeated use up to, at least, five cycles. The decrease of analytical signal from sixth cycle can be attributed to loss of functional groups when subjected to acidic elution, corroborating the results obtained in the textural data, where, after removing the template using HCl, it can be seen a considerable increase in the specific area of MIIP-PAN.

3.7. Interfering ions study

The effect of potentially interfering ions on Ni²⁺ preconcentration onto MIIP-PAN was investigated under optimized conditions. The tolerance limit was defined as the concentration of foreign ions that leads to error of ± 10 % in the determination of nickel. From the results (data not shown) the recovery of the analytical signal for Ni²⁺ varied between 90.09 and 103.33 %, indicating good tolerance of the method when applied in samples of complex matrices.

3.8. Application of method in real samples

To evaluate the applicability of the developed method, mineral and tap waters, tea, and chocolate powder samples were analyzed using addition and recovery tests and external analytical curves and the results are displayed in Table 3, respectively. As can be seen, the nickel concentration found in water samples ranged from 0.72 to 1.56 µg/L, and recovery percentages from 91 to 104 % were obtained, considering the interference-free analysis. For tea samples, nickel levels ranged according to the type of tea since the leaves/flowers can be contaminated during the manufacturing process. The results showed that by infusion the nickel concentrations extracted were lower than those found by the digestion method and that the infusion of tea samples proved to be safe for human consumption. Chocolate powder (100, 70, and 50 % cocoa) samples were also analyzed. For sample with 100 % cocoa, the concentration was found to be 11.87 µg g⁻¹, which agrees with literature data (8.2 – 17.0 µg g⁻¹) (Bertoldi et al., 2016). The chocolate powder samples with 70 and 50 % cocoa had lower nickel contents (7.70 and

5.45 µg g⁻¹, respectively), which can be attributed to the lower amount of cocoa in their composition. The samples were also submitted to addition and recovery tests, and satisfactory values from 98 to 109 % were found, attesting to the absence of matrix effect.

The accuracy of the proposed method was also checked by analyses of certified reference SRM – 1573a and BCR – 191 materials. The obtained values by method (1.65 ± 0.05 mg kg⁻¹ and 0.47 ± 0.05 mg kg⁻¹, respectively), which were statistically equal to the certified values (1.58 ± 0.04 mg kg⁻¹, and 0.44 mg kg⁻¹), according to Student *t*-test with a confidence level of 95.0 %.

4. Conclusion

In the present study, the synthesis of a magnetic imprinted polymer loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) (MIIP-PAN) was developed and successfully applied for selective nickel preconcentration in different types of samples. Through selectivity studies, the MIIP-PAN showed greater selectivity to Ni²⁺ when compared to the MIIP and MNIP-PAN, thus proving that both the chemical impression and the presence of PAN in the polymeric matrix favored the selective adsorption of Ni²⁺. The good analytical characteristics of the preconcentration method, including low detection limit, high preconcentration factor using only 45 mL of sample, and wide linear range, make the material an excellent adsorbent for Ni²⁺ detection by FAAS. MIIP-PAN also demonstrated good reusability, since the PAN ligand is not easily removed from the polymeric matrix at each adsorption–desorption cycle, maintaining the sensitivity achieved by the method. Another advantage is the use of a selective magnetic adsorbent for preconcentration of nickel in water and food samples, resulting in a quick, easy, sensitive, and efficient method, dispensing the use of filtration and centrifugation steps during preparation, besides make clean-up of the samples. Finally, the DMSPE method using MIIP-PAN as adsorbent material was successfully used for the determination of Ni²⁺ in different samples of mineral water, lake water, chocolate powder with different cocoa contents, and different types of teas for determination by FAAS, indicating its efficiency when applied to samples of complex matrices, having its accuracy successfully proven through application in certified reference material (tomato leaves (SRM – 1573a) and whole meal bread (BCR – 191)).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Table 2

Comparison of the analytical performance of the proposed method with other SPE methods using different magnetic solid phases for Ni²⁺ determination by FAAS.

Adsorbent	Sample volume (mL)	Extraction Time/PC (min)	PCF	LOD (µg/L)	Sample	Ref.
mMWCNT@PADAP	20	6	5	7.1	Tobacco	(Soylak et al., 2022)
Fe ₃ O ₄ @Diaion@PADAP	–	1	100	15.0	CRM	(Soylak et al., 2023)
(Zn-Al LDH)-(PTH/DBSNa)-Fe ₃ O ₄	10	4	40	1.3	Beef, fish meat, hen, orange plant, apple plant and banana plant	(Rajabi et al., 2020)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @polypyrrole	750	6	–	1.2	Seafood mix	(Abolhasani et al., 2015)
magnetite coated with cationic surfactant sodium dodecyl sulfate	100	–	–	3.9	Water and herbal ervas	(Mirabi et al., 2015)
MIIP-PAN	45	4	76.70	0.25	Water, teas, chocolate powder, and CRMs	This Work

mMWCNT: Magnetic multiwalled carbon nanotubes; PADAP: 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenol; (Zn-Al LDH)-(PTH/DBSNa)-Fe₃O₄: Zn-Al layered double hydroxide (Zn-Al LDH) combined with polythiophene (PTH)/sodium dodecyl benzene sulfonate (DBSNa) and Fe₃O₄; PCF: preconcentration factor; LOD: limit of detection; CRM: certified reference material.

Table 3

Analytical results for the application of method in water, tea, and cocoa samples.

Water Samples	Concentration of nickel added ($\mu\text{g/L}$)	Concentration of nickel found ($\mu\text{g/L}$) ^a	Recovery (%)	
Mineral Water 1	0	1.56 \pm 0.02	–	
	5	5.99 \pm 0.22	91	
	50	49.94 \pm 2.65	96	
Mineral Water 2	0	1.20 \pm 0.02	–	
	5	6.34 \pm 0.22	102	
	50	48.47 \pm 2.69	94	
Mineral Water 3	0	0.72 \pm 0.05	–	
	5	5.96 \pm 0.16	104	
	50	47.60 \pm 1.83	93	
Tap Water	0	1.56 \pm 0.02	–	
	5	5.95 \pm 0.25	91	
	50	49.54 \pm 0.82	96	
Tea Samples	Concentration of nickel added ($\mu\text{g/g}$)	Concentration of nickel found ($\mu\text{g/g}$) ^a	Recovery (%)	
Black	Infusion	0.00	1.38 \pm 0.08	–
		1.25	2.59 \pm 0.06	99
		3.75	4.76 \pm 0.12	93
	Digestion	0.00	3.11 \pm 0.16	–
		5.00	8.26 \pm 0.48	102
		15.00	17.83 \pm 0.53	98
Green	Infusion	0.00	1.62 \pm 0.05	–
		1.25	3.91 \pm 0.16	106
		3.75	6.07 \pm 0.11	98
	Digestion	0.00	3.63 \pm 0.20	–
		5.00	8.80 \pm 0.23	102
		15.00	17.18 \pm 0.72	92
Chamomile	Infusion	0.00	0.68 \pm 0.01	–
		1.25	1.79 \pm 0.01	93
		3.75	4.53 \pm 0.12	102
	Digestion	0.00	2.02 \pm 0.06	–
		5.00	6.66 \pm 0.29	95
		15.00	15.69 \pm 0.32	92
Cocoa Powder Samples	Concentration of nickel added ($\mu\text{g/g}$)	Concentration of nickel found ($\mu\text{g/g}$) ^a	Recovery (%)	
50 %	00.00	5.45 \pm 0.53	–	
	12.50	18.57 \pm 0.55	103	
	37.50	45.76 \pm 0.87	106	
70 %	00.00	7.70 \pm 0.43	–	
	12.50	22.04 \pm 0.28	109	
	37.50	45.81 \pm 0.47	101	
100 %	00.00	11.87 \pm 1.16	–	
	12.50	23.87 \pm 0.94	98	
	37.50	48.77 \pm 0.33	99	

^aResults are expressed as mean value \pm standard deviation based on three replicates (n = 3).

Data availability

The data that has been used is confidential.

Acknowledgment

The authors are grateful for the collaboration of the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, grant nos. 142485/2020-9), Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), Araucária Foundation (PBA2022011000002) and the National Institute of Science and Technology of Bioanalytics (INCT) (FAPESP Process No. 2014/50867-3 and No. 465389/2014-7).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138238>.

References

- Abbasi, S., Roushani, M., Khani, H., Sahraei, R., & Mansouri, G. (2015). Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *140*, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.107>
- Abolhasani, J., Khanmiri, R. H., Ghorbani-Kalhor, E., Hassanspour, A., Asgharinezhad, A. A., Shekari, N., & Fathi, A. (2015). An Fe 3 O 4 @SiO 2 @polypyrrole magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of Cd(ii) and Ni(ii). *Analytical Methods*, *7*(1), 313–320. <https://doi.org/10.1039/C4AY01991A>
- Altunay, N., Hazer, B., Tuzen, M., & Elik, A. (2021). A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb(II) and Cd(II) in real samples using a new adsorbent: Synthesis, characterization and application. *Food Chemistry*, *359*, Article 129923. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129923>
- Altunay, N., Tuzen, M., Hazer, B., & Elik, A. (2020). Usage of the newly synthesized poly (3-hydroxy butyrate)-b-poly(vinyl benzyl xanthate) block copolymer for vortex-assisted solid-phase microextraction of cobalt (II) and nickel (II) in canned foodstuffs. *Food Chemistry*, *321*, Article 126690. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126690>
- Basaglia, A. M., Corazza, M. Z., Segatelli, M. G., & Tarley, C. R. T. (2017). Synthesis of Pb (ii)-imprinted poly(methacrylic acid) polymeric particles loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for micro-solid phase preconcentration of Pb 2+ on-line coupled to flame atomic absorption spectrometry. *RSC Advances*, *7*(52), 33001–33011. <https://doi.org/10.1039/C7RA02964K>
- Bertoldi, D., Barbero, A., Camin, F., Caligiani, A., & Larcher, R. (2016). Multielemental fingerprinting and geographic traceability of Theobroma cacao beans and cocoa products. *Food Control*, *65*, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.013>
- Chen, Y., Ma, X., & Peng, J. (2021). Highly selective removal and recovery of Ni(II) from aqueous solution using magnetic ion-imprinted chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *271*, Article 118435. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118435>
- Corazza, M. Z., Ribeiro, E. S., Segatelli, M. G., & Tarley, C. R. T. (2014). Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical Journal*, *117*, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.016>
- de Almeida, F. G., do Prado Ferreira, M., Segatelli, M. G., Beal, A., Spinosa, W. A., Cajamarca, F. A. S., & Tarley, C. R. T. (2021). Synthesis and performance of cross-linked poly(vinylpyridine-co-protoporphyrin) for effective cobalt determination using a micro-packed column hyphenated system coupled to FAAS. *Reactive and Functional Polymers*, *164*, 104934. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104934>
- dos Santos Morales, P., Mantovani dos Santos, P., Evaristo de Carvalho, A., & Zanetti Corazza, M. (2022). Vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of cadmium in food, medicinal herb, and water samples using silica-coated thiol-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbent. *Food Chemistry*, *368*, Article 130823. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130823>
- dos Santos, P., Tarley, C., & Corazza, M. (2021). Dispersive Solid-Phase Extraction Using 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Functionalized Magnetic MWCNT-Based Nanocomposite for Selective and Efficient Preconcentration of Pb2+ with FAAS Determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210122>
- Faghihian, H., & Adibmehr, Z. (2018). Comparative performance of novel magnetic ion-imprinted adsorbents employed for Cd2+, Cu2+ and Ni2+ removal from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(15), 15068–15079. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1732-9>
- Ferreira, M. do P., & Teixeira Tarley, C. R. (2021). Bioaccessibility estimation of metallic macro and micronutrients Ca, Mg, Zn, Fe, Cu and Mn in flours of oat and passion fruit peel. *LWT*, *150*, 111880. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111880>
- Long, G. L., & Winefordner, J. D. (1993). Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. *Limit of Detection, a Closer Look at the IUPAC Definition*, *55*(7), 712–724.
- Giakisikli, G., & Anthemidis, A. N. (2013). Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. *A review. Analytica Chimica Acta*, *789*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jca.2013.04.021>
- Abdolmohammad-Zadeh, H., Rahimpour, E., & Pasandideh, Y. (2020). Utilizing a Nanocomposite Based on Ion-Imprinted Polydopamine-Coated Magnetic Graphene Oxide for Extraction of Cd(II) and Ni(II) from Water Samples. *Journal of Analytical Chemistry*, *75*(8), 967–974. <https://doi.org/10.1134/S106193482008002X>
- Islam, A., Laskar, M. A., & Ahmad, A. (2010). Characterization and Application of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Functionalized Amberlite XAD-4 for Preconcentration of Trace Metal Ions in Real Matrices. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *55*(12), 5553–5561. <https://doi.org/10.1021/jc100272s>
- Islam, A., Laskar, M. A., & Ahmad, A. (2011). The efficiency of Amberlite XAD-4 resin loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in preconcentration and separation of some toxic metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, *175*(1–4), 201–212. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1506-4>
- Kasa, N. A., Büyükpınar, Ç., Erulaş, A. F., & Bakirdere, S. (2020). A sensitive and accurate analytical method for the determination of cadmium in food samples: Molybdenum

- coated T-shape slotted quartz tube flame atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry*, 319, Article 126572. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126572>
- Laskar, M. A., Siddiqui, S., & Islam, A. (2016). Reflection of the Physicochemical Characteristics of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the Pre-concentration of Trace Heavy Metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(5), 413–423. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1140019>
- Liu, Y., Meng, X., Liu, Z., Meng, M., Jiang, F., Luo, M., Ni, L., Qiu, J., Liu, F., & Zhong, G. (2015). Preparation of a Two-Dimensional Ion-Imprinted Polymer Based on a Graphene Oxide/SiO₂ Composite for the Selective Adsorption of Nickel Ions. *Langmuir*, 31(32), 8841–8851. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01201>
- Luo, X., Luo, S., Zhan, Y., Shu, H., Huang, Y., & Tu, X. (2011). Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 949–955. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.042>
- Marestoni, L. D., Sotomayor, M. D. P. T., Segatelli, M. G., Sartori, L. R., & Tarley, C. R. T. (2013). Polímeros impressos com íons: Fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. *Química Nova*, 36(8), 1194–1207. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800018>
- Meng, X. G., Guo, W. L., Luo, M., & Sun, P. (2014). Synthesis of Ni(II)-imprinted Mesoporous Silica Adsorbents by Surface Imprinting Technology for Removal of Ni (II) from Aqueous Solution. *Advanced Materials Research*, 997, 146–149. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.997.146>
- Mirabi, A., Shokuhi Rad, A., & Nourani, S. (2015). Application of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for preconcentration and determination of nickel ions in food and environmental water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 74, 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.06.007>
- Pakade, V. E., Monageng, S. M., & Tavengwa, N. T. (2016). Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solutions Using Ion Imprinted Polymer Prepared from Dual Vinyl Monomers. *Asian Journal of Scientific Research*, 9(4), 131–142. <https://doi.org/10.3923/ajsr.2016.131.142>
- Pereira, J. L., Godoy, N. V., Ribeiro, E. S., & Segatelli, M. G. (2015). Synthesis and structural characterization of hybrid polymeric networks-derived-SiC_xO_y in the presence and absence of cobalt acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.015>
- Pizan-Aquino, C., Wong, A., Avilés-Félix, L., Khan, S., Picasso, G., & Sotomayor, M. D. P. T. (2020). Evaluation of the performance of selective M-MIP to tetracycline using electrochemical and HPLC-UV method. *Materials Chemistry and Physics*, 245, Article 122777. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122777>
- Pupin, R. R., Foguel, M. V., Gonçalves, L. M., del Sotomayor, M., & P. t. (2020). Magnetic molecularly imprinted polymers obtained by photopolymerization for selective recognition of penicillin G. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(13), 48496. <https://doi.org/10.1002/app.48496>
- Rajabi, M., Abolhosseini, M., Hosseini-Bandegharai, A., Hemmati, M., & Ghassab, N. (2020). Magnetic dispersive micro-solid phase extraction merged with micro-sampling flame atomic absorption spectrometry using (Zn-Al LDH)-(PTh/DBSNa)-Fe₃O₄ nanosorbent for effective trace determination of nickel(II) and cadmium(II) in food samples. *Microchemical Journal*, 159, Article 105450. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105450>
- Santos, A. C. F., de Araújo, O. R. P., Moura, F. A., Khan, S., Tanaka, A. A., Santana, A. E. G., Pividori, M. I., Taboada-Sotomayor, M. del P., & Goulart, M. O. F. (2021). Development of magnetic nanoparticles modified with new molecularly imprinted polymer (MIPs) for selective analysis of glutathione. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 344, 130171. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130171>
- Soylak, M., Sevicin, A. O., & Uzman, F. (2022). Preconcentration of Nickel by Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE) as the 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino-Phenol (PADAP) Chelate upon Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). *Analytical Letters*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2046770>
- Soylak, M., Ungur, I., & Ozalp, O. (2023). Magnetic solid-phase extraction of nickel(II) as the 2-(5-bromo-2-pyridilazo)-5-(diethylamino)phenol chelate on magnetite@ methacrylic ester copolymer prior to high-resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometric detection. *Instrumentation Science & Technology*, 51(4), 447–464. <https://doi.org/10.1080/10739149.2022.2156535>
- Suquila, F. A. C., & Tarley, C. R. T. (2019). Performance of restricted access copper-imprinted poly(allylthiourea) in an on-line preconcentration and sample clean-up FIA-FAAS system for copper determination in milk samples. *Talanta*, 202, 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.023>
- Tarley, C. R. T., Diniz, K. M., Cajamarca Suquila, F. A., & Segatelli, M. G. (2017). Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent. *RSC Advances*, 7(31), 19296–19304. <https://doi.org/10.1039/C7RA01220A>
- Tuzen, M., Elik, A., Hazer, B., Şimşek, S., & Altunay, N. (2020). Poly(styrene)-co-2-vinylpyridine copolymer as a novel solid-phase adsorbent for determination of manganese and zinc in foods and vegetables by FAAS. *Food Chemistry*, 333, Article 127504. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127504>
- Yılmaz, S., Ullah, N., Citak, D., Hazer, B., & Tuzen, M. (2023). Vortex-assisted dispersive solid-phase microextraction of cadmium and copper on magnetic polystyrene-b- poly dimethyl siloxane hydrophobic block copolymer for their atomic absorption spectrometric determination in water, soft drink and food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 123, Article 105487. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105487>
- Zhang, W., Deng, X., Ye, S., Xia, Y., Li, L., Li, W., & He, H. (2022). Selective removal and recovery of Ni(ii) using a sulfonic acid-based magnetic rattle-type ion-imprinted polymer: Adsorption performance and mechanisms. *RSC Advances*, 12(53), 34571–34583. <https://doi.org/10.1039/D2RA06918K>
- Zhou, G., Wu, S., Zhou, R., Wang, C., Song, Z., Miller, R. H. B., Hao, T., & Yang, R. (2021). Synthesis of ion imprinted magnetic nanocomposites and application for novel selective recycling of Ni(II). *Journal of Cleaner Production*, 314, Article 127999. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127999>
- Zhou, Z., Liu, X., Zhang, M., Jiao, J., Zhang, H., Du, J., Zhang, B., & Ren, Z. (2020). Preparation of highly efficient ion-imprinted polymers with Fe₃O₄ nanoparticles as carrier for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Science of The Total Environment*, 699, Article 134334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134334>